Over de ontledingsproducten van aloë door salpeterzuur

1 Meulen, Bouwe van der. Over de ontledingsproducten van aloë door salpeterzuur. *Akad. proefschr.* Gron., 1872.
A. qu. 192

2 Berg, J. P. van den. Over sarcoma testiculi. *Akad. proefschr.* Utr., 1872.
A. qu. 192

3 Embden, F. C. E. van. Over een oxydatieprodukt van Allantoïne. *Akad. proefschr.* Utr., 1872. A. qu. 192

4 Doorn, J. van. Iets over de beperkte handligting volgens het Nederl. regt. *Akad. proefschr.* Utr., 1872. A. qu. 192

5 Arntzenius, A. K. W. Over de sluiting van bloedvaten in wondvlakten. *Akad. proefschr.* Amst., 1872. A. qu. 192

6 Groenewegen, J. Pontius Pilatus. *Akad. proefschr.* Amst., 1872.
A. qu. 192, F. oct. 1389

7 Götte, W. K. M. Eene bijdrage tot de pathogenie der endoarteritis chronica. *Acad. proefschr.* Utr., 1872. A. qu. 192

8 Vos, Aart. Het ontstaan van tuberkels in de lever en het darmslijmvlies, naar aanleiding van een ziektegeval van: acute miliairtuberculose. *Akad. proefschr.* Utr., 1872. A. qu. 192

9 Boetzelaer, W. C. van. Historisch-staatsregtelijke proeve over het veto des Konings. (Grondw. Art. 69, 114). *Akad. proefschr.* Utr., 1872.
A. qu. 192

1872-73
Rector Halbertsma
II

OVER DE ONTLEDINGSPRODUCTEN

VAN

ALOË DOOR SALPETERZUUR.

OVER DE ONTLEDINGSPRODUCTEN

VAN

ALOË DOOR SALPETERZUUR.

ACADEMISCH PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN

DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE,

AAN DE

HOOGESCHOOL TE UTRECHT,

NA MACHTIGING VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS

Dr. T. HALBERTSMA,

GEWOON HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER GENEESKUNDE.

MET TOESTEMMING VAN DEN ACADEMISCHEN SENAAT,

EN

VOLGENS BESLUIT VAN DE WIS- EN NATUURKUNDIGE FACULTEIT,

TE VERDEDIGEN

Op Woensdag *den* 19 Juni 1872, *des* namiddags *te* 2 *ure*,

DOOR

BOUWE VAN DER MEULEN,

GEBOREN TE FRANEKER.

GRONINGEN,
VAN BOLHUIS HOITSEMA.
1872.

SNELPERSDRUK VAN J. L. SCHIERBEEK.

AAN MIJN MOEDER

EN AAN DE

NAGEDACHTENIS VAN MIJN VADER.

Het is mij een aangename plicht bij het verlaten der Academie mijn dank te betuigen aan U Hoogleeraren der Wis- en Natuurkundige faculteit, voor uw hooggewaardeerd onderwijs en voor al hetgeen Gij voor mij geweest zijt.

Ook U, hooggeachte G. J. MULDER, *breng ik mijn hartelijken dank voor de wenken zóó welwillend mij gegeven bij de keuze van een onderwerp.*

Maar in het bijzonder U, waarde Promotor, Hooggeleerde F. MULDER, *ben ik oprechte erkentelijkheid verschuldigd voor den kostbaren tijd, dien Gij mij gegeven en den vriendelijken raad, waarmede Gij mij gesteund hebt bij de vervaardiging van dit proefschrift. Zijt verzekerd, dat Uw leiding steeds bij mij in dankbare herinnering zal blijven.*

Gaarne nog maak ik van deze gelegenheid gebruik, om mijn zeer geachte vriend, G. HAIMA VAN DER WAL, *te verzekeren, dat ik de aangename en nuttige uren, onder zijn eerste leiding doorgebracht, zal blijven waardeeren.*

INHOUD.

HOOFDSTUK I. pag.

Inleiding . . . . . 1.

HOOFDSTUK II.

Eigen onderzoek.

1. Aloëresinas plumbi.
   - *a.* Bereiding . . . . . 6.
   - *b.* Verhouding tot H^2S. . . . . 8.
2. Aloëtinezuur.
   - *a.* Bereiding . . . . . 10.
   - *b.* Verhouding tot alcoholische kalioplossing . . 14.
   - *c.* „ „ reductiemiddelen . . . . . 16.
   - *d.* „ „ PCl^5 . . . . . 18.
3. Chrysamminezuur.
   - *a.* Bereiding, (Handels-Chrysamminezuur.) . . . 21.
   - *b.* Chrysamminas potassae . . . . . 28.
   - *c.* Verhouding van Chrysamminezuur tot NH^3. . 31.
   - *d.* „ „ „ „ KHO . 37.
   - *e.* „ „ „ „ reductie-middelen. 40.
   - *f.* „ „ „ „ PCl^5. . 48.
4. Picrinezuur.
   - *a.* Picrinas potassae . . . . . 52.

HOOFDSTUK III.

Over de Constitutie der ontledingsproducten . . . 55.

OVER DE ONTLEDINGSPRODUKTEN VAN ALOË DOOR SALPETERZUUR.

HOOFDSTUK I.

INLEIDING.

Aan de studie van deze producten hebben verscheiden Scheikundigen hun krachten gewijd.

De eerste aanteekeningen over dit onderwerp vinden wij van SCHEELE en BRACONNOT *), welke laatste door 1 deel Aloë met 8 dln. geconc. HNO^3 te behandelen, na een levendige reactie onder het vrijkomen van prikkelende dampen, bij bekoeling een geelvlokkige stof zag ontstaan, waarvan de hoeveelheid toenam bij het uitstorten in water. BRACONNOT noemde deze stof Aloëtinezuur. Na hem heeft CHEVREUL †) de verhouding van Aloë tegenover HNO^3 nader bestudeerd; deze scheikundige zonderde op dezelfde wijze het Aloëtinezuur af en gaf daarvan nader de eigenschappen aan. Op grond van de detoneerende eigenschap van het vrije zuur en vooral

*) Ann. de Chemie LXVIII. 28.
†) Ann. de Chem. LXXIII. 46.

van zijn verbindingen met bases, beschouwt CHEVREUL het Aloëtinezuur als een verbinding van Salpeterzuur met een stof, die bij inwerking op Aloë ontstaat, en wel als een verbinding van Salpeterzuur met een kleurend Aloëprincipe.

In een onderzoek over de verhouding van Indigo, Zijde en Aloë tegenover HNO^3, komt LIEBIG *) op het Aloëtinezuur terug en noemt het kunstmatige Aloë-Bitterstof.

Aan het einde van zijn stuk geeft LIEBIG als zijn meening te kennen, dat deze stof uitnemend geschikt is, om zijde zuiver rood te kleuren. Wij vinden hier alzoo de eerste aanwijzing tot een technische toepassing.

In een later onderzoek van BOUTIN †) over het Aloëtinezuur van BRACONNOT of de Aloë-Bitterstof van LIEBIG, bewijst deze, dat de opvatting van laatstgenoemde, volgens welken Aloëtinezuur een verbinding van koolstikstofzuur met een harsachtig lichaam zou zijn, verre van juist is. Ook de bewering van LIEBIG, als zou uit het potassazout door alcohol salpeter vrij worden, is door BOUTIN terecht bestreden. Mocht door LIEBIG werkelijk KNO^3 uit de verbinding afgescheiden zijn, dan is niets waarschijnlijker, dan dat hij de verbinding nooit voldoende uitgewasschen en van HNO^3 bevrijd heeft. Bij een herhaalde behandeling van Aloë met HNO^3 verkreeg BOUTIN de volgende ontledingsproducten:

1e. Een harsachtig lichaam met zure eigenschappen, door hem Polychromaatzuur genoemd naar zijn in verschillende nuances kleurend vermogen;

2e. Zuringzuur;

3e. Koolstikstofzuur, het Picrinezuur van later;

---

*) POGGENDORFF, Annal. XIII. 208. (1828).

†) Compt. rend. tom. X, pag. 452 (1840).

4e. Een eigenaardige vluchtige verbinding, het Cyanile van BOUTIN.

Een meer nauwkeurig en uitvoerig onderzoek werd door SCHUNCK in het werk gesteld. Had BOUTIN aangetoond dat het Polychromaatzuur na een volkomen zuivering van HNO^3 en koolstikstofzuur van LIEBIG nog alle eigenschappen van een waar zuur in zich vereenigde, en dat het zich met bases tot deels oplosbare en kristalliseerbare, deels onoplosbare zouten verbond, SCHUNCK *) was het, die bewees, dat men tot nog toe gewerkt had met een onzuiver zuur, waarmede 2 of 3 zuren gemengd waren, die, of bij den aanvang, of bij het einde der inwerking van het HNO^3, ontstonden. De zuren, die bij de ontleding van Aloë door HNO^3 vrij komen, noemde hij:

Aloëresinezuur, Aloëtinezuur, Chrysamminezuur en Chrysolepinezuur (het Nitro-picrinezuur of Picrinezuur van later).

De duur der inwerking van het HNO^3 bepaalt geheel de hoeveelheid dezer ontledingsproducten. Bij een korte inwerking heeft men de beide laatsten slechts in geringe hoeveelheid te wachten, bij een lang voortgezette oxydatie krijgt men deze hoofdzakelijk, verontreinigd met sporen van de twee eerstgenoemde zuren.

Men regelt dus den duur der inwerking naar het zuur, dat men verlangt. Toch is een zuivering noodzakelijk.

SCHUNCK baseerde zich daartoe op het verschil in oplosbaarheid van de zouten der overeenkomstige zuren.

Het Chrysamminezuur kan gemakkelijk verwijderd worden door omzetting in het Kaliumzout, dat als zeer moeielijk oplosbaar in water terugblijft, terwijl de zouten der overige

---

*) Ann. de Chem. u. Pharm. XXXIX, 1.

zuren in de moederloog terug te vinden zijn. Bij gefractioneerde kristallisatie van het filtraat zondert zich het chrysolepinezure zout af, terwijl Aloëtinezuur van het Aloëresinezuur, volgens SCHUNCK, kan worden gezuiverd, door aan de oplossing van hun kaliumzouten $BaCl^2$ toetevoegen, waarbij Aloëresinezure baryt als een onoplosbaar bruinrood poeder neerslaat, en Aloëtinezure baryt in oplossing blijft.

Dat de scheiding van deze beide laatste zuren langs dien weg niet tot juiste resultaten kan leiden, hebben de latere proeven van den Hoogleeraar MULDER bewezen, die, hoewel den arbeid van SCHUNCK hoog waardeerende, en de nauwkeurigheid van zijn onderzoek erkennende, in zijn onderzoek *) over de ontledingsproducten van Aloë door HNO^3, naast menig punt van overeenkomst, in enkele punten van hem moest verschillen.

Daar tot een bepaling van de constitutie dezer verbindingen de kennis van haar juiste samenstelling een eerste vereischte is, meende ik vooral die punten in mijn onderzoek te moeten opnemen, waarover verschil van gevoelen bestaat, of liever, waarin de proeven van beide geleerden tot verschillende resultaten hebben geleid.

Dat ik mij tot dat gedeelte niet alleen bepaald heb, maar ook punten in mijn onderzoek heb opgenomen, die als uitgemaakt beschouwd konden worden, strekke ten bewijze, dat ik het onderzoek meer tot eigen oefening ondernomen heb, dan wel met het doel om nieuwe feiten aan het licht te brengen.

Daarbij vooral heb ik mij bediend van bovengenoemden arbeid van den hoogleeraar MULDER, die mij in zijn werk tot gids is geweest.

---

*) Scheikundige onderzoekingen, deel IV, pag. 476, en V, pag. 173.

HOOFDSTUK II.

EIGEN ONDERZOEK.

1. ALOËRESINAS PLUMBI.

Bij een vergelijking der resultaten van onderzoek, door SCHUNCK en MULDER verkregen, valt dadelijk in het oog het verschil in uitkomst betrekkelijk het Aloëresinezuur.

Terwijl SCHUNCK n.l. deze verbinding in zijn eerste onderzoek *) opvat als het eerste ontledingsproduct van Aloë door HNO^3, komt hij in zijn latere proeven †) over datzelfde onderwerp daarvan terug, en meent in Aloëresinezuur een ontledingsproduct van chrysamminezuur door KHO te zien. De hoogleeraar MULDER echter blijft het als een eerste ontledingsproduct van Aloë beschouwen, welks samenstelling hij afleidt uit de analysen van het basische loodzout en vaststelt $= C^{14}H^8N^2O^{13}$.

Ik laat hier mijn proeven volgen, en de uitkomsten spreken.

*) Ann. der Chem. u. Pharm. XXXIX, 1.
†) Ann. der Chem. u. Pharm. LXV, 235.

a. *Bereiding.*

Volgens het voorschrift van MULDER ter bereiding van Aloëresinezuur en Aloëtinezuur, werd 1 deel Aloë met 8 dln. HNO^3 van 1.385 spec. gew. overgoten.

Bij de gewone temp. lost reeds een goed deel in het zuur op, dat daardoor roodbruin wordt gekleurd; de inwerking begint reeds op een matig warme plaats of in het zonlicht, terwijl deze bij een zachte verwarming weldra zoo hevig wordt, dat onder een ontwikkeling van roodbruine dampwolken, de vloeistof aan de kolf dreigt te ontsnappen, indien deze niet ruim genoeg is genomen. Zoodra de meest onstuimige reactie voorbij en de vloeistof tot rust is gekomen, verdampt men zoolang, totdat zich een gele stof afscheidt. De hoeveelheid daarvan neemt toe, wanneer de bekoelde vloeistof in water wordt uitgestort, waarin de bij bekoeling afgescheiden kristallen van oxalzuur oplossen.

Het gele neerslag bestaat voornamelijk uit Aloëtinezuur, dat tot nader onderzoek wordt weggezet.

Aan het filtraat, waarin het Aloëresinezuur, volgens MULDER, bevat moet zijn, wordt $CaCO^3$ in overvloed toegevoegd. Er ontstaat een bruin volumineus neerslag, dat uit Oxal. calc. en Aloët. calc. bestaan kan, en niet nader onderzocht is. Het roodbruin gekleurde filtraat van Nitras calc. en Aloëresinas calc. wordt in de koude met Acetas plumb. verzadigd, waardoor een grijsbruin vlokkig neerslag ontstond, dat afgefiltreerd en lang met H^2O werd uitgewasschen.

Zoo het voorschrift van bereiding nauwkeurig gevolgd is, moet deze verbinding, volgens MULDER, beantwoorden aan de samenstelling:

$$(C^{11}\ H^{6}\ N^{2}\ O^{12})^{2}.\ 5\ PbO.$$

Ik laat hier de uitkomsten mijner analysen volgen van de loodverbinding gedroogd bij een temp. van 120°:

I.	0,3618	grm.	gaven	0,2373 CO^2	en 0,0385 H^2O
II.	0,4530	„	„	0,2941 „	„ 0,044 „
III.	1,0834	„	„	31 C.CN bij 9° C	en 764^{mm} B.
IV.	0,8475	„	„	22 „	„ 9° C en 760^{mm} B.
V.	0,513	„	„	0,418 $PbSO^4$	
VI.	0,7335	„	„	0,5964 „	

Brengen wij deze uitkomsten tot 100 dln. van de stof terug, dan vinden wij:

	I	II	III	IV	V	VI
C	17.8	17.6	—	—	—	—
H	1.1	1.0	—	—	—	—
N	—	—	3.4	3.2	—	—
PbO.	—	—	—	—	60,0	58,4

De form. $(C^{14} H^6 N^2 O^{12})^2 . 5 PbO$

eischt:	C	—	17.6
	H	—	0.64
	N	—	2.9
	PbO	—	58.8
	O	—	20.26.

Deze analysen stemmen geheel overeen met die, welke den Hoogl. MULDER tot bovengenoemde formule gevoerd hebben.

Ook in eigenschappen komt zij overeen met de verbinding, die door MULDER onderzocht is. Door haar lang met water te koken wordt zij gescheiden in een oplosbaar en onoplosbaar loodzout. Filtreert men de oplossing, dan vormt zich bij uitdampen een bruin goudkleurig vliesje aan de oppervlakte en bij uitdampen tot droogwordens toe, houdt men een bladerig kristallijne stof terug, die door mij niet nader geanalyseerd is, maar wellicht beantwoordt aan de

form. $C^{14} H^6 N^2 O^{12} . 2PbO$,

terwijl het onoplosbare deel dan de form. $C^{14}H^{6}N^{2}O^{12}.3PbO$ moet hebben. Uit de analysen van dit 3 basisch loodzout bepaalt de Hoogl. MULDER voor Aloëresinezuur de form. $C^{14}H^{6}N^{2}O^{13}$.

b. *Verhouding tot H^2S.*

Volgens MULDER kan uit het loodzout door H^2S het zuur afgescheiden worden als een bruine amorphe massa. Dit is mij, gelijk uit het volgende blijken zal, nooit geheel mogen gelukken.

Toen ik aan het loodzout een ruime hoeveelheid H^2O toevoegde, en onder zachte verwarming in een waterbad een geregelden stroom van H^2S doorvoerde, kleurde zich de inhoud donkerder. Na het afbreken van den stroom had zich na eenige rust een zwartgrijs neerslag afgezet, terwijl de bovenstaande vloeistof helder bruinrood van kleur was. Deze kon zonder eenige troebeling afgefiltreerd worden, en het filtraat liet bij uitdampen op een waterbad tot droogwordens toe, een bruingele amorphe stof achter, die bij het staan aan de lucht samenpakte, soms min of meer vervloeide.

Bij 120° gedroogd, werd zij aan de analysen onderworpen. Deze voerden mij tot de volgende getallen.

I.	0,3565 grm.	gaven	0,2941 CO^2	en	0,0381 H^2O
II.	0,4255 „	„	0,3682 „	en	0,0532 „
III.	0.3457 „	„	0.2143 $PbSO^4$		
IV.	0,7384 „	„	0,4521 „		

Het C, H en PbO gehalte op 100 grm. van de stof blijkt dus te zijn:

	I	II	III	IV
C	22,5	23,5	—	—
H	1.1	1.3	—	—
N	—	—	—	—
PbO	—	—	45,6	45,0

de form. $(C^{14} H^{6} N^{2} O^{12})^{2}. 3 PbO$

eischt	C	—	23.0
	H	—	0.82
	PbO	—	45.8.

Bij doorvoering van H^2S in de waterige oplossing van dit nog basische loodzout ontstond nog een gering praecipitaat, en het filtraat gaf mij bij uitdamping tot droogwordens toe een stof van meer oranjebruine kleur, en van geringer gehalte aan PbO.

0,7247 grm. gaven 0,4145 $PbSO^4$ = 42 % PbO
0,5320 „ „ 0,2988 „ = 41,3 % PbO.

Deze vermindering in PbO gehalte bij doorvoering van H^2S in het filtraat van het reeds met H^2S behandelde loodzout, bracht mij tot een gefractioneerde doorvoering van H^2S, waarbij telkens de oplossing afgefiltreerd van het ontstane neerslag en telkens weer aan een nieuwen stroom H^2S werd onderworpen.

Langs dien weg verkreeg ik na een zeer lange en herhaalde behandeling met H^2S een bleekgele oplossing, die volkomen helder afgefiltreerd kon worden, zich bij uitdampen op een waterbad meer en meer bruin kleurde, en eindelijk een donkerbruine amorphe stof achterliet, die nog een gering gehalte aan PbO bevatte, en reeds in C en H gehalte het Aloëresinezuur nabij kwam. Geheel vrij van PbO kon ik het zuur niet verkrijgen. De hoeveelheid stof was namelijk te gering om een genoegzaam en beslissend aantal analysen uit te voeren.

Toch meen ik uit de samenstelling van het loodzout met MULDER de form. van Aloëresinezuur = $C^{14}H^{6}N^{2}O^{12}H^{2}O$ of $C^{14}H^{6}N^{2}O^{11}\left\{\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right.$ te kunnen vaststellen en te mogen besluiten, dat dit het eerste ontledingsproduct van Aloë door HNO^{3} is.

Het Aloëresinezuur is bruinrood gekleurd, gemakkelijk oplosbaar in water en alcohol met bruinroode kleur, en wordt door koken met HNO^{3} in Aloëtinezuur omgezet. De alkali- en aardalkali-zouten zijn eveneens gemakkelijk in $H^{2}O$ oplosbaar, amorph en bruin gekleurd.

Door $H^{2}S$ schijnt Aloëresinezuur gereduceerd te worden, waarop bij uitdampen van de oplossing in $H^{2}O$ een oxydatie volgt.

2. ALOËTINEZUUR.

a. *Bereiding.*

Tot een bereiding en nader onderzoek van Aloëtinezuur werd de gele stof, die op het filtrum teruggebleven was bij de bereiding van het Aloëresinezuur (zie pag. 6), goed uitgewasschen met water, totdat dit donker wijnrood doorliep en het filtrum wijnrood kleurde. Daarna werd zij in kokenden alcohol opgelost. Bij bekoeling van het filtraat had zich een geel aanslag tegen de wanden van het glas afgezet, en na de eerste verdamping een stof van goudgele kleur, die als Chrysamminezuur werd afgezonderd.

Na een tweede verdamping zonderde zich een ruime hoeveelheid van een kristallijn bladerige stof af, die afgefiltreerd en gedroogd, zacht op het gevoel en van oranjebruine kleur was. Een verdamping van het filtraat gaf mij een stof van dezelfde eigenschappen.

De donker roodbruine moederloog liet bij uitdampen tot droogwordens toe een zwartbruine stof achter, die, in alcohol zeer gemakkelijk oplosbaar, de overige eigenschappen van Aloëresinezuur vertoonde, maar verontreinigd door Aloëtinezuur, waarvan zij zeer moeielijk gezuiverd kon worden. Hetgeen zich bij een 2e en 3e verdamping onder oranjebruine kleur had afgezet, werd op nieuw in alcohol opgelost en bij verdamping der oplossing onder den zelfden vorm en kleur afgescheiden.

Deze verbinding moet volgens MULDER Aloëtinezuur zijn van de form. $C^{14}H^{6}N^{4}O^{11}$.

De analysen van de stof bij 115° gedroogd, gaven mij de volgende uitkomsten:

I	0.2260 grm.	gaven	0.3376	CO^2	en 0.0350	H^2O.
II	0.354 „	„	0.536	„	„ 0.045	„
III	0.3245 „	„	36.5	C. C. N bij 10° C	en 758^{mm}.	
IV	0.2837 „	„	33.2	C. C. N „ 11° C	en 755 „	

tot 100 dln. teruggebracht wordt zulks

	I	II	III	IV
C	40.7	41.3	—	—
H	1.73	1.4	—	—
N	—	—	13.5	13.9

de form. $C^{14}H^{6}N^{4}O^{11}$

eischt:	C —	41.4
	H —	1.5
	N —	13.8
	O —	43.3

Het N. gehalte verschilt volgens deze analysen te veel van 12.1 % N., dat, volgens SCHUNCK voor Aloëtinezuur = $C^{16}H^{8}N^{4}O^{13}$, vereischt wordt.

Mijn analysen stemmen geheel overeen met die van MULDER.

Bij de bereiding van het Aloëtinezuur naar de methode van MULDER, die hier boven gevolgd is, krijgt men altijd een ruime hoeveelheid Chrysamminezuur en in dezelfde verhouding minder Aloëtinezuur. Daar nu volgens SCHUNCK en MULDER laatstgenoemd zuur tot Chrysamminezuur wordt omgezet bij langere inwerking van HNO^3, meende ik het ontstaan van Chrysamminezuur voor een goed deel te kunnen tegengaan door gebruik te maken van minder geconc. HNO^3. 1 deel Aloë werd daartoe behandeld met 8 deelen HNO^3 van 1.230 Spec. gew..

De reactie begon bij hooger temper. en was niet zoo onstuimig. Bij ongeveer 85° verdampt, totdat zich bij bekoeling een geel poeder had afgezet, werd H^2O aan de vloeistof toegevoegd, het neerslag afgefiltreerd, uitgewasschen en in kokenden alcohol opgelost. Bijna alles loste op, slechts een gering gedeelte bleef terug, dat gedroogd, zuiver goudgeel van kleur was, en de verontreinigingen der handels-aloë bevatte.

Bij uitdamping van de alcoholische oplossing had zich tegelijk met het oranjekleurig Aloëtinezuur een kleverige, gemakkelijk samenballende stof van harsachtigen aard op den bodem afgezet. Door spoeling met de afgegoten alcoh. oplossing kon het zuur gemakkelijk van de harsachtige stof gescheiden worden, maar de hoeveelheid van het Aloëtinezuur was veeleer geringer, dan bij het gebruik van meer geconc. HNO^3 en minder zuiver van kleur.

Een minder geconc. HNO^3 tast dus de Aloë langzaam en onvolkomen aan.

In volkomen zuiveren toestand is het Aloëtinezuur bladerig kristallijn, geelbruin of oranjegeel gekleurd, gemakkelijk oplosbaar in alcohol. Hoewel weinig oplosbaar in koud water, kleurt het dit helder rood. Soms verkrijgt men het zuur als

een amorph oranjerood poeder, dat zacht op het gevoel is, en na eenigen tijd een vaal roode kleur aanneemt.

Volgens MULDER verhoudt zich het Aloëtinezuur zeer eigenaardig tegenover NH^3. Wordt dit gas bij gewone temp. of bij 100° over het zuur gevoerd, dan ontploft het en laat een zwarte koolachtige massa terug. Eerst bij een vermenging van NH^3 met lucht heeft er een geregelde reactie plaats onder opname van NH^3 en verlies van H^2O, terwijl de oranjegele kleur tot donker violet overgaat.

De analysen van de bij 100° gedroogde stof beantwoorden aan de samenstelling $C^{14}H^{10}N^6O^{10}$, zoodat de reactie, die plaats heeft, uitgedrukt moet worden door de vergelijking: $C^{14}H^6N^4O^{11} - H^2O + 2\,NH^3 = C^{14}H^{10}N^6O^{10}$.

MULDER heeft deze verbinding Aloëtin-amide genoemd, en zegt, dat zij reeds ontstaat bij de minste aanraking van Aloëtinezuur met Ammon. liquida.

Een overeenkomstige reactie neemt men waar, wanneer Chrysamminezuur aan de inwerking van NH^3 wordt blootgesteld, waarop wij bij dit zuur terugkomen.

Het Aloëtin-amide wordt door NHO^3 en door HCl omgezet in Aloëtinezuur, waarbij ammon. nitraat of chloorammonium vrij komt. Eigenaardig is het, dat daarbij het oorspronkelijke zuur met groene kleur vrij komt.

Daar het Aloëtinezuur zich gedraagt als een tweebasisch zuur, kan de formule voorgesteld worden door

$$C^{14}H^4N^4O^9 \begin{cases} HO \\ HO \end{cases}, \text{ en die van}$$

$$\text{Aloëtinamide wordt dan} = C^{14}H^4N^4O^9 \begin{cases} NH^2 \\ NH^4O. \end{cases}$$

Naar deze formule zou de verbinding Aloëtin-amidammoniumoxyde moeten heeten.

Door KHO in matig geconc. oplossing toe te voegen aan een oplossing van het amide, wordt Aloëtinas potassae

gevormd. Geconc. KHO doet daaruit een ontledings-product ontstaan, althans de vloeistof kleurt zich donkerbruin. Hierbij wordt waarschijnlijk eerst Aloëtinezuur gevormd, waarop dan KHO ontledend inwerkt.

Dit gaf mij aanleiding, om de verhouding van Aloëtinezuur tegenover KHO nader na te gaan.

b. *Verhouding tot alcoholische KHO oplossing.*

Aan een alcoholische oplossing van Aloëtinezuur werd KHO toegevoegd, totdat deze bij gewone temper. daarmede verzadigd was. In een retort met aangelegden ontvanger werd de oplossing gedurende eenigen tijd op een waterbad verwarmd, onder gedurige toevoeging van het gedestilleerde.

Na bekoeling had zich een groenzwarte stof afgezet uit een licht paarsroode vloeistof. Deze werd afgefiltreerd en met warmen alcohol, waarin zij zeer weinig oplosbaar was, uitgewasschen, daarna op het filtrum in H^2O opgelost en aan oplossing en filtraat Azijnzuur toegevoegd tot een zwak zure reactie.

Acetas plumbi praecipiteerde uit de bruingroene oplossing een grijszwarte stof, die, uitgewasschen met H^2O en gedroogd, zwartgrijs, glanzend en kristallijn korrelig bleek te zijn.

De uitkomsten van de analysen der stof, bij 120° gedroogd, waren:

I. 0,4680 grm. gaven 0,4368 CO^2 en 0,0463 H^2O
II. 0,6435 „ „ 0,6029 „ en 0,0648 „
III. 0,6137 grm. gaven 34 C.C.N bij 13° C en 768^{mm}
IV. 0,9035 „ „ 0,4923 $PbSO^4$
V. 1,043 „ „ 0,5780 „

Analyse III was van de stof eener 2e bereiding.

Op 100 grm. berekend voeren deze uitkomsten tot:

	I	II	III	IV	V
C	25,4	25,5	—	—	—
H	1.1	1.1	—	—	—
N	—	—	6.6	—	—
PbO	—	—	—	40,0	40,7

Deze analysen beantwoorden aan de

form. $C^{12}H^3N^3O^7.PbO + 2H^2O$, welke

eischt: C — 25.7

H — 1.25

N — 7.5

PbO — 39.8

O — 25.75.

Bij een tweede bereiding, onder dezelfde omstandigheden, verkreeg ik de verbinding van denzelfden glanzigen kristallijn korreligen vorm. Analyse III was van deze bereiding. Zij stemde geheel overeen met die van een vorige bereiding.

Om de 2 mol. H^2O uit de loodverbinding te verdrijven, werd het loodzout in een drogen luchtstroom van 180° gedroogd. Een loodbepaling gaf mij nu een hooger PbO gehalte:

1.275 grm. gaven 0,753 $PbSO^4$,

hetgeen overeenkomt met 43.4 % PbO;

het watervrije loodzout eischt 42.5 %.

Het mocht mij niet gelukken door H^2S het zuur uit de loodverbinding vrij te maken; niet de minste verandering nam ik waar, toen het loodzout in H^2O fijn verdeeld, aan een stroom H^2S werd onderworpen.

Toch meen ik uit de samenstelling van het neutrale loodzout tot de formule van het overeenkomstige zuur te mogen besluiten en haar $= C^{12}H^3N^3O^6 \left\{ \begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix} \right.$ te mogen stellen.

Verdubbelen wij deze form. dan wordt zij $C^{24}H^{10}N^6O^{16}$.

Is dit het Chrysatrinezuur van MULDER, dat volgens den Hoogleeraar ontstaat, wanneer KHO op Aloëtine- of Chrysamminezuur inwerkt, wat voor Chrysamminezuur nader uitgemaakt moet worden, dan verschilt bovengenoemde samenstelling van die, waartoe MULDER door zijn analysen gevoerd wordt, van $C^{24}H^{16}N^{6}O^{17}$ door —6 H en —1 O.

Ik stel mij de ontleding van Aloëtinezuur door KHO voor door de vergelijking:

$$C^{14}H^{4}N^{4}O^{9}\left\{\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right. + 4\,KHO = C^{12}H^{3}N^{3}O^{6}\left\{\begin{matrix}KO\\KO\end{matrix}\right.$$
$$+ KNO^{3} + C^{2}H^{3}O.\,KO + 2\,H^{2}O.$$

c. *Verhouding tot reductiemiddelen.*

Wordt Aloëtinezuur met $SnCl^{2}$ en $H^{2}O$ behandeld, dan gaat de oranjegele kleur in een violette over, en de stof wordt onoplosbaar in $H^{2}O$. Deze zelfde reactie, zegt de Hoogl. MULDER, merkt men ook op bij Chrysamminezuur en is van bijzonder veel belang bij het verven der weefsels door Chrysamminezuur met tinchloruur als bijtmiddel. De verbinding, die daarbij ontstaat, heeft volgens MULDER

de form. $C^{14}H^{8}N^{4}O^{11}.\,SnO^{2}$

en moet beschouwd worden, als het tinzout van Hydroaloëtinezuur.

Bij overgieten van de tinoxyd-verbinding met KHO, wordt echter NH^{3} ontwikkeld; daaruit mag men besluiten, dat in $C^{14}H^{8}N^{4}O^{11}$ voorkomt $N^{2}H^{4}$ en dat zij geen hydruur van Aloëtinezuur is. Ook kan zij niet als een amid van Aloëresinezuur — $H^{2}O = C^{14}H^{4}N^{2}O^{11}.\,N^{2}H^{4}$ beschouwd worden, en blijft haar constitutie zeer twijfelachtig.

Chrysamminezuur, met tinchloruur behandeld, voert tot dezelfde reactie, waarop wij later denken terug te komen.

Voor Aloëtinezuur nogtans kan zij, mijns inziens, niet beslissend zijn. Tegenover H^2S althans verhoudt het Aloëtinezuur zich tamelijk indifferent.

Toen over droog Aloëtinezuur bij een tot 120° langzaam klimmende temperat. H^2S gevoerd werd, dat door H^2SO^4 gedroogd was, veranderde de oranjegele kleur in een groenzwarte. De stof was in H^2O moeielijk oplosbaar, maar kleurde dit licht paarsrood, evenals het Aloëtinezuur. In alcohol was zij veel gemakkelijker oplosbaar met prachtig intensief paarsroode kleur. Door KHO ontwikkelde zich bij gewone temp. noch bij verwarming NH^3. Met HNO^3 gekookt ontstond Chrysamminezuur.

De analysen van de bij 120° gedroogde stof gaven mij geen beslissende resultaten.

I. 0.3625 grm. gaven 0.541 CO^2 en 0.0571 H^2O.
II. 0.2465 „ „ 0.3684 „ „ 0.0415 „

alzoo op 100 gevonden volgens

	I.	II.
C —	40.7	40.7
H —	1.75	1.85

getallen, die te weinig verschillen van die voor zuiver Aloëtinezuur (zie pag. 11), om hier van een reductie te kunnen spreken. Tot nagenoeg gelijke uitkomst kwam ik, toen Aloëtinezuur aan de inwerking van door H^2SO^4 gedroogd SO^2 werd onderworpen.

Noch bij gewone noch bij verhoogde temperat. zag ik eenige verandering; de eigenschappen waren gelijk gebleven.

Daarna werd de stof in H^2O verdeeld en bij matige verwarming SO^2 ingevoerd. Er ontstond een donkere paarsroode oplossing, terwijl een groot deel onopgelost op den bodem terugbleef. Afgefiltreerd, uitgewasschen en gedroogd, bleek het van bruingele kleur te zijn, en de eigenschappen deden

zoozeer denken aan het Aloëtinezuur van de analyse hier boven, dat ik de stof niet nader geanalyseerd heb. Heeft een inwerking plaats gehad, wat ik niet durf beslissen, dan heeft deze zonder twijfel in dien zin plaats gehad, dat er 1 of 2 atomen H in de verbinding zijn opgenomen, wat door de analysen in dit geval moeielijk was uit te maken. Van een reductie van O tot 2 H kan in elk geval geen sprake zijn, noch door tinchloruur, noch door H^2S of SO^2.

Het Aloëtinezuur, dat in samenstelling slechts door — O en + 2 H van Chrysamminezuur verschilt, wordt bij verhitting met HNO^3 gemakkelijk tot laatstgenoemd zuur geoxydeerd. Gemakkelijker geschiedt zulks nog door een mengsel van HNO^3 en H^2SO^4, waarbij echter een belangrijk deel van het gevormde Chrysamminezuur omgezet wordt tot Chrysolepinezuur (Picrinezuur).

d. *Verhouding tot PCl^5.*

Wordt Aloëtinezuur in weinig verdund HCl verdeeld en, onder zachte verwarming op een zandbad, $KClO^3$ in kleine hoeveelheden toegevoegd, dan wordt het eerst geoxydeerd tot Chrysamminezuur, dat op zijn beurt wordt omgezet in Picrinezuur en dit in Chloorpikrine.

Een Chloorderivaat van Aloëtinezuur ontstaat alzoo langs dezen weg niet. Beter gelukt zulks door het zuur met PCl^5 te verhitten.

In een retort met aangelegden ontvanger werd aan 4 gew. dln. Aloëtinezuur 5 gew. dln. PCl^5 toegevoegd. Onder een langzaam stijgen in temper. werd het retortje in een oliebad tot 100° verwarmd. Het zuur loste op met bruinroode kleur en de geheele massa werd vloeibaar onder regelmatig plaatsgrijpende reactie. Toen alles zich had opgelost,

werd de temper. tot 120° verhoogd, waarbij een licht rood gekleurde vloeistof overging, die in de lucht witte dampen verspreidde en hoofdzakelijk bestond uit HCl en PCl^3O, terwijl een wit aanslag van kleurlooze kristalletjes van PCl^5 in den hals van het retortje zich afzette. Na gedurende eenigen tijd tot op 120° verhit te hebben, bleef een bruinroode vloeistof terug, die bij bekoeling vast werd, en in het retortje door CS^2 werd opgelost.

Ofschoon niet gemakkelijk oplosbaar bij gewone temper., kon toch bij voorzichtige verwarming alles in veel CS^2 worden opgelost. Deze oplossing liet bij verdamping een bruinroode amorphe stof achter, die door weder oplossen, filtreeren en uitdampen gezuiverd werd. Bij 120° gedroogd, werd de stof aan een analyse met Chromas plumbi onderworpen.

De uitkomst laat ik volgen.

I	0.4301 grm.	gaven	0.5930 CO^2	en	0.0395 H^2O.
II	0.4523 „	„	0.6433 „	„	0.0473 „
III	0.2898 „	„	31 C.C.N bij 9° en 757 m m.		
IV	0.6145 „	„	0.3890 Ag. Cl.		
V	0.5773 „	„	0.3563 „		

Berekent men uit deze getallen het proc. gehalte van de samenstellende elementen der verbinding, dan vinden wij:

	I	II	III	IV	V
C —	37.5	37.9	—	—	—
H —	1.0	1.13	—	—	—
N —	—	—	12.9	—	—
Cl. —	—	—	—	15.6	15.3

De form. van het Bichlooraloëtinezuur =

$$C^{14}H^4N^4O^9 \begin{cases} Cl \\ Cl \end{cases}, \text{ eischt op 100 grm.}$$

C — 37.9

H — 0.90

N — 12.9
Cl. — 16.3
O — 32.0.

Het bichloorderivaat is dus hier ontstaan door een substitutie van 2 (H O) door 2 Cl. en de reactie kan uitgedrukt worden door de vergelijking:

$$C^{14}H^4N^4O^9 \begin{cases} HO \\ HO \end{cases} + 2\,PCl^5 = C^{14}H^4N^4O^9 \begin{cases} Cl \\ Cl \end{cases} + 2\,PCl^3O + 2\,HCl.$$

Aloëtinezuur. Bichlooraloëtinezuur.

Dat de Chloorverbinding niet gemakkelijk door CS^2 wordt opgelost, is reeds gezegd. Ook in alcohol is zij bij gewone temp. weinig oplosbaar, veel meer bij verwarming. H^2O laat bij gewone temperatuur de stof geheel onopgelost; wordt zij daarmee gedurende eenigen tijd gekookt, dan ontstaat weder het Aloëtinezuur, en de oplossing kleurt zich paarsrood.

Door KHO wordt de stof onder een intensief paarsroode kleur opgelost, en de oplossing kleurt zich bij verwarming bruingroen. Ik stel mij voor, dat eerst het Aloëtinezuur vrijgemaakt wordt, dat door KHO ontleed wordt, in den zin als op pag. 16 is aangegeven,

$$C^{14}H^4N^4O^9 \begin{cases} Cl \\ Cl \end{cases} + 2\,KHO = C^{14}H^4N^4O^9 \begin{cases} HO \\ HO \end{cases} + 2KCl.$$

De Chlooratomen in de verbinding gedragen zich dus, alsof zij aan CO gebonden waren. Nemen wij echter aan, dat in het zuur zelf al de N als NO^2 aanwezig is, dat in Aloëtinezuur alzoo $4\,NO^2$ voorkomt, evenals in Chrysamminezuur, waarmede het nauw verwant is, dan ontbreekt daartoe de noodige O. In een later hoofdstuk over de constitutie der verbindingen zal blijken, dat de substitutie der 2 chlooratomen door 2 Hydroxylen niet te verklaren is dan uit den

invloed, dien de Nitrogroepen daarop uitoefenen, en dat het Chloorderivaat van Aloëtinezuur zich gedraagt, als het Chloorderivaat der meeste Nitroverbindingen.

Uit al het voorgaande over Aloëtinezuur kunnen wij alzoo de volgende besluiten bevestigen en afleiden:

1e dat het Aloëtinezuur als het 2e oxydatie-product van Aloë door HNO^3 beschouwd kan worden, en daarbij ontstaat ten koste van het eerst gevormde Aloëresinezuur, hetwelk in dezelfde mate verdwijnt, waarin het Aloëtinezuur te voorschijn treedt;

2e dat Aloëtinezuur door verder voortgezette oxydatie wordt omgezet tot Chrysamminezuur;

3e dat het door reductie niet in dien zin gereduceerd kan worden, dat 1O wordt vervangen door 2H;

4e dat door HCl en $KClO^3$ eerst Chrysamminezuur ontstaat, hetwelk zelf omgezet wordt tot Chloorpicrine;

5e dat PCl^5 een bichloruur van Aloëtinezuur doet ontstaan.

3. CHRYSAMMINEZUUR.

a. *Bereiding.*

Ter bereiding van het Chrysamminezuur heb ik in hoofdzaak de methode van den Hoogl. MULDER gevolgd. *) De weg, die daartoe door STENHOUSE en MULLER †) gevolgd wordt, is mij gebleken omslachtiger en minder productief te zijn, zonder dat daarbij een zuiverder product verkregen wordt.

Aloë (1 gew.dl.) werd met HNO^3 (8 gew.dl.) in een

*) Scheik. Onderz. IVe deel pag. 461 en vervolg.
†) Chem. Soc. J (2) IV pag. 319.

ruime kolf samengebracht. Na de meest onstuimige reactie, tijdens welke de kolf van het vuur werd genomen, is een groot gedeelte van het zuur verdampt, waarbij een ruime hoeveelheid gele stof zich afscheidde, die nog hoofdzakelijk uit Aloëtinezuur bestond. Deze werd met het nog aanwezige HNO^3 overgebracht in een retort met aangelegden ontvanger, onder toevoeging van de helft der eerst genomen hoeveelheid HNO^3.

Na een drievoudige destillatie, waarbij telkens het gedestilleerde zuur aan het residu was toegevoegd, werd de stof in H^2O uitgestort, waardoor de hoeveelheid van het helder geelgekleurde fijn poedervormige Chrysamminezuur toenam. Het neerslag werd afgefiltreerd en met H^2O lang uitgewasschen, tot dat het afwaschwater licht wijnrood gekleurd was. Het laatste waschwater is niet in het filtraat opgevangen, dat later op het Chrysolepinezuur of Picrinezuur, zooals wij het verder zullen blijven noemen, is onderzocht.

Of de inwerking van het HNO^3 lang genoeg is voortgezet, kan men eenigszins beoordeelen uit den aard van het neerslag bij uitstorting in H^2O. Is dit vlokkig volumineus, dan heeft de destillatie niet lang genoeg geduurd en heeft men een belangrijke verontreiniging met Aloëresine- en Aloëtinezuur te vreezen, die in het fijn poedervormig helder-gele neerslag slechts in geringe mate aanwezig zullen zijn en door een spoelen met H^2O voor een goed deel verwijderd kunnen worden. Toch is een volkomen verwijdering van de eerstgenoemde zuren en van het gelijktijdig ontstane Picrinezuur door wasschen alleen niet mogelijk, en kan volgens SCHUNCK en MULDER het zuivere zuur alleen uit het potassazout (gezuiverde) afgescheiden worden door toevoeging van HNO^3 of H^2SO^4 aan de oplossing. Eerst dan mag men het Chrysamminezuur als volkomen vrij van genoemde zuren beschou-

wen, vrij tevens van al de verontreinigingen, als zand en houtvezels, die de Aloë van den handel aankleven.

Terwijl SCHUNCK nu het potassazout bereidde door koken van het onzuivere zuur met een oplossing van K^2CO^3, bevoelt MULDER aan, om het zuur met een oplossing van K^2CO^3 bij gewone temp. en onder gedurig omroeren slechts te overgieten.

Elke verwarming van het zuur met een overvloed van potasch geeft aanleiding tot een ontleding van het Chrysamminezuur, waaraan de verschillen in de analysen van het zuur, door SCHUNCK en MULDER ondernomen, moeten worden toegeschreven.

Zoodra het Chrysamminezuur met K^2CO^3 in aanraking komt, wordt het van geel oogenblikkelijk bruinrood gekleurd, en geleiachtig, onder duidelijke opbruising.

Na toevoeging van een niet al te grooten overvloed, en na eenige rust, werd de stof op een filtrum gebracht en met H^2O lang uitgewasschen, totdat al het overvloedige K^2CO^3 was verwijderd. Tegelijk daarmeê werden de oplosbare potassazouten van Aloëresine- en Aloëtinezuur weggenomen. Zoodra geen reactie op K^2CO^3 meer werd verkregen en het afwaschwater helder wijnrood gekleurd was, werd de filtrumstof in een ruime schaal overgebracht en met veel water gekookt.

De kokende oplossing van Chrysamminas pot. werd gefiltreerd ter verwijdering van de in H^2O onoplosbare verontreinigingen der Aloë. Bij bekoeling hadden zich goudgroene plaatjes van het Chrysamminaat in volkomen zuiveren toestand afgezet.

In plaats van de carbonaten der alkaliën kan men hun acetaten gebruiken en de reactie door warmte begunstigen. Het Azijnzuur, dat door het Chrysamminezuur wordt vrijgemaakt, verhindert, volgens MULDER, de inwerking van het

alcali. Bij de bereiding van het zuiver Chrysamminaat, heb ik nu eens de eene, dan eens de andere methode gevolgd, en in beide gevallen een prachtig gekristalliseerd potassazout verkregen.

Bij het gebruik van een oplossing van K^2CO^3, ontmoet men nogtans eenige moeielijkheden, die, zoo zij niet met alle zorgvuldigheid worden vermeden, tot minder gunstige resultaten leiden. Wanneer n.l. de carbonaat-oplossing te geconcentreerd genomen wordt, loopt bij het filtreeren en afwasschen de vloeistof uiterst langzaam en vaak troebel door, waarbij men een verlies van stof te vreezen heeft. Bovendien moet het uitwasschen zeer lang voortgezet worden, daar het K^2CO^3 hardnekkig door het geleiachtig Chrysamminaat wordt teruggehouden, wat zeer tijdroovend is.

Bij een mijner bereidingen van het zout door K^2CO^3, merkte ik tusschen de goudgroene kristalschubjes prachtig purperblauwe octaëdrische kristalletjes op, die door spoelen met H^2O gemakkelijk van de lichtere kristalschubjes te verwijderen waren. Dezelfde purperblauwe kristalletjes, maar in grooter hoeveelheid, zag ik gevormd, toen ik gebruik maakte van Chrysamminezuur, dat, langer met HNO^3 behandeld, misschien niet lang genoeg met H^2O werd uitgewasschen ter verwijdering van het Picrinezuur. Dit nu werd, tegelijk met het Chrysamminezuur, door K^2CO^3 omgezet in Picrinas potassae, dat als een moeielijk oplosbaar zout door spoelen met H^2O niet geheel verwijderd kon worden en met Chrysamminas potassae uit het kokend heet filtraat zich afzette als purperblauwe spitse octaëders, waarvan de analysen, die ik bij Picrinezuur laat volgen, volkomen overeenkomen met Picrinas potassae.

Wil men dus een geheel zuiver Chrysamminas potassae bereiden, dan zorge men het Chrysamminezuur lang uit te wasschen, om daardoor het Picrinezuur te verwijderen, dat later

als moeielijk oplosbaar potassazout veel moeielijker is weg te spoelen. In de tweede plaats neme men een niet te overvloedige hoeveelheid K^2CO^3 en haar oplossing niet te geconcentreerd, daar zulks den arbeid aanmerkelijk vertraagt.

Uit het zuiver gekristalliseerde zout werd het zuur afgescheiden, door het met H^2O aan te mengen en H^2SO^4 onder omroeren toe te voegen. Al spoedig verandert de kleur in groengeel, en de bovenstaande vloeistof is kleurloos, zoo men slechts zorg draagt niet meer H^2SO^4 toe te voegen dan noodig is tot een zwak zure reactie.

Het groengele Chrysamminezuur werd afgefiltreerd en uitgewasschen, totdat geen reactie op H^2SO^4 werd waargenomen en daarna gedroogd.

De analysen van de stof, bij 120° gedroogd, gaven mij de volgende uitkomsten:

I 0.3263 grm. gaven 0.476 CO^2 en 0.0324 H^2O.
II 0.3510 „ „ 0.515 „ „ 0.0385 „
III 0.3826 „ „ 43.2 C. C. N. bij 10° en 755 m. m.
IV 0.402 „ „ 45.5 C. C. N. „ 11° en 763 m. m.

of volgens	I	II	III	IV
C —	39.7	40.0	—	—
H —	1.1	1.2	—	—
N —	—	—	13.5	13.5

de form. van Chrysamminezuur $C^{14}H^4N^4O^{12}$

eischt:		
	C —	40.1
	H —	0.9
	N —	13.3
	O —	45.7.

De overeenstemming tusschen de uitkomsten van proef en berekening kan niet juister zijn en pleit voor de verbeterde samenstelling, die MULDER aan Chrysamminezuur heeft

gegeven, toen SCHUNCK en ROBIQUET daarvoor de form. $C^{15}H^{4}N^{4}O^{13}$ vaststelden.

Een kleine verontreiniging van Chrysamminezuur met Aloëresinezuur en Aloëtinezuur schaadt volgens MULDER aan de samenstelling niet merkbaar; zijn analysen van het zuur uit den handel bewijzen zulks dan ook.

Het Chrysamminezuur, dat ik van de firma V. D. WAAL SPRUYT en COMP. ontvangen heb, bleek mij verontreinigd te zijn met zand en aluinaarde, met de eerste ontledingsproducten van Aloë door HNO^{3}, en vooral met Picrinezuur. Bij de omzetting van dit handelszuur in het overeenkomstige potassazout, traden de vroeger genoemde purperblauwe kristalletjes van Picrinas potassae in vrij groote hoeveelheid op, vooral wanneer het Chrysamminezuur, vóór de behandeling met $K^{2}CO^{3}$, niet lang en goed met $H^{2}O$ werd uitgewasschen. Toch leverde het mij een vrij zuiver Chrysamminas potassae.

Nog sterker was zulks het geval met de stof, die ik onder den naam van Chrysamminicum purum ontving van de firma GEHE en C°. te Dresden.

Het Chrysamminezuur [?] van deze firma was oranjegeel van kleur en kristallijn bladerig, weinig oplosbaar in $H^{2}O$ met bruingele kleur, gemakkelijk oplosbaar in alcohol onder bruinroode kleur. Met HNO^{3} gekookt loste het op, en de oplossing was helder geel gekleurd; bij bekoeling zetten zich daaruit gele kristalvlokjes af met een tint in bruin, evenals voor onzuiver, met Chrysamminezuur of Aloëtinezuur verontreinigd, Picrinezuur. Weinig boven de 100° was reeds een gedeelte der stof in smelting overgegaan.

Dit alles deed mij denken, dat hetgeen ik onder den naam van Chrysamminicum purum ontvangen had, onzuiver Picrinezuur kon zijn, hetwelk door de volgende analysen bevestigd werd.

I 0.2593 grm. (v. d. stof bij 100° gedroogd) gaven 0.297 CO^2 en 0.0406 H^2O.

II 0.205 grm. gaven 0.2355 CO^2 en 0.0275 H^2O.

III 0.2607 „ „ 41 C.C.N. bij 8° en 761 m. m.

deze voeren tot de proc. getallen.

	I	II	III
C —	31.1	30.3	—
H —	1.7	1.4	—
N —	—	—	19.2

de form. $C^{12}H^6N^6O^{14}$ = Picrinezuur

eischt: C — 31.5

H — 1.3

N — 18.3

O — 48.9. —

Daar ik tot mijn proeven telkens zuiver Chrysamminezuur noodig had, was mij een gedurige omzetting van het met H^2O uitgewasschen zuur in potassazout en een daarop volgende afscheiding door H^2SO^4 te tijdroovend, en heb ik getracht dezen omweg te vermijden.

Daartoe werd, na de meest hevige reactie van HNO^3 op Aloë, de roodbruine vloeistof gefiltreerd door een glazen trechter, waarvan de trechterbuis was afgesloten door een glazen bolletje, waaromheen een dun laagje asbest werd uitgespreid. Het vuil waarmeê de handels-aloë verontreinigd kon zijn, bleef volkomen op het bolletje terug.

Bij het gebruik van Aloë Curaçao merkte ik niet veel verontreiniging op, terwijl Aloë Hepatica tamelijk veel houtspaanders en zandaardige deeltjes achterliet. De reactie was bij deze laatste soort veel langzamer en rustiger.

Het filtraat werd aan een destillatie onderworpen, als op pag. 22 is aangegeven, en het residu daarvan in H^2O uitgestort. Het neerslag van Chrysamminezuur werd lang met

H^2O uitgewasschen, totdat het filtrum met een wijnroode kleur doortrokken was en daarna werd het driemaal uitgewasschen met verdunden kokenden alcohol. Wat daarbij oploste kon door verdamping gemakkelijk als zuiver Chrysamminezuur terug verkregen worden.

Hetgeen op het filtrum achterbleef, was zuiver goudgeel van kleur, en kwam in samenstelling vrij nauwkeurig overeen met zuiver Chrysamminezuur, gelijk blijkt uit de analysen.

I 0.4645 grm. gaven 0.6709 CO^2 en 0.0525 H^2O.
II 0.2915 „ „ 31.6 C.C.N. bij 9° en 757 m. m.

Alzoo kregen wij:			Chrysamminezuur
	I	II	eischt (zie pag. 25).
C —	39.3	—	C — 40.1.
H —	1.2	—	H — 0.9.
N —	—	13.0	N — 13.3.

Dat dit zuur vrij was van Aloëresine- en Aloëtinezuur, kon al dadelijk blijken bij de bereiding van het potassazout. Het filtraat van de geleiachtige roodbruine massa, na het eerste overgieten van het zuur met een oplossing van K^2CO^3, was helder lichtrood gekleurd, en evenzoo het afwaschwater. Zoolang de eerste ontledingsproducten, hier bovengenoemd, aanwezig zijn, is de kleur van filtraat en afwaschwater donkerrood gekleurd door de opgeloste zouten.

Van het Chrysamminezuur, door alcohol gezuiverd, meende ik mij te mogen bedienen voor de volgende proeven.

b. *Chrysamminas potassae.*

Van de Chrysamminaten is het Chrysamminas potassae alleen door mij geanalyseerd.

Bereid uit het door alcohol gewasschen zuur door K^2CO^3, met inachtneming van de voorzorgen op pag. 24 vermeld, en

gedroogd bij 120° in een luchtbad, kreeg ik een te hoog H gehalte van 2 %.

Toen het zout in een U-vormig buisje van de vochtige lucht aan den eenen, van den aspirator aan den anderen kant door buisjes met $CaCl^2$ was afgesloten en gedurende 4 uren in een drogen luchtstroom van 140° verhit werd, gaven de analysen mij betere uitkomsten, ofschoon nog een te hoog H gehalte, wat zeer moeielijk te vermijden is wegens de hygroscopiteit van het potassazout.

I. 0,544 grm. gaven 0,6862 CO^2 en 0,0754 H^2O
II. 0,8053 „ „ 1,0234 „ „ 0,0812 „
III. 0,6325 „ „ 61,4 C.C.N bij 11° C en 758^{mm}
IV. 1,1175 grm. gaven 0,3886 K^2SO^4
V. 0,8045 „ „ 0,2903 „

Deze getallen voeren tot de volgende procentwaarden:

	I	II	III	IV	V
C	34.4	34.6	—	—	—
H	1.5	1.1	—	—	—
N	—	—	11.6	—	—
K	—	—	—	16.0	15.6

de form: $C^{14}H^2K^2N^4O^{12}$.

eischt:	C	—	33.9
	H	—	0.4
	N	—	11.3
	K	—	15.8
	O	—	38.6.

Het gelukte mij niet het gehalte H nader tot 0,4% terug te voeren. Doch er was overeenstemming met de formule, die MULDER voor Chrysamminas potassae vaststelde.

De samenstelling van het zout, dat bij gewone temperatuur in een drogen luchtstroom gedroogd is, beantwoordt volgens MULDER aan de form: $C^{14}H^2K^2N^4O^{12}$, $3H^2O$.

Ook mijn proeven konden zulks bewijzen. Over de stof werd in het U-vormig buisje, als te voren van de vochtige lucht en van den aspirator afgesloten door buisjes met $CaCl^2$ bij gewone temp. een droge luchtstroom gevoerd; na eenigen tijd werd het buisje, gesloten door Caoutchoucdopjes, gewogen, vervolgens tusschen buisjes met $CaCl^2$ teruggebracht en in een drogen luchtstroom van 140°—150° verhit tot constant gewicht.

Een eerste proef gaf mij een te groot verlies, omdat bij een te snellen luchtstroom en te snel verhoogde temper. de stof dadelijk te veel H^2O verliest, waarin iets van de stof opgelost en in het $CaCl^2$ opgenomen wordt. Volgens een 2e en 3e proef verloren:

I. 3,205 Chrysm. pot. bij 140° 0,289 H^2O
II. 2,577 „ „ 150° 0,2364 „

op 100 gew. dln. alzoo

	I	II
H^2O	9.0	9.16
Chrysm. pot.	91.0	90.84

de form: $C^{14}H^2K^2N^4O^{12}.\ 3H^2O$
eischt op 100 een verlies van 9.8% H^2O

Volgens de samenstelling van Chrysamminas potassae en van alle Chrysamminaten, die door MULDER zijn onderzocht, is Chrysamminezuur een 2 bas. zuur, waarin 2 H in den toestand van Hydroxylen voorkomen, zoodat haar formule wordt

$$= C^{14}H^2N^4O^{10}\left\{\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right.$$

die nog bevestigd wordt door de reactie van Benzoylchloruur $= C^7H^5O.Cl$ op Chrysamminezuur, welke volgens STENHOUSE en MULLER *) uitgedrukt kan worden door de vergelijking:

---

*) Chem. Soc. J (2) IV pag. 319.

$$C^{14}H^2N^4O^{10}\left\{\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right.+2C^7H^5O.Cl=C^{14}H^2N^4O^{10}\left\{\begin{matrix}C^7H^5O.O\\C^7H^5O.O\end{matrix}\right.+2HCl.$$

De meeste Chrysamminaten zijn door MULDER nader onderzocht en verkregen door aan de kokende oplossing van Chrysamminas pot. de oplossingen der verschillende metaalzouten toe te voegen. Daarbij praecipiteeren de meeste Chrysamminaten als onoplosbare bruinroode of purperkleurige amorphe verbindingen, die door zwakke zuren niet ontleed worden en bij verhitting ontploffen.

Ook STENHOUSE en MULLER*) hebben in hun onderzoek over Chrysamminezuur enkele Chrysamminaten onderzocht en zijn bij de bereiding uitgegaan van Calciumchrysamminaat. Volgens hun opgaven zijn de meeste Chrysamminaten vrij gemakkelijk in alcohol oplosbaar, uit welke oplossing de meeste zich afscheiden als zeer dunne kristalplaatjes, die onder het microscoop de voor gips zoo eigenaardige tweelingsvormen vertoonen.

c. *Verhouding van Chrysamminezuur tot NH^3.*

Met betrekking tot de verhouding van Chrysamminezuur tot NH^3 weerspreekt MULDER in zijne resultaten die van ROBIQUET.

Wordt, volgens eerstgenoemden, NH^3 over Chrysamminezuur geleid bij een temp. van 100°, dan gaat de gele kleur in een violette over, onder verlies van H^2O en opname van NH^3.

Terwijl nu de analysen van de daarbij gevormde verbinding, volgens ROBIQUET, beantwoorden aan de form. $C^{30}H^{12}N^{10}O^{25}$, welke verbinding hij Chrysammamzuur noemt, komen die van MULDER overeen met de samenstelling $C^{14}H^8N^6O^{11}$

*) Chem. Soc. J (2) IV pag. 319.

en drukt deze de vorming van Chrysammide uit door de vergelijking.

$$C^{14} H^{4} N^{4} O^{12} - H^{2} O + 2N H^{3} = C^{14} H^{8} N^{6} O^{11}.$$

Deze vergelijking wijkt in zooverre af van die van ROBIQUET, dat deze meent, dat op 2 aeq. (mol.) Chrysamminezuur 1 aeq $N^{2} H^{6}$ (2 mol NH^{3}) opgenomen wordt tegen verlies van 1 aeq. (mol.) $H^{2}O$. Ook de formule van Chrysamminezuur, welke ROBIQUET van SCHUNCK overneemt, verschilt van die van MULDER, gelijk blijkt uit de volgende door ROBIQUET vastgestelde vergelijking:

$$C^{30} H^{8} N^{8} O^{26} + N^{2} H^{6} - H^{2} O = C^{30} H^{12} N^{10} O^{25}$$

2 mol. Chrysamminezuur. Chrysammamzuur.

Blijft de temperatuur beneden 100°, dan neemt Chrysamminezuur volgens ROBIQUET nog 1 aeq. $N^{2} H^{6}$ op en gaat over tot $C^{30} H^{18} N^{12} O^{25}$ = Chrysammamzure ammonia. Wordt eindelijk Chrysamminezuur bij gewone temp. aan de inwerking van NH^{3} blootgesteld, dan ontstaat Chrysamminas ammoniae, welk zout bij verhitting beneden 100° eerst Chrysammamzure amm., bij verhitting daarboven eindelijk, Chrysammamzuur oplevert.

Het verlies van $H^{2} O$ en de toename in gewicht door opgenomen NH^{3} in Chrysamminezuur, beantwoordt volgens de proef van MULDER geheel aan de vergelijking, die hij voor de reactie vaststelt. Ook zegt hij, dat een eenvoudig aanraken van Chrysamminezuur met Amm. liquida bij gewone temp. voldoende is, om het Chrysammide te vormen, en dat in geen geval Chrysamminas ammon. gevormd wordt.

Deze laatste uitspraak kan door mijn proeven niet bevestigd worden.

Chrysamminezuur werd met Ammon. liq. die voor $^{2}/_{3}$ met $H^{2} O$ verdund was, overgoten en het geheel gedurende eenigen tijd aan zich zelf overgelaten. Ongeveer dezelfde kleurenver-

andering nam ik waar, als bij overgieten van het zuur met een oplossing van K^2CO^3. Na een nacht rust, bezat de roodbruine vloeistof nog een zwakken reuk naar NH^3 en had zich een onoplosbare stof op den bodem afgezet, die bij het filtreeren geleiachtig en van roodbruine kleur bleek te zijn. Door een zachte drukking tusschen filtreerpapier van het meeste vocht bevrijd, werd de stof in het luchtledige boven H^2SO^4 gedroogd. Na 10 dagen was zij geheel droog en vertoonde zij zich als lichte schubjes van bruinroode kleur met een tint in goudgroen.

Gemakkelijker oplosbaar in H^2O dan het potassazout van Chrysamminezuur, kleurde zij de oplossing paarsrood.

Gekookt met Acetas pot. ontstond het moeielijker oplosbare kalium-Chrysamminaat. KHO maakte een ruime hoeveelheid NH^3 vrij, terwijl eindelijk HNO^3 Chrysamminezuur doet ontstaan.

De analysen van de bij gewone temp. in het luchtledige gedroogde stof gaven mij de volgende uitkomsten.

I 0.3236 grm. gaven 0.4354 CO^2 en 0.0570 H^2O.
II 0.2365 „ „ 0.3165 „ „ 0.043 „
III 0.531 „ „ 80.5 C.C.N. bij 13° en 748 m. m.
IV 0.4835 „ „ 72 C.C.N. „ 11° „ 754 m. m.

Alzoo op 100 grm. van de stof volgens

	I	II	III	IV
C —	36.5	36.4	—	—
H —	1.9	2.02	—	—
N —	—	—	17.8	17.6

de form. $C^{14}H^{10}N^6O^{12} = C^{14}H^2N^4O^{10}\begin{cases}NH^4O\\NH^4O\end{cases}$

Chrysamminas ammoniae eischt:

C — 37.0
H — 2.0

N — 18.5
O — 42.3.

Deze uitkomsten verschillen in C en N gehalte te veel om te beantwoorden aan de samenstelling van Chrysammid = $C^{14} H^{8} N^{6} O^{11}$, die op 100 dln. eischt:

C — 38.6
H — 1.8
N — 19.3
O — 40.3.

Nooit zag ik bij inwerking van verdunde Ammonia liquida, bij gewone temp. uit Chrysamminezuur de violette stof, het Chrysammide ontstaan.

De reactie, volgens welke het Ammoniumchrysamminaat ontstaat, is eenvoudig en kan voorgesteld worden door de vergelijking:

$$C^{14} H^{2} N^{4} O^{10} \begin{cases} HO \\ HO \end{cases} + 2\, NH^{3} = C^{14} H^{2} N^{4} O^{10} \begin{cases} NH^{4}O \\ NH^{4}O. \end{cases}$$

Zoodra echter de goudgroene schubjes met Amm. liq. verwarmd werden, veranderde de kleur in groenzwart, dezelfde kleur, waaronder ik het Chrysammid verkreeg, toen NH^{3} bij 100° over Chrysamminezuur werd geleid.

Nadat over het zuur in een U-vormig buisje, gedurende eenigen tijd een drooge luchtstroom gevoerd was, werd het buisje met de stof gewogen en in het oliebad gebracht tusschen twee buisjes, waarvan het eene met $CaCl^{2}$, het andere met CaO gevuld was, het laatste vooraf gewogen, en van de lucht afgesloten door buisjes met $CaCl^{2}$.

Bij een temperatuur van 100° C. werd NH^{3}, door het eerste buisje met $CaCl^{2}$ gedroogd, over de stof gevoerd en het vrijkomende $H^{2}O$ door CaO opgenomen.

Na de proef werd bij gelijke temp. een stroom drooge lucht doorgevoerd, om het niet geabsorbeerde NH^{3} uit te

drijven, terwijl vóór de proef een stroom droog NH^3 over het CaO geleid werd, om een absorbtie van NH^3 tijdens de proef te voorkomen. De uitkomst was, dat:

1.1293 grm. v. d. stof in gew. toegenomen zijn met 0.0410
verloren aan H^2O 0.0430
alzoo op 100 grm. 3.6 % gewonnen aan NH^3
3.8 % verloren.

De vergelijking:

$$C^{14}H^4N^4O^{12} - H^2O + 2\,NH^3 = C^{14}H^8N^6O^{11}$$

eischt op 100 grm. een winst van NH^3 = 3.8 %
verlies „ H^2O = 4.29.

De proef beantwoordt alzoo bij 100° juist aan de reactie, die volgens MULDER daarbij plaats heeft.

Het Chrysammid verkreeg ik als een groenzwarte stof, gemakkelijk oplosbaar in alcohol en aether, minder gemakkelijk in H^2O onder prachtig violetroode kleur, die zelfs door een minimum der stof aan H^2O wordt meegedeeld. HNO^3 doet weder Chrysamminezuur ontstaan. KHO regenereert eerst Chrysamminezuur, maar ontleedt dit later.

De uitkomst der analyse was de volgende:

I 0.479 grm. gaven 0.6724 CO^2 en 0.0924 H^2O.
II 0.4465 „ „ 73 C. C. N bij 10° en 763 m. m.

waaruit volgt:

	I.	II.
C —	38.2	—
H —	2.15	—
N —	—	20.0

terwijl het Chrysammid = $C^{14}H^8N^6O^{11}$

eischt C —	38.6
H —	1.8
N —	19.3
O —	40.3.

Daar ik uit mijn voorgaande proef besluiten mag tot het bestaan van Ammoniumchrysamminaat, dat bij verwarming, onder verlies van H^2O, omgezet wordt in Chrysammid volgens de vergelijking:

$$C^{14}H^2N^4O^{10}\left\{\begin{matrix}NH^4O\\NH^4O\end{matrix}\right. - H^2O = C^{14}H^2N^4O^{10}\left\{\begin{matrix}NH^4O\\NH^2\end{matrix}\right.$$

meende ik door sterker verhitting nog een H^2O te kunnen uitdrijven.

Het Chrysammid werd bij 100° in een U-vormig buisje in een droogen luchtstroom gedroogd en met het buisje gewogen, vervolgens tusschen buisjes met $CaCl^2$ in een oliebad aan een langzaam klimmende temperatuur van 200° blootgesteld.

0.853 grm. verloren aan H^2O 0.026 grm.
hetwelk overeenkomt met een verlies van 3.1 %.

De vergelijking:

$$C^{14}H^2N^4O^{10}\left\{\begin{matrix}NH^4O\\NH^2\end{matrix}\right. - H^2O = C^{14}H^2N^4O^{10}\left\{\begin{matrix}NH^2\\NH^2\end{matrix}\right.$$

eischt een verlies van H^2O = 4.1 %.

Alzoo is het verlies van H^2O, volgens de proef, 1% te laag geweest, toch kan daaruit bij benadering blijken, dat het Chrysammid van MULDER intermediair is aan den eenen kant met Chrysamminas ammoniae, waaruit het ontstaat, aan den anderen kant met $C^{14}H^2N^4O^{10}\left\{\begin{matrix}NH^2\\NH^2\end{matrix}\right.$ Chrysadiammid, waaraan het bij verhitting het aanzijn geeft.

Van de Chrysammid-verbindingen met metaaloxyden zijn, volgens MULDER, de meesten vrij gemakkelijk oplosbaar in H^2O. De verbinding van Chrysammid-loodoxyde werd verkregen door een oplossing van Chrysammid te voegen bij een oplossing van Acet. plumbi.

De analysen beantwoorden aan de

form.: $C^{11} H^{8} N^{6} O^{11}. 2 PbO + 3 H^{2} O$.

De meening van ROBIQUET, dat uit Chrysammamzuur $C^{30} H^{12} N^{10} O^{25}$ (het Chrysammid van MULDER) door verdunde zuren, Chrysammalid $= C^{30} H^{4} N^{8} O^{24}$ = anhydrisch Chrysamminezuur, zou ontstaan, welke verbinding ook door geconc. zuren bij koking uit Chrysamminezuur gevormd zou worden, is door MULDER bestreden.

Volgens dezen ontstaat uit Chrysammid niets anders dan Chrysamminezuur onder een grasgroene kleur, en de reactie, die hierbij plaats grijpt, is juist tegengesteld aan die, waarbij uit het zuur door NH^{3} het Chrysammid ontstaat.

Wordt het goudgele Chrysamminezuur gekookt met $H^{2} SO^{4}$, dat verdund is met 3 of 4 dln. $H^{2} O$, dan verkrijgt men het zuur onder dezelfde grasgroene modificatie met gelijke eigenschappen en samenstelling van het gewone Chrysamminezuur.

Anhydrisch Chrysamminezuur ontstaat hierbij in geen geval, zegt MULDER.

d. *Verhouding van Chrysamminezuur tot KHO.*

De verhouding van Chrysamminezuur tot KHO is van belang voor een nadere bepaling van de constitutie van dit zuur, en ofschoon door SCHUNCK en MULDER dit punt reeds onderzocht is, meende ik toch mijn proeven daarover te moeten nemen, vooral op grond van het verschil, dat er bestaat tusschen de uitkomsten van beide geleerden.

Terwijl SCHUNCK het Aloëresinezuur beschouwt als een ontledingsproduct van Chrysamminezuur door KHO (zie pag. 5) van een geheel andere samenstelling, als vroeger uit de analysen van de loodverbinding is afgeleid, verkreeg MULDER

bij inwerking van KHO op Chrysamminezuur een verbinding, die zoozeer in samenstelling van het Aloëresinezuur verschilt, dat er van geen identiteit sprake kan zijn.

De methode, die door MULDER tot de bereiding van het loodzout gegeven is, werd door mij in hoofdzaak gevolgd.

Het Chrysamminezuur werd met een matig geconcentr. oplossing (1 dl. KHO op 6 dln. H^2O) gekookt. Een bruinzwarte oplossing ontstond, die met H^2O verdund werd onder toevoeging van Azijnzuur tot duidelijk zure reactie. Aan de warme gefiltreerde oplossing, waarvan nagenoeg niets op het filtrum is achtergebleven, werd onder verwarming tot kookhitte Acet. plumbi toegevoegd, waardoor een bruin grijs neerslag zich afzette uit een helder geelbruin gekleurde vloeistof, waarin KNO^3 en K^2CO^3 bevat was.

Bij filtreeren, afwasschen en droogen bleek de stof grijszwart kristallijn korrelig te zijn, even als de loodverbinding, die verkregen is door Aloëtinezuur met alcoh. kali oplossing te behandelen.

De uitkomsten der analysen v.d. stof bij 125° gedroogd waren:

I.	0.5725	grm.	gaven	0.4273 CO^2	en	0.0525 H^2O
II.	0.8120	„	„	0,6025 „	„	0.066 „
III.	0.7135	„	„	24 C.C.N bij 13°	en	765^{mm}
IV.	0.9045	„	„	30 „ N „ 15°	en	768^{mm}
V.	0.895	„	„	0.7628 $PbSO^4$		
VI.	0.7355	„	„	0.6243 „		

Het procentgehalte der samenstellende elementen wordt dan volgens:

	I	II	III	IV	V	VI
C —	20.3	20.2	—	—	—	—
H —	1.0	0.9	—	—	—	—
N —	—	—	4.4	4.5	—	—
PbO —	—	—	—	—	62.7	62.4

Ofschoon het gehalte PbO ongeveer 1% te laag is uitgevallen, toch meen ik, dat de analysen voeren tot de form. $C^{12}H^4N^2O^5.2PbO$ welke

eischt: C — 20.5
H — 0.5
N — 3.9
PbO — 63.5
O — 11.6.

Ook hier kan evenmin, als bij het ontledingsproduct van Aloëtinezuur door KHO (pag. 16), de samenstelling van basisch Chrysatrinas plumbi $= C^{24}H^{12}N^6O^{15}.4PbO$ worden aangenomen, daar deze

eischt: C — 18.9
H — 0.79
N — 5.5
PbO — 58.8
O — 16.0.

Verdubbelen wij de form. $C^{12}H^4N^2O^5.2PbO$ dan wordt deze $= C^{24}H^8N^4O^{10}.4PbO$ en verschilt van MULDER's loodzout $= C^{24}H^{12}N^6O^{15}.4PbO$.
door — $(H^4N^2O^5)$.

De reactie, volgens welke het basisch loodzout ontstaat, kan uitgedrukt worden door de vergelijking:

$$C^{14}H^4N^4O^{12} + 8KHO = C^{12}H^4K^2N^2O^6 + 2K^2CO^3 + 2KNO^2 + 4H^2O,$$

terwijl door latere toevoeging van Acet. plumb. uit het kalizout de bas. loodverbinding is ontstaan.

Ik stel mij voor, dat door KHO uit 1 mol. Chrysamminezuur 2CO en $2NO^2$ zijn losgemaakt, welke Nitrogroepen door 2H zijn vervangen. Het gelukte mij niet, om het potassa zout of het zuur zelf in zuiveren toestand af te scheiden en de samenstelling daarvan vast te stellen. De verschillende me-

taalzouten waren te gemakkelijk oplosbaar in H^2O, om deze uit een oplossing van het potassa zout neer te slaan. Ook het zuur schijnt in H^2O gemakkelijk oplosbaar te zijn, wordt althans niet door H^2SO^4 uit de KHO oplossing neergeslagen, terwijl ook H^2S zonder invloed is op de loodverbinding.

Door een meer verdunde KHO oplossing te gebruiken, de inwerking bij kookhitte niet zoolang voort te zetten, en overigens te werken als bij de vorige proef, verkreeg ik een zwarte amorphe stof, waarvan een loodbepaling mij een lager gehalte aan PbO gaf.

0.6175 grm. gaven 0.5618 $PbSO^4$ = 60.6 % PbO.
de verbinding $C^{12}H^3N^3O^7$. 2PbO eischt 59.7 % „

Het is alzoo zeer waarschijnlijk, dat door verdunde alkaliën slechts één groep NO^2 uit 1 mol. Chrysamminezuur wordt vrij gemaakt en door H vervangen.

e. *Verhouding van Chrysamminezuur tot reductiemiddelen.*

Tegenover reductiemiddelen gedraagt het Chrysamminezuur zich zeer eigenaardig. Reeds SCHUNCK heeft daarop gewezen.

Door Chrysamminezuur met een oplossing van K^2S te behandelen, verkreeg hij een blauwe oplossing, waaruit bij bekoeling kristalnaalden zich afscheidden, die bij doorvallend licht blauw, bij opvallend metallisch rood gekleurd waren. Door omkristalliseering uit kokende KHO-oplossing, konden zij gezuiverd worden en verkreeg SCHUNCK de verbinding, die hij Hydrochrysammid noemde, van de form. $C^{14}H^{12}N^4O^6$.

In KHO werden de kristallen gemakkelijk opgelost met indigoblauwe kleur, in H^2O waren zij weinig of niet oplosbaar bij gewone en verhoogde temp., even weinig in kokenden alcohol. Door geconc. H^2SO^4 werd Hydrochrysammid met bruine kleur opgelost, en uit de oplossing door toevoe-

ging van H^2O blauwe vlokjes neergeslagen. Door HNO^3 wordt volgens SCHUNCK geen Chrysamminezuur weer te voorschijn gebracht.

De Hoogl. MULDER vond voor het Hydrochrysammid dezelfde samenstelling, en stelt zich voor, dat deze verbinding ontstaan is in twee phasen, in de eerste, waarvan Chrysamminezuur tot Aloëtinezuur gereduceerd wordt, waarin vervolgens, onder verlies van H^2O, 4 atom. O door 8 atom. H gesubstitueerd worden, volgens de vergelijking:

$$C^{14}H^4N^4O^{12} - O + H^2 = C^{14}H^6N^4O^{11}.$$

Chrysamminzuur. Aloëtinezuur.

$$C^{14}H^6N^4O^{11} - H^2O - O^4 + H^8 = C^{14}H^{12}N^4O^6.$$

Aloëtinezuur. Hydrochrysammid.

Later zijn STENHOUSE en MULLER *) op die zelfde verbinding teruggekomen. Uit hun onderzoekingen blijkt, dat het Hydrochrysammid ook ontstaat, wanneer Chrysamminezuur met zink en verdund HCl behandeld of aan de inwerking van JH wordt onderworpen. En eindelijk wordt het nog gevormd, wanneer Natriumamalgama op Chrysamminezuur inwerkt, waarbij Hydrochrysammid door het gevormde NaHO in een donker paarsroode oplossing overgaat. Wordt deze oplossing in een goed sluitende flesch met een nieuwe hoeveelheid Natriumamalgama geschud, dan kleurt zich de oplossing oranjegeel, terwijl bij de geringste aanraking met de lucht de purperkleur terugkomt.

In een onderzoek over Anthraceen en Alizarine †) brengen GRAEBE en LIEBERMANN het Hydrochrysammid nog eens ter sprake.

Terwijl zij, op in het volgend hoofdstuk te vermelden

---

*) Chem. Soc. J. (2) IV.
†) Ann. de Chem. u. Pharm. Suplmb. VII.

gronden, Chrysamminezuur als een Chinonverbinding opvatten en haar schrijven onder de

$$\text{form. } C^{14}H^{2}(NO^{2})^{4}\left\{\begin{array}{l}(O^{2})''\\ HO;\\ HO\end{array}\right.$$

brengen zij het Hydrochrysammid onder de

$$\text{form. } C^{14}H^{2}(NH^{2})^{3}(NO^{2})\left\{\begin{array}{l}(O^{2})''\\ HO,\\ HO\end{array}\right.$$

volgens welke drie Nitrogroepen (NO^2) in Amidogroepen (NH^2) zijn omgezet.

Bij een verder voortgezette reductie gelukt het niet, om de laatste groep NO^2 tot NH^2 te reduceeren; maar wordt alleen de Chinon-koppel $(O^2)''$ in $2\,HO$ veranderd, waardoor een Hydrochinon-verbinding ontstaat.

Ter bereiding van Hydrochrysammid werd Chrysamminezuur met zinkstof vermengd en H^2O toegevoegd tot een breiachtige massa. Dadelijk kleurde zich het zuur paarsrood. Het mengsel werd op een waterbad, gedurende langen tijd, verwarmd in een kolf, die gesloten was door een Caoutchouc-stop met een lange, aan beide einden opene glazen buis. Na een digestie van eenige uren werd het vochtige residu met matig geconc. Azijnzuur in de zelfde kolf gedigereerd, waarbij een geelbruine oplossing ontstond, die afgefiltreerd werd, terwijl het residu herhaaldelijk met Azijnzuur werd behandeld, totdat het filtraat kleurloos was. Bij doorvoering van H^2S in de vereenigde filtraten ontstond een wit volumineus neerslag van ZnS, terwijl de oplossing geheel ontkleurd was. Bij het filtreeren en uitdampen dezer oplossing, kleurde zij zich eerst geel, later geelbruin en eindelijk zette zich een zwarte amorphe stof af, die hoogst moeielijk oplosbaar was in H^2O en daaraan een zwakroode tint meedeelde. Ook in alcohol en aether was de stof geheel onoplosbaar. Met HNO^3

gekookt, ontwikkelden zich veel nitreuse dampen, en kleurde zich de oplossing donker bruinrood. Bij verwarming met KHO kwam veel NH^3 vrij. In de analysen de uitkomsten van het Hydrochrysammid verwachtende, bemerkte ik echter spoedig, dat de inwerking van zinkstof verder gegaan was dan tot een reductie alleen.

Bij 120° gedroogd gaven

I.	0,2633 grm.	0,5652 CO^2	en	0,0934 H^2O		
II.	0,552 „	1,187 „	„	0,2143 „		
III.	0,7135 „	81,5 C.C.N	bij	13°	en	772mm
IV.	0,7705 „	92,0 C.C.N	„	16°	„	765mm

Alzoo volgens:

	I	II	III	IV
C —	58.4	58.5	—	—
H —	3.9	4.3	—	—
N —	—	—	13.9	14.2

Deze uitkomsten wijzen op de

samenstelling $C^{14}H^{11}N^3O^4$ of $C^{14}H^3(NH^2)^3O^2\left\{\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right.$

welke op 100 gewdln.

eischt: C — 58.9
H — 3.8
N — 14.7
O — 22.6

Is deze samenstelling waarlijk de juiste, dan stel ik mij voor, dat bij de eerste inwerking van zinkstof op Chrysamminezuur Hydrochrysammid is ontstaan, waaruit door voortgezette reactie nog de groep NO^2 weggenomen en vervangen is door H.

In een latere proef werd Chrysamminezuur met zinkstof vermengd, en in een aan het einde dichtgesmolten glazen buis van moeielijk smeltbaar glas gebracht, zóó, dat van het open einde afgerekend, 6 c.m. daarmêe onaangevuld bleven.

Dit einde werd in gemeenschap gesteld met twee U-vorm. buisjes, waarvan het laatste in koud water geplaatst werd. Ik vermoedde bij verhitting van Chrysamminezuur met zinkstof tot een Anthraceenderivaat te kunnen geraken, gelijk GRAEBE en LIEBERMANN *) langs geheel overeenkomstige wijze het Chrysophanzuur tot Anthraceen vermochten te reduceeren.

Toch gelukte mij zulks niet. Bij verhitting tot donkerroode gloeihitte, van af het punt, waar de stof begint, tot aan het gesloten einde langzaam voortgaande, verzamelde zich in het eerste U-vorm. buisje een sterk ammoniakaal vocht in geringe hoeveelheid, terwijl tevens gasvormige producten vrij kwamen.

Van een kristallijnenaanslag tegen de niet verhitte deelen van de buis kon niets opgemerkt worden.

De verhitte stof werd met Azijnzuur, voor een ander deel met HCl gekookt en op Hydrochrysammid behandeld, maar zonder gevolg. Geen zuiver scheikundige verbinding kon langs dien weg afgescheiden worden.

Evenmin kon zulks gezegd worden, toen Chrysamminezuur met een mengsel van 5 dln. zinkstof en 2 dln. Natriumcarbonaat op dezelfde wijze, als op de vorige pag., verhit werd. Geen sublimaat vormde zich, een zwak rood gekleurde, sterk naar NH^3 riekende vloeistof verzamelde zich in het U-vorm. buisje, die bij het bloot staan aan de lucht haar ammoniak reuk verloor, terwijl die van Benzol meer te voorschijn trad.

Misschien is bij de eerste inwerking Hydrochrysammid ontstaan, dat bij sterke verhitting INO^2 tegen H heeft uitgewisseld (zie pag. 43), waarop een destructie tot Benzol en NH^3 is gevolgd.

---

*) Ann. der Chem. und Pharm., Supplb. VII.

De Hoogl. MULDER verkreeg, door Chrysamminezuur met Amm. liq. te verwarmen en H^2S door te voeren, eerst een paars, daarna een schoon indigoblauw vocht, dat, tot droogwordens toe uitgedampt, een stof van dezelfde kleur opleverde. Hij noemde deze verbinding *Chrysindin-ammonium-oxyde*:

$$= C^{28} H^{16} N^{10} O^{13}.$$

Het Chrysamminezuur zou daarbij door H^2S in Aloëtinezuur omgezet zijn, waaruit door opname van NH^3 en verlies van H^2O het Aloëtinamid zou ontstaan, dat op 2 mol. de atoomgroep N^2O^5 verliest.

Mijn proeven voerden mij tot dezelfde stof, toen ik Chrysamminezuur in Amm. liq. oploste, onder verwarming op een waterbad, en H^2S doorvoerde. Het blauwzwarte filtraat leverde mij bij uitdampen een stof van dezelfde kleur, moeielijk oplosbaar in H^2O, gemakkelijker in kokenden alcohol met paarsblauwe kleur.

De analysen der stof bij 120° gedroogd gaven de volgende uitkomsten.

I. 0.459 grm. gaven 0.7645 CO^2 en 0.0915 H^2O.
II. 0.509 „ „ 0.844 „ „ 0.125 „
III. 0.6945 „ „ 112 C. C. N. bij 12° en 755^{mm}.

volgens	I	II	III
C —	45.4	45.2	—
H —	2.2	2.7	—
N —	—	—	19.1.

Deze uitkomsten stemmen geheel overeen met die, welke MULDER in een zijner analysen verkreeg, volgens welke gevonden werd:

C — 45.4
H — 2.4
N — 19.2.

Een andere analyse van dezelfde stof voerde hem tot:

C — 47.5
H — 2.5
N — 20.1.

De form. $C^{28}H^{16}N^{10}O^{13}$, waartoe hij besluit eischt op 100 dln.: C — 48.0
H — 2.3
N — 20.0
O — 29.7.

Zijn eerste analysen wijken daarvan te veel af en stemmen met de mijne met de samenstelling $C^{14}H^{7}N^{5}O^{8}$ overeen, volgens welke vereischt wordt:

C — 45.1
H — 1.9
N — 19.0
O — 34.0.

Verdubbelen wij deze form. dan wordt zij

$= C^{28}H^{14}N^{10}O^{16}$ en verschilt

van $C^{28}H^{16}N^{10}O^{13}$

door $-H^{2}+O^{3}$.

Ik stel mij voor, dat bij deze reactie het Chrysamminezuur eerst tot Chrysadiammid

$= C^{14}H^{2}N^{4}O^{10}\left\{\begin{matrix}NH^{2}\\NH_{2}\end{matrix}\right.$ is omgezet, waaruit de Nitrogroep NO^{2} door H gesubstitueerd is, terwijl NO^{2} als NH^{3} is vrijgekomen.

Uit deze reactie, zoowel als uit die met zinkstof en KHO blijkt, dat van de 4 Nitrogroepen één NO^{2} een merkwaardig karakter draagt, hetwelk daarin bestaat, dat zij gemakkelijker dan de overige uit de verbinding weggenomen en door H gesubstitueerd wordt, terwijl zij door reductiemiddelen moeielijker aangetast en in de Amidogroep NH^{2} wordt omgezet dan de andere drie.

Bij een bepaling van de verhouding van Chrysamminezuur tot H^2S, werd ik tot minder beslissende resultaten geleid.

Over Chrysamminezuur werd in een U-vormig buisje bij een temp. van 120° C een regelmatigen door H^2SO^4 gedroogden en gewasschen stroom van H^2S gevoerd. Na eenigen tijd was de gele kleur van het zuur in een groenzwarte overgegaan, en werd een stof verkregen, die gemakkelijker oplosbaar was in H^2O en alcohol, dan het oorspronkelijke zuur en een donker paarsroode oplossing leverde.

Bij een geringe verwarming met HNO^3 keerde echter de kleur van het Chrysamminezuur terug, en met haar de minder gemakkelijke oplosbaarheid in water.

Door KHO werd geen NH^3 vrij gemaakt, noch bij gewone temp., noch bij verwarming. Bij 120° gedroogd gaf een C en H bepaling mij de volgende uitkomsten:

I. 0,4960 grm. gaven 0,7247 CO^2 en 0,0888 H^2O
II. 0,4905 „ „ 0,7127 „ „ 0,0835 „

alzoo op 100 gram volgens:

	I	II
C —	39.8	39.4
H —	1.98	1.89.

Het H gehalte is hier iets te hoog uitgevallen voor zuiver Chrysamminezuur, 't is mogelijk dat een Hydrochrysamminezuur $= C^{14}H^6N^4O^{12}$ is ontstaan, welke verbinding

eischt: C — 39.8
H — 1.4.

In elk geval kan uit de proef blijken, dat het Chrysamminezuur door H^2S niet gereduceerd kan worden tot Aloëtinezuur, waartoe het C gehalte te laag is uitgevallen, nog minder tot het Hydroaloëtinezuur van den Hoogl. MULDER (zie pag. 16), daar zich door KHO geen NH^3 ontwikkelt.

Tot een gelijk resultaat werd ik gevoerd, toen Chrysam-

minezuur aan de inwerking van een galvanischen stroom werd onderworpen. In een wijd bekerglas werd een wijde reageerbuis omgekeerd geplaatst, nadat de opening met perkament papier was dichtgebonden. In het gesloten einde der reageerbuis werd een opening gestooten tot doorlating van den positiven pooldraad, terwijl de negative pool tusschen reageerbuis en bekerglas geplaatst werd. In reageerbuis en bekerglas werd Chrysamminezuur gebracht en water, dat een weinig zuur was gemaakt door H^2SO^4.

Nadat gedurende een dag de stroom van 4 Dan. elementen was doorgeleid, had zich een deel van het Chrysamminezuur buiten de reageerbuis, in aanraking dus met de negat. pool, olijfgroen gekleurd, na een week was de stof groen zwart, terwijl de bovenstaande oplossing donker paarsrood gekleurd was. In de reageerbuis, waar het Chrysamminezuur met de posit. pool in aanraking was, werd niet de minste verandering opgemerkt.

De analysen van de zoo spoedig mogelijk gedroogde stof gaven mij dezelfde uitkomst als op pag. 47, ook hier was het C en H gehalte te hoog uitgevallen voor zuiver Chrysamminezuur, en de eigenschappen waren zoo zeer gelijk aan het met H^2S behandelde Chrysamminezuur, dat ik niet twijfel de zelfde stof voor mij gehad te hebben.

Ook de inwerking van SO^2 op Chrysamminezuur leverde mij geen andere uitkomst, zoodat ik meen te mogen besluiten, dat Chrysamminezuur door reductie niet in dien zin wordt aangetast, dat daarbij Aloëtinezuur ontstaat door een substitueering van 1 O door 2 H.

f. *Verhouding van Chrysamminezuur tot PCl^5.*

Reeds is op pag. 18 gezegd, dat Chrysamminezuur door

HCl en $KClO^3$ tot Chloorpicrine wordt omgezet, wat reeds door STENHOUSE en MULLER *) is uitgemaakt.

Een punt, dat nadere opheldering kan geven omtrent de constitutie van het Chrysamminezuur, meende ik te vinden in de verhouding van dit zuur tot PCl^5.

Chrysamminezuur werd daartoe met PCl^5 (in de verhouding van 1 mol. van het zuur tot 5 mol. PCl^5) in een dichtgesmolten glazen buis gedurende 8 uren bij een temp. van 180° verhit. Bij voorzichtig openen der buis onder zachte verwarming, ontsnapten onder vrij hooge spanning HCl en $POCl^3$ dampen. Een donker bruinroode vloeistof en een onopgeloste stof vulden voor $^2/_3$ de buis. Alles werd in een retortje met aangelegden ontvanger overgebracht en tot een temp. van 125° verhit, totdat al het $POCl^3$ overgegaan was en PCl^5 zich in den hals van de retort had afgezet. Een olieachtige bruinroode vloeistof bleef terug, die bij bekoeling vast werd en ter zuivering in CS^2 werd opgelost. Bij voorzichtig uitdampen tot droogwordens toe bleef een donkerbruine amorphe stof terug, die in H^2O bij gewone temp. geheel onoplosbaar was, in alcohol gemakkelijker opgelost werd. Door KHO kleurde zich de oplossing violetrood, terwijl een zwartviolet vlokkige stof zich op den bodem afzette. Met HNO^3 gekookt, ontwikkelden zich slechts weinig nitreuse dampen, en het grootste gedeelte bleef onopgelost.

Bij 120° gedroogd gaven de analysen van de stof eener eerste bereiding de volgende uitkomsten:

I. 0,4534 grm. gaven 0.5634 CO^2 en 0.0366 H^2O
II. 0.6505 „ „ 55 C. C. N bij 11° en 775^{mm}
III. 0.925 „ „ 1.1056 $AgCl$.

*) Chem. Soc. Journ. 2 tom. IV.

Volgens de analysen van de stof eener 2e bereiding:

IV. 0.3757 grm. gaven 0,456 CO^2 en 0.0343 H^2O
V. 0.7723 „ „ 66.5 C.C.N bij 9° en 770mm
VI. 0.7558 „ „ 0.893 Ag Cl.
VII. 0.7130 „ „ 0.8456 „

op 100 grm. berekend, krijgen wij volgens:

	I	II	III	IV	V	VI	VII
C	33.9	—	—	33.1	—	—	—
H	0.89	—	—	1.0	—	—	—
N	—	10.4	—	—	10.6	—	—
Cl	—	—	29.5	—	—	29.2	28.6

de form. $C^{14}H^2(NO^2)^4Cl^2\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.$

eischt: C — 33.8
H — 0.40
N — 11.2
Cl — 28.6
O — 26.0.

In het Chrysamminezuur $4NO^2$ aannemende, stel ik mij voor, dat bij de eerste inwerking van PCl^5 een bichloorderivaat van Chrysamminezuur ontstaan is, volgens de vergelijking:

$$C^{14}H^2(NO^2)^4O^2\left\{\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right. + 2PCl^5 = C^{14}H^2(NO^2)^4O^2\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right. + 2PCl^3O + 2HCl,$$

waaruit door verdere inwerking een tetrachloorderivaat gevormd is, uitgedrukt door:

$$C^{14}H^2(NO^2)^4O^2\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right. + 2PCl^5 = C^{14}H^2(NO^2)^4Cl^2\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right. + 2PCl^3O + Cl^2.$$

Bij een langdurige verwarming van de Chloorverbinding met H^2O was de kleur meer oranjebruin geworden, de onoplosbaarheid in H^2O nagenoeg gelijk gebleven, terwijl

de oplosbaarheid in alcohol was toegenomen; bij kookhitte loste een vrij aanzienlijke hoeveelheid daarin op. Mijn vermoeden, dat bij inwerking van H^2O de 2 atomen Chloor, die de plaats van de Hydroxylen in Chrysamminezuur hadden ingenomen, weder door 2 HO geremplaceerd waren, werd door de analysen van de bij 120° gedroogde stof bevestigd.

I. 0.315 grm. gaven 0.4313 CO^2 en 0.0377 H^2O.
II. 0.2894 „ „ 0.395 „ „ 0.0342 „
III. 0.4568 „ „ 43.8 C. C. N. bij 15° en 772 m. m.
IV. 0.783 „ „ 0.5135 Ag Cl.
V. 0.5356 „ „ 0.347 „

Alzoo op 100 grm. volgens

	I	II	III	IV	V.
C —	37.3	37.2	—	—	—
H —	1.33	1.31	—	—	—
N —	—	—	11.5	—	—
Cl —	—	—	—	16.2	16.0.

de form. $C^{14} H^2 (N O^2)^4 Cl^2 \begin{cases} HO \\ HO \end{cases}$

eischt: C — 36.6
H — 0.87
N — 12.2
Cl — 15.47
O — 34.86.

Toen ik bij een nieuwe bereiding van het Chloorderivaat de bruinroode stof, die bij verhitting in de retort terug bleef, dacht te zuiveren door absoluten alcohol, en daarmede gedurende eenigen tijd op een waterbad verwarmde, kleurde zich de oplossing bruinrood, en bij uitdampen tot droogwordens toe, verkreeg ik bruinroode glanzige schilfertjes, die zeer gemakkelijk oplosbaar waren in alcohol, terwijl een behande-

ling met KHO dezelfde zwartviolette stof achterliet, waarover op pag. 49 gesproken is.

De analysen van de bij 110° gedroogde stof gaven de volgende uitkomsten:

I.	0.2465	grm.	gaven	0.379	CO^2	en 0.0615	H^2O
II.	0.2265	„	„	0.3468	„	„ 0.057	„
III.	0.6832	„	„	0.359	Ag Cl		
IV.	0.553	„	„	0.297	„		

daaruit volgt volgens

	I	II	III	IV
C —	41.9	41.7	—	—
H —	2.77	2.79	—	—
N —	—	—	—	—
Cl —	—	—	13.0	13.3

de form. $C^{14}H^2(NO^2)^4Cl^2\begin{cases}C^2H^5O\\C^2H^5O\end{cases}$

eischt: C — 41.9
H — 2.33
N — 10.87
Cl — 13.78
O — 21.12.

De reactie, die hierbij heeft plaats gehad, wijst op een substitutie van 2 Cl door de atoomgroepen C^2H^5O, volgens de vergelijking:

$$C^{14}H^2(NO^2)^4Cl^2\begin{cases}Cl\\Cl\end{cases}+2C^2H^5.HO=C^{14}H^2(NO^2)^4Cl^2\begin{cases}C^2H^5O\\C^2H^5O\end{cases}+2HCl$$

Deze reactie is verklaarbaar, wanneer wij letten op den invloed, dien de Nitrogroepen kunnen uitoefenen op de Hydroxylen der verbinding.

Uit de verhouding van Chrysamminezuur tot PCl^5 blijkt, dat het zuur zich werkelijk als een Chinonaardige verbinding gedraagt, waarin de HO groepen gemakkelijk, de

$(O^2)''$ koppel eerst bij diep ingrijpende reactie door 2 Chloor verplaatst worden.

4. PICRINEZUUR.

Dat Chrysamminezuur bij voortgezette inwerking van HNO^3 omgezet wordt tot het Chrysolepinezuur van SCHUNCK, is in de vorige pag. reeds meermalen gezegd. Uit de vroeger aangehaalde onderzoekingen van MULDER is het overtuigend bewezen, dat Chrysolepinezuur in alle opzichten identisch is met Nitropicrinezuur of beter nog met Picrinezuur:

$C^6 H^2 (NO^2)^3 HO$, zoodat Aloë als een uitmuntende stof ter bereiding van het zuiver Picrinezuur kan worden aanbevolen.

Bij mijn proeven heb ik het zuur dan ook dikwijls in groote hoeveelheid als kristalplaatjes van een prachtig zuiver gele kleur verkregen na een herhaalde omkristalliseering in H^2O. Ook is er op gewezen, dat hetgeen ik onder den naam van Chrysamminicum purum van de firma GEHE en Comp. te Dresden ontving, niet anders was dan onzuiver, door Chrysammine- of Aloëtinezuur verontreinigd Picrinezuur.

Met een opmerking over Picrinas potassae wil ik dit hoofdstuk van eigen onderzoek eindigen.

Door MULDER vind ik aangeteekend, dat Nitropicrinas (Picrinas) potassae in koud water moeielijk, in kokend gemakkelijk, in alcohol niet oplosbaar is, en dat het zout kristalliseert in gele naaldjes of vierzijdige prismen. Bij de bereiding van Chrysamminas potassae door K^2CO^3 (zie pag. 24), heb ik dikwijls een Chrysamminaat gekregen, dat verontreinigd bleek te zijn met purperblauwe kristalletjes, die wat oplosbaarheid in H^2O en kleur der oplossing betrof, mij aan Picrinas potassae deden denken.

Uit een oplossing van deze kristalletjes werd dan ook gemakkelijk Picrinezuur afgescheiden, terwijl de hier volgende analysen kunnen bewijzen, dat zij niet anders kunnen zijn dan een picrinaat van potassa.

I. 0.4563 grm. gaven 0.4535 CO^2 en 0.0415 H^2O.
II. 0.3272 „ „ 0.328 „ „ 0.039 „
III. 0.4562 „ „ 60 C. C. N. bij 11° en 764$^{m.m.}$

tot 100 grm. teruggebracht vinden wij:

	I	II	III
C —	27.1	27.3	—
H —	1.0	1.2	—
N —	—	—	15.9

terwijl de form. $C^6H^2(NO^2)^3.KO$

eischt: C — 26.9
H — 0.74
N — 15.7
O — 56.66.

Vooral wanneer Chrysamminezuur lang met HNO^3 gekookt, en niet lang genoeg met H^2O werd uitgewasschen, zag ik het picrinas potassae als purperblauwe spitse octaëders in ruime hoeveelheid gevormd.

Ik meen dus daaruit te mogen besluiten, dat picrinas pot. niet zuiver geel gekristalliseerd behoeft te zijn, om zuiver te wezen.

HOOFDSTUK III.

OVER DE CONSTITUTIE DER ONTLEDINGSPRODUCTEN.

In dit hoofdstuk wil ik trachten de constitutie van de in de vorige pagina's genoemde verbindingen nader te bepalen, mij daarbij basecrende op den arbeid van SCHUNCK en van onzen oud Hoogl. MULDER, op dien van GRAEBE en LIEBERMANN, en op hetgeen uit mijn eigen onderzoek gevolgd is.

Ik wensch daarbij uit te gaan van Chrysamminezuur als de verbinding waaromheen zich al de anderen rangschikken, hetzij als verbindingen die uit haar ontstaan zijn, of waaruit het Chrysamminezuur zelf gevormd is, maar vooral ook, omdat dit het meest nauwkeurig onderzocht is.

Gelijk uit de analysen van het zuur zelf en uit die van zijn zouten gebleken is, heeft Chrysamminezuur tot form. $C^{14} H^4 N^4 O^{12}$. Met het oog op de samenstelling der Chrysamminaten, beantwoordende aan de algemeene formule

$$C^{14} H^2 N^4 O^{10} \begin{cases} R'O \\ R'O \end{cases},$$

(waarin R een willekeurig univalent metaal voorstelt) en op de verhouding van Chrysamminezuur tot Benzoylchloruur, waarbij volgens MULLER en STENHOUSE (zie pag. 30) een dibenzoylderivaat van Chrysamminezuur ontstaat, en met het oog eindelijk

op de verhouding van Chrysamminezuur tot NH^3, kunnen wij in het zuur twee Hydroxylgroepen aannemen en het schrijven onder de formule:

$$C^{14} H^2 N^4 O^{10} \begin{cases} HO \\ HO \end{cases}.$$

Letten wij verder op de eigenschap van het Chrysamminezuur en zijn verbindingen van ontplofbaar te zijn, op de vorming van het zuur uit Chrysophanzuur $= C^{14} H^8 O^4$ door HNO^3, waarbij $4H$ door $4NO^2$ gesubstitueerd worden, wat door GRAEBE en LIEBERMANN is uitgemaakt *), en op de verhouding van Chrysamminezuur tot reductiemiddelen, waarbij, evenals bij alle Nitroderivaten, de Nitrogroepen (NO^2) tot Amidogroepen (NH^2) gereduceerd worden, dan hebben wij daarin bewijzen genoeg voor de conclusie, dat al de N als NO^2 in de verbinding aanwezig is.

Deze Nitrogroepen zijn het, die aan het Chrysamminezuur zijn sterk zure eigenschappen meêdeelen, waardoor het CO^2, SO^2 en andere zuren, en daaronder vele organische, uit hun verbindingen met metaaloxyden kan uitdrijven, onder vorming van Chrysamminaten.

Alzoo wordt nu de form. van Chrysamminezuur

$$= C^{14} H^2 (NO^2)^4 O^2 \begin{cases} HO \\ HO \end{cases}.$$

Bij de bepaling van de nadere constitutie nemen wij de opvatting van GRAEBE en LIEBERMANN te baat, volgens welke Chrysamminezuur beschouwd moet worden als een Anthraceenderivaat en wel als tetranitrodioxyanthrachinon. Tot die opvatting zijn zij geleid door het Chrysophanzuur, dat in alle chemische eigenschappen een chinon-karakter vertoont, bij reductie door zinkstof Anthraceen oplevert, en bij behandeling met NHO^3 Chrysamminezuur geeft.

---

*) Ann. der Chem. u. Pharm. Supplb. VII, pag. 257, 1870.

Terwijl zij dan Chrysophanzuur schrijven

$$= C^{14} H^{6} (O^{2})'' \left\{ \begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix} \right.,$$

brengen zij Chrysamminezuur onder de formule

$$C^{14} H^{2} (NO^{2})^{4} (O^{2})'' \left\{ \begin{matrix} HO \\ HO. \end{matrix} \right.$$

Men ziet dat de aanleiding tot die opvatting zoo natuurlijk mogelijk is; of zij een waar beeld van de constitutie der verbinding geeft, zal moeten blijken uit de verhouding van Chrysamminezuur tot verschillende reactieven.

Is Chrysamminezuur waarlijk tetranitrodioxyanthrachinon, dan moet het uit Anthraceen door omzetting in Anthrachinon $= C^{14} H^{8} (O^{2})''$ en door behandeling van dit Chinon met HNO^{3} opgebouwd, of door doelmatige reductie tot Anthraceen gereduceerd kunnen worden.

De eerste weg is reeds door FRITZSCHE ingeslagen, toen hij Anthrachinon aan de inwerking van een mengsel van $H^{2} SO^{4}$ en HNO^{3} blootstelde. Hij verkreeg daarbij een dinitroanthrachinon $= O^{14} H^{6} (NO^{2})^{2} (O^{2})''$, door hem oxybinitrophoténe genoemd.

Het mocht FRITZSCHE niet gelukken meer dan $2 NO^{2}$ in de verbinding te voeren.

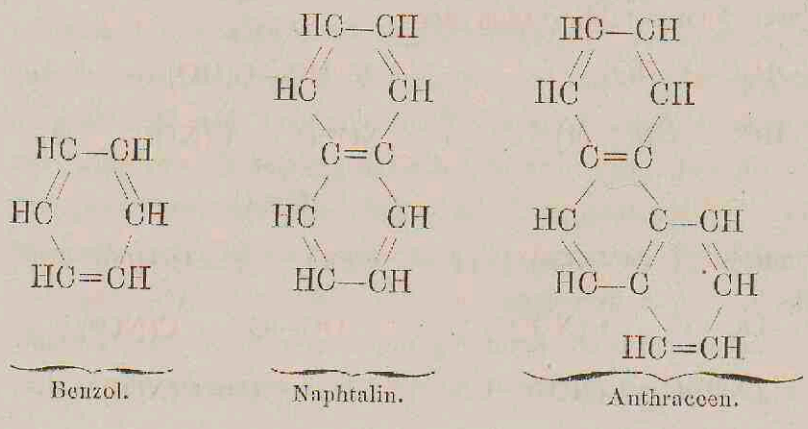
Langs den tweeden weg heb ik getracht door reductie met zinkstof van Chrysamminezuur tot Anthraceen te komen, (zie pag. 43), maar te vergeefs; toch hoop ik later daarop terug te kunnen komen. Want ofschoon het onderzoek in dien zin tot geen directe bevestiging van de opvatting van GRAEBE en LIEBERMANN heeft geleid, die opvatting komt mij waarschijnlijk genoeg voor, om een tweede maar gewijzigd onderzoek te ondernemen.

Vooral daarom komt zij mij waarschijnlijk voor, omdat zij logisch volgt uit het feit, dat Chrysophanzuur een Anthra-

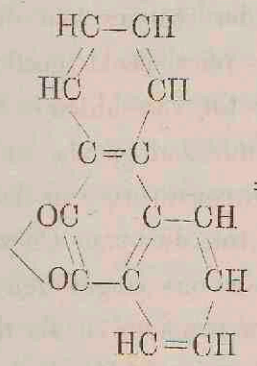
ceenderivaat en Chrysamminezuur op zijn beurt een Nitroderivaat van eerstgenoemd zuur is. Bovendien zullen wij zien, dat deze opvatting den toets der reacties kan doorstaan, dat zij meer dan een andere een juist beeld geeft van de verhouding van Chrysamminezuur tot verschillende reactieven.

Vatten wij Chrysamminezuur dan op als een Anthraceenderivaat, dan vinden wij in de constitutie van Anthraceen den eersten draad, waarlangs wij tot die van Chrysamminezuur kunnen komen. Die draad nu is ons aangewezen door GRAEBE en LIEBERMANN, die Anthraceen beschouwen als den eind-term eener Benzolreeks, waarvan Benzol C^6H^6 de begin-term en Naphtalin $C^{10}H^8$ de tusschen-term is. En terwijl zij Naphtalin opvatten als te bestaan uit twee benzolketens onder verlies van C^2H^4 voor elke keten die toetreedt, beschouwen zij Anthraceen als opgebouwd te zijn uit drie benzolketens. Als gronden voor hun bewering voeren zij aan de met gelijk verschil opklimmende kook- en smeltpunten dezer verbindingen en de overeenkomstige verhouding tegenover oxydatiemiddelen.

Ik laat hier de structuur- of graphische formules volgen, zooals zij door GRAEBE en LIEBERMANN gegeven zijn, om des te beter het verband in de constitutie van de drie verbindingen te laten uitkomen:



Uit de graphische formule van Antraceen volgt, dat die van Anthrachinon is:



$= C^{14}H^{8}(O^{2})''$

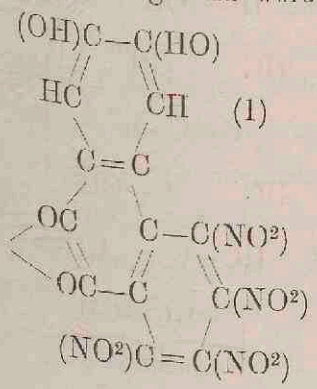
Voor de plaatsing van den chinon-koppel $(O^2)''$ in den middelsten kern, voeren zij als grond in het reeds genoemde stuk aan, dat de chinon-vorming des te gemakkelijker plaats heeft, naarmate de ophooping van C-atomen in een verbinding grooter is.

Terwijl toch door directe oxydatie van Benzol geen Chinon ontstaat, en langs dien weg Naphtalin moeielijk in Naphtochinon wordt omgezet, gaat Anthraceen door gewone oxydatiemiddelen vrij gemakkelijk in Anthrachinon over.

Met de structuur-formule van Anthrachinon voor oogen, kan Chrysamminezuur of tetranitrodioxyantrachinon

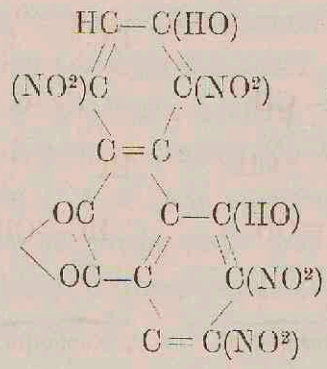
$$= C^{14}H^{2}(NO^{2})^{4}(HO)^{2}(O^{2})''$$

graphisch voorgesteld worden door:



(1)

of



(2)

Van deze twee formules, die slechts van elkander verschillen in de verdeeling der Nitro- en Hydroxylgroepen, komt mij (2) als de meest waarschijnlijke voor.

In de eerste plaats, omdat deze beter, althans duidelijker doet uitkomen de omzetting van Chrysamminezuur tot Picrinezuur $= C^6 H^2 (N O^2)^3 (H O)$, waarbij ik mij voorstel, dat de 2 (C O) groepen zich losmaken van haar naastliggende benzolketens, en tot $C O^2$ geoxydeerd worden, terwijl de daarbij vrijkomende valenties door $N O^2$ groepen worden ingenomen. Eindelijk worden de twee Benzolketens, die nu nog slechts door twee valenties samenhangen, ook van elkander losgemaakt en de vrijkomende valenties in elke keten door H aangevuld, waarbij dan 2 mol. Picrinezuur uit 1 mol. Chrysamminezuur ontstaan.

In de tweede plaats geef ik aan de verdeeling der Nitrogroepen volgens formule (2) de voorkeur, omdat daaruit beter blijkt de gelijke invloed, dien de $N O^2$ groepen op de 2 H O uitoefenen. Inderdaad, de graphische formule (2) geeft zulk een duidelijk beeld van de vorming van Picrinezuur, dat reeds daardoor een belangrijke steun gegeven wordt aan de juistheid van opvatting van Chrysamminezuur als Anthraceenderivaat.

Echter is deze nog zeer afhankelijk van de quaestie, hoe de C O groepen met het overige van de verbinding in Chrysamminezuur samenhangt.

Heeft Chrysamminezuur werkelijk een chinon-karakter, dan heeft de groepeering volgens formule (2) de meeste waarschijnlijkheid voor zich; zoo niet, dan moeten wij ons voorstellen, dat de C O groepen ware Carboxylgroepen zijn, die door één valentie verbonden zijn met de naast liggende benzolketens, en ook één valentie slechts tegen elkander uitwisselen.

Uit de verhouding nu van Chrysamminezuur tegenover PCl^5 (zie pag. 50) meen ik te mogen besluiten, dat Chrysamminezuur zich gedraagt als een chinon-verbinding. Daarbij is een tetrachloorderivaat van Chrysamminezuur ontstaan, zoodanig dat 2 HO door 2 Chloor zijn gesubstitueerd, waarna de $(O^2)''$ koppel nog door 2 Chloor is vervangen, juist zooals wij van een ware chinon-verbinding konden verwachten.

Maar ook in de verhouding van Chrysamminezuur tot reductiemiddelen vertoont dit zuur een chinon-karakter.

Wanneer drie Nitrogroepen tot Amidogroepen gereduceerd zijn, wordt bij voortgezette reductie de H overgedragen op den chinon-koppel $(O^2)''$, waardoor deze in 2 HO overgaan, en er ontstaat een Hydrochinonaardige verbinding, van de formule:

$$C^{11}H^2(NO^2)(NH^2)^3(HO)^2\begin{cases}HO\\HO,\end{cases}$$

die bij het staan aan de lucht wederom tot een Chinonderivaat, het Hydrochrysammid of triamidonitrodioxyanthrachinon

$$= C^{14}H^2(NO^2)(NH^2)^3(HO)^2(O^2)''$$

overgaat. Soms ook wordt uit deze laatste verbinding nog één NO^2 weggenomen, en ontstaat een triamidodioxyanthrachinon (Zie pag. 43.).

Hoe ook het reductieplan gewijzigd werd, nooit zagen wij Aloëtinezuur uit Chrysamminezuur gevormd, wat toch werkelijk het geval zou moeten zijn, wanneer de CO groepen met één valentie onderling samenhingen en de O atomen hun beide valenties tegen de valenties der C atomen hadden uitgewisseld, welke ons laatste veronderstelling op de vorige pag. was.

De structuur-formule, die op pag. 59 voor Chrysamminezuur gegeven is, is dus in volkomen overeenstemming met de verhouding van het zuur tot HNO^3, tot PCl^5, en tot

reductiemiddelen. Zij verklaart tevens, waarom bij reductie geen Aloëtinezuur gevormd, of niet 1 at. O door 2 at. H vervangen wordt.

Een reductie toch in dien zin zou een andere verdeeling in de valenties der bedoelde C atomen vereischen, die eerst dan kan volgen, wanneer een reductie in den gewonen zin heeft plaats gehad, of wanneer de reductie op geen andere wijze zich kan openbaren.

Zoo kan ik mij voorstellen, dat eerst dan, wanneer in Chrysamminezuur

$$C^{14} H^2 (N O^2)^4 (H O)^2 (O^2)''$$

de $N O^2$ groepen in $N H^2$ groepen zijn omgezet, de zuurstofkoppel $(O^2)''$ tot $2 H O$ is gereduceerd, en eindelijk bij voortgezette reductie ook de Hydroxylen door H zijn vervangen, dat eerst dan een opname van H in de verbinding mogelijk zou zijn, maar noodzakelijk gepaard gaande met een andere verdeeling in de valenties der C atomen.

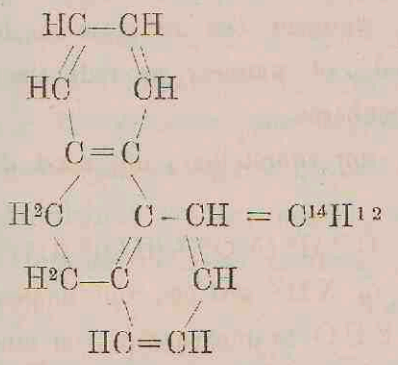
Openbaart zich een dergelijke reactie bij verzadigde verbindingen van de aromatische reeks, dan ontstaan de zoogenaamde additie-producten, waarvan wij een voorbeeld vinden in Benzolhexachlorid $= C^6 H^6 Cl^6$, een verbinding, waarin wij den gesloten Benzolring terug vinden, maar waarin al de C-atomen slechts één valentie tegen elkander hebben uitgewisseld.

Ook onder de Anthraceenderivaten ontmoeten wij een additie-product in het Bi- en Hexahydruur van Anthraceen, verbindingen die uit Anthraceen verkregen kunnen worden door krachtig inwerkende reductiemiddelen.

Het ontstaan van het Hexahydruur van Anthraceen is wel niet anders te verklaren, dan dat de dubbele band tusschen drie koolstofparen in Anthraceen (zie pag. 58) opgeheven wordt, en in een enkelen overgaat, waarbij zes valenties

vrij komen, die door 6 H aangevuld worden. En evenzoo moet bij de vorming van het Bihydruur, één koolstofpaar zijn dubbelen band verliezen en in een enkelen overgaan.

Graphisch voorgesteld wordt de formule van het Bihydruur van Anthraceen:



Dat nu juist de dubbele band tusschen de C-atomen van de middelste Benzolketen tot een enkele is teruggebracht, vindt zijn grond daarin, dat het Bihydruur door oxydatie gemakkelijk in Anthrachinon $C^{14}H^{8}(O^{2})''$ wordt omgezet, wiens O atomen in de middelste kern geplaatst zijn, op gronden die op pag. 59 zijn aangegeven. Vooral schijnt mij het $C^{14}H^{12}$ daarom een belangrijke verbinding, omdat ik in haar constitutie een beeld meen te zien van de constitutie van het Aloëtinezuur.

Dat dit zuur met Chrysamminezuur nauw verwant moet zijn, blijkt uit de formule $C^{14}H^{6}N^{4}O^{11}$, die slechts door + 2 H en — O van Chrysamminezuur $C^{14}H^{4}N^{4}O^{12}$ verschilt, en uit de omzetting tevens van het eerste tot het laatste zuur door eenvoudige oxydatie.

Bovendien wijst de groote overeenkomst in eigenschappen op het nauwe verband tusschen beide verbindingen.

Evenals in Chrysamminezuur zijn alle N. atomen als NO^{2} groepen in het Aloëtinezuur aanwezig en deelen zij aan de beide (HO) groepen eigenschappen mede, alsof deze toebe-

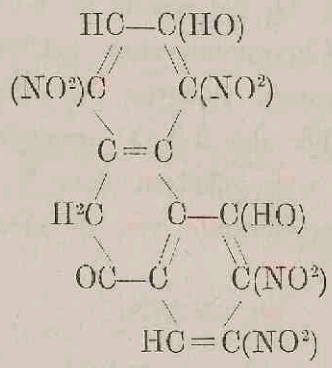
hoorden aan ware zuren of aan Carboxyl (CO) groepen gebonden waren.

Alzoo kunnen wij Aloëtinezuur schrijven onder de formule

$$C^{14}H^{4}(NO^{2})^{4}(HO)^{2}O,$$

waaruit reeds dadelijk blijkt, dat zij geen Chinonaardige verbinding kan zijn, waartoe de zuurstof-koppel $(O^{2})''$ ontbreekt. Met het oog verder op de nauwe betrekking die er bestaat tusschen Chrysamminezuur, meen ik ook in deze laatste verbinding een Anthraceenderivaat te herkennen, en haar constitutie te mogen afleiden van het Bihydruur van Anthraceen.

Naar deze opvatting kan Aloëtinezuur graphisch voorgesteld worden door



Deze structuur-formule, volgens welke Aloëtinezuur een additieproduct is van Anthraceen, is geheel in overeenstemming met hetgeen gebeurt bij oxydatie van het zuur tot Chrysamminezuur.

De meeste additieproducten zijn weinig bestendige verbindingen en keeren meer of minder gemakkelijk tot de oorspronkelijke verbindingen terug, waaruit zij nogtans moeielijk ontstaan. Zoo ook hier.

Door oxydatie wordt het Chrysamminezuur gemakkelijk uit Aloëtinezuur gevormd. De groep CH^{2} (zie voorgaande form.) van de middelste keten wordt tot CO geoxydeerd, en daarbij keert de normale Benzolaardige uitwisseling der valenties te-

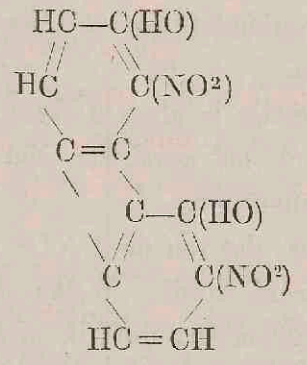
rug, zooals wij die in de graphische formule van Chrysamminezuur (2) (zie pag. 59) vinden voorgesteld.

Voordat ik dit hoofdstuk eindig, wensch ik nog op een merkwaardig verschijnsel te wijzen, op de verhouding van Chrysammine- of Aloëtinezuur tegenover enkele reactieven. Wordt Chrysamminezuur aan de inwerking van KHO onderworpen, dan ontstaat volgens de proef op pag. 38 de verbinding $C^{12}H^4K^2N^2O^6$, waarvan het correspondeerend zuur zal zijn:

$$C^{12}H^4(NO^2)^2 \left\{ \begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix} \right.$$

waarschijnlijk het Chrysatrinezuur van den Hoogl. MULDER met een klein verschil in samenstelling.

Ik meen dat bij die reactie de 2 CO groepen der middelste kern van Chrysamminezuur geëlimineerd worden, dat de daarbij vrijgekomen valenties der uiterste ketens elkander binden, en eindelijk dat $2\,NO^2$ groepen uit de verbinding losgemaakt zijn, wier plaatsen door H worden ingenomen, zoodat de structuur-formule van de nieuw gevormde verbinding wordt:



Letten wij op de constitutie dezer verbinding, dan zouden wij haar *dinitrodiphenol* kunnen noemen.

Een overeenkomstige verbinding zagen wij ontstaan, wanneer Aloëtinezuur met alcoholische kalioplossing werd behandeld, met dat verschil echter, dat daarbij de reactie niet zoo

diep heeft ingegrepen, althans slechts 1 NO^2 door H gesubstitueerd is (zie pag. 15), wat trouwens ook het geval voor Chrysamminezuur kan zijn bij gebruik van meer verdund KHO. In dat geval krijgt men voor beide zuren dezelfde verbinding.

De overeenkomst in constitutie liet zulks dan ook verwachten, of liever de overeenkomst in reactie pleit voor de overeenkomst in constitutie.

Werd Chrysamminezuur in ammoniacale oplossing met H^2S behandeld (zie pag. 45), dan ontstond volgens MULDER het Chrysindinammoniumoxyde, waarvoor ik uit mijn analysen de samenstelling $C^{14}H^7N^5O^8$ afleidde. De 2 HO groepen van het Chrysamminezuur zijn door 2 NH^2 vervangen en 1 NO^2 is door H gesubstitueerd, zoodat de verbinding geschreven kan worden onder de formule:

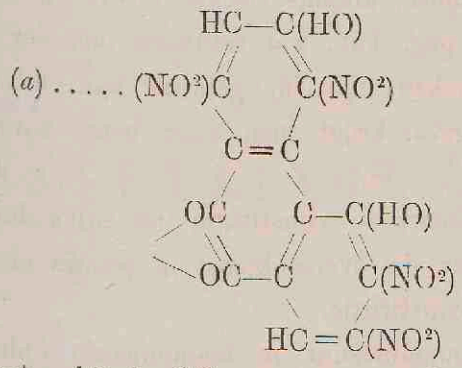
$$C^{14}H^3(NO^2)^3(NH^2)^2(O^2)'',$$

waaruit gemakkelijk haar structuur-formule afgeleid kan worden. De chinon-koppel $(O^2)''$ is hierbij niet aangetast en naar haar constitutie zou de verbinding *trinitrodiamidoantrachinon* genoemd moeten worden.

Ook bij deze reactie is alzoo 1 NO^2 uit de verbinding vrij gemaakt, wat ook het geval kan zijn bij inwerking van zinkstof op Chrysamminezuur.

Daaruit blijkt dus, dat van de 4 NO^2 groepen één groep bij voorkeur geëlimineerd wordt. Welke deze is, die uit de verbinding wordt weggenomen, durf ik niet beslissen.

Zoo er een keuze gedaan moet worden, dan meen ik haar aan de zijde te moeten zoeken, waar bij inwerking van KHO de destructie het grootst is, alzoo de (a) groep in de nevensgaande formule van Chrysamminezuur



die het meest nabij de CO groepen van de middelste kern geplaatst is.

Waarschijnlijk is het ook deze groep, die bij de reductie van Chrysamminezuur tot Hydrochrysammid van een omzetting tot NH^2 verschoond blijft door den invloed, welken de chinonkoppel $(O^2)''$ op de atomen of atoomgroepen uitoefent die het meest nabij de groep $(O^2)''$ gelegen zijn, gelijk uit de laatste onderzoekingen van GRAEBE over de chinonverbindingen *) is gebleken.

Omtrent de constitutie van het eerste ontledingsproduct van Aloë door HNO^3, het aloëresinezuur $C^{11}H^8N^2O^{13}$, kan ik mijn meening niet neerschrijven, aangezien het zuur in eigenschappen en samenstelling nog te weinig bekend is.

*) Ann. der Chem. und Pharm. bd. CXLVI 1 Hft. pag. 1.

STELLINGEN.

I.

De proeven van GRAHAM, (Pogg. Ann. 1868, Band. CXXXIV 6.) brengen de zelf-ontbranding van Hydrogenium, dat op platinaspons gericht wordt, der verklaring zeer nabij.

II.

Het gelijktijdig voorkomen van de elementen of van hun verbindingen in de natuur, is een goed hulpmiddel voor de classificatie der elementen tot natuurlijke groepen.

III.

Ten onrechte worden in sommige leerboeken van scheikunde, Arsenicum en Antimonium tot verschillende groepen gebracht.

IV.

Een booefenen der scheikunde zonder een determineeren van scheikundige verbindingen is hoogst onvolledig.

—

V.

De studie van de chemische structuur der lichamen sluit zich onmiddellijk aan bij de leer der moleculaire krachten.

VI.

Het gehalte aan Nitraten in drinkwater kan geen juist criterium zijn voor de ondeugdelijkheid; een juister criterium is het gehalte aan NH^3.

VII.

De scheikunde der Mineralen staat te veel op zich zelf.

VIII.

Een ernstige beoefening der Mathesis wordt van den scheikundige meer en meer vereischt.

IX.

De Spectraal-analyse kan een krachtig hulpmiddel worden voor de Gerechtelijke scheikunde.

X.

Zeer te recht zegt Prof. BUIJS BALLOT (Schets eener physiologie van het onbewerktuigde rijk der natuur.)

Omnium reagentium reagens optimum lux.

—

XI.

De methode van PFAUNDLER, (Ann. de Chim. et de Phys. tom. XXII, Jan. 1871.) ter bepaling van de Soortelijke warmte der vloeistoffen, verdient aanbeveling, wat betreft eenvoudigheid van uitvoering.

XII.

Een toepassing van PFAUNDLER's methode op vaste lichamen is zeer wenschelijk.

XIII.

Terecht besluit THOMAS ANDREWS (Ann. de Chim. et Phys. tom. XXI, Oct. 1870), uit zijne proeven tot de volgende uitspraak:

Gassen en vloeistoffen zijn niet dan ver verwijderde termen van een lange reeks van onafgebroken physische veranderingen.

XIV.

De bepaling van de hoeveelheden waters die van een wateroppervlakte en nog meer die van bodem en planten verdampen is hoogst gebrekkig.

XV.

Het is te betreuren dat de cultuur door branding der Hooge veenen in de praktijk nog altijd voorgetrokken wordt boven de cultuur door bemesting.

—

XVI.

Het ontstaan van de metamorphische gesteenten uit sedimenten door plutonische werking, komt mij waarschijnlijker voor, dan een vorming langs hydro-chemischen weg.

XVII.

Bij de classificatie der Dieren mag niet een te groote beteekenis gehecht worden aan die organen, waarvan de functie in het dierlijk organismus twijfelachtig is.

XVIII.

De meening van UNGER, dat ondergedoken waterplanten nog kunnen uitwasemen, steunt niet op voldoende gronden.

XIX.

De methode door H. M. D. VAN RIEMSDIJK, in zijne „Beginselen der Kruidkunde" aangegeven, komt mij allezins wenschelijk voor bij het middelbaar onderwijs in de Plantkunde.