



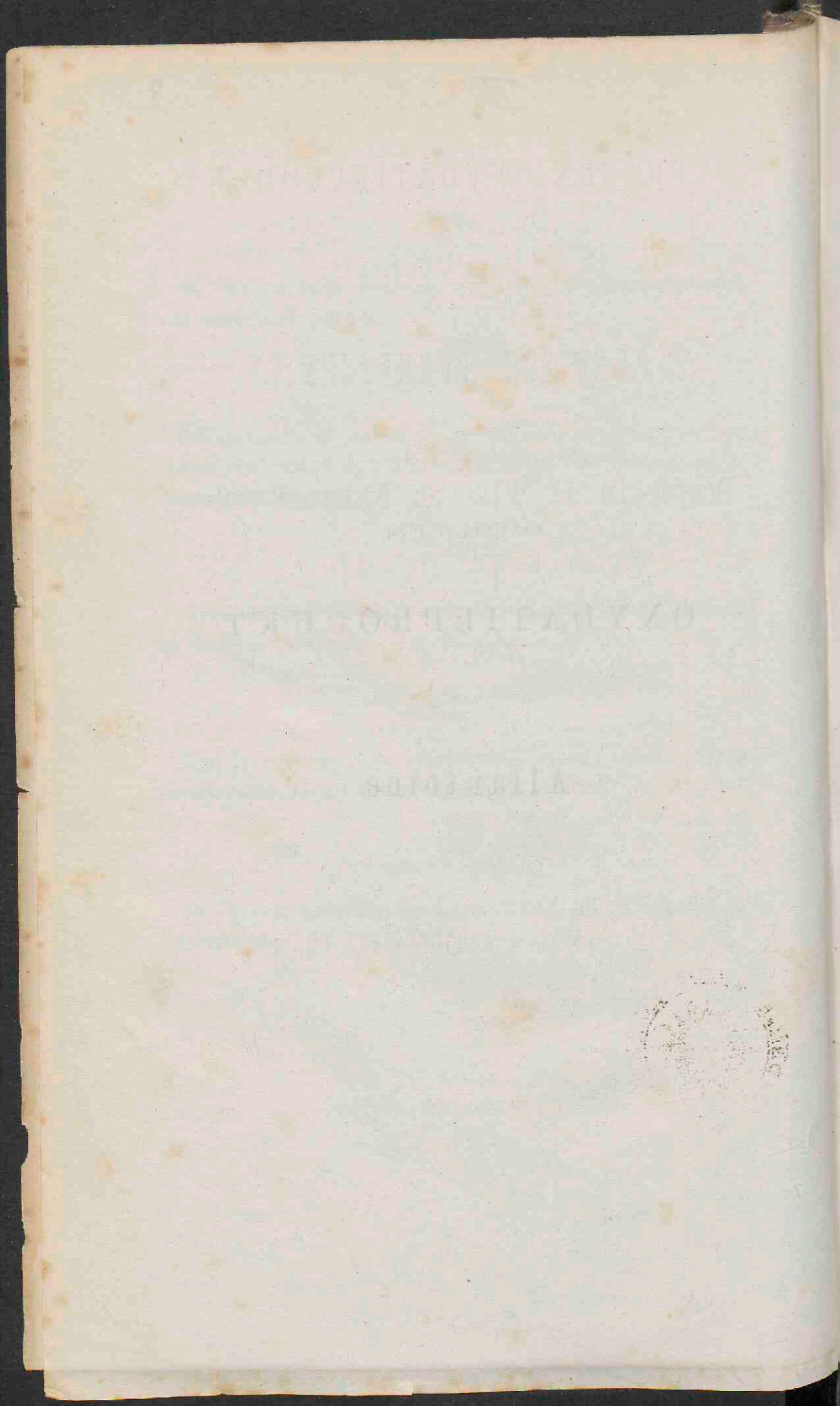
Over een oxydatieprodukt van allantoïne

<https://hdl.handle.net/1874/259459>

OVER EEN
OXYDATIEPRODUKT

VAN

Allantoïne.



II 3

OVER EEN OXYDATIEPRODUKT

VAN

Allantoïne.

ACADEMISCH PROEFSCHRIFT,

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD

VAN

Doctor in de Wis- en Natuurkunde,

AAN

DE HOOGESCHOOL TE UTRECHT,

NA MACTHIGING 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 FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE,

TE VERDEDIGEN

Op Vrijdag 28 Juni 1872, des namiddags te 2 uren,

DOOR

FLORIS CORNELIS EVERHARDUS VAN EMBDEN,

geboren te Zeist.



UTRECHT,

J. G. VAN TERVEEN EN ZOON.

1872.

STREEK-BOEKDRUKKERIJ EN STEENDRUKKERIJ „DE INDUSTRIE“ UTRECHT.

1874

DEEL I

1874

STREEK-BOEKDRUKKERIJ EN STEENDRUKKERIJ „DE INDUSTRIE“ UTRECHT.

1874

1874

1874

1874

STREEK-BOEKDRUKKERIJ EN STEENDRUKKERIJ „DE INDUSTRIE“ UTRECHT.

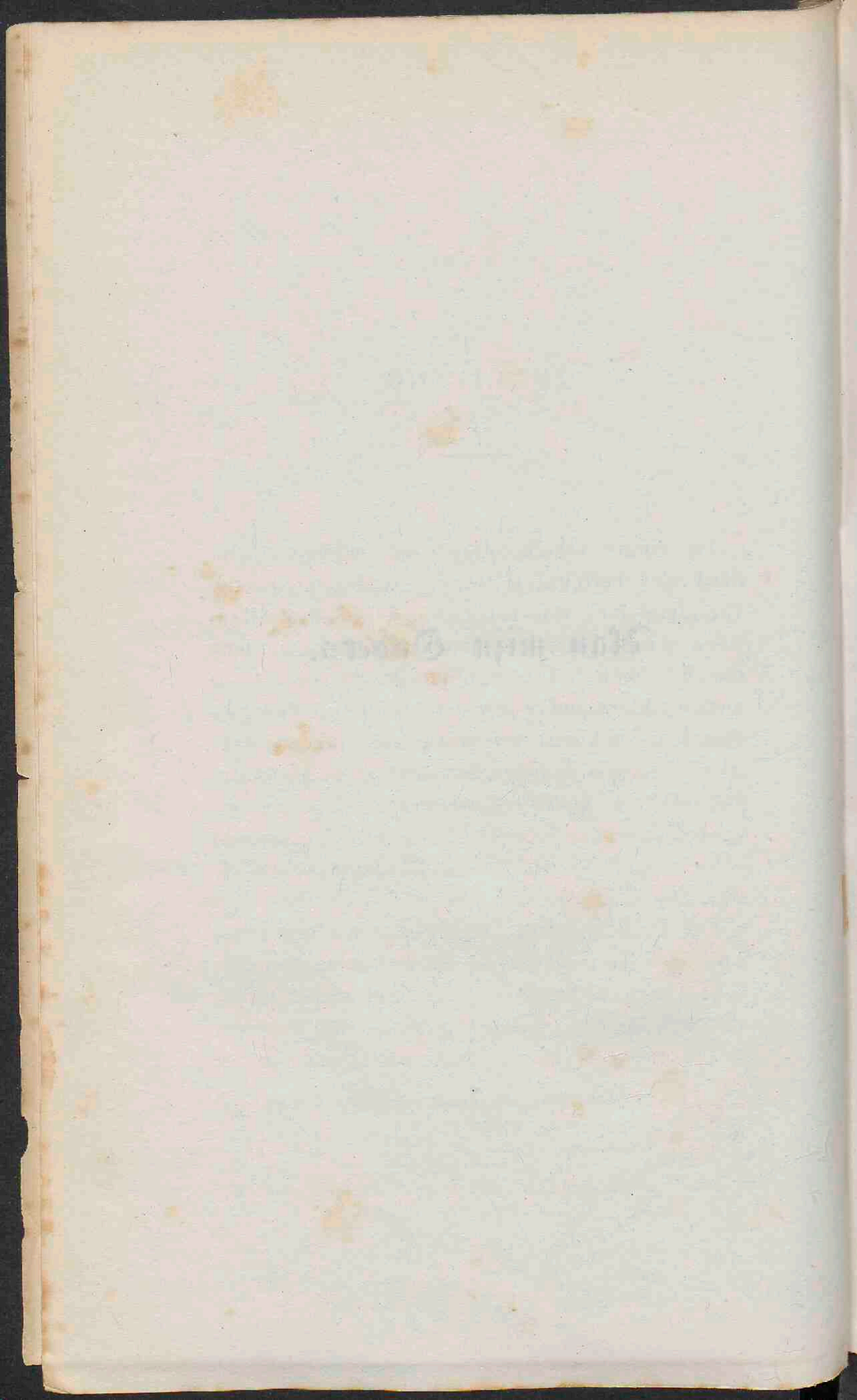
1874

STREEK-BOEKDRUKKERIJ EN STEENDRUKKERIJ „DE INDUSTRIE“ UTRECHT.



Stoom-Boekdrukkerij en Steendrukkerij „De Industrie“ Utrecht.

Han mijn Ouders.



INLEIDING.

De eerste scheikundige, die onderzoekingen deed met betrekking tot de oxydatieprodukten van allantoïne, was PELOUZE¹⁾. Deze loste allantoïne op in salpeterzuur, dampte tot droogwordens toe in, loste het terugblijvende op in weinig ammoniakhoudend water en voegde alcohol toe, waardoor een kleurloos praecipitaat ontstond, dat, door nogmaals oplossen in water en praecipitatie met alcohol, gezuiverd werd van salpeterzuren ammoniak en van ureum. Aan het alzoo gezuiverde lichaam gaf hij den naam *allantuurzuur* en de formule: $C_{10}H_{14}N_3O_9$.

Dit lichaam wordt beschreven als een zwak zuur, vervloeibaar en in alcohol bijna onoplosbaar, met azijnzuur-lood en met salpeterzuur-zilver witte praecipitaten gevende, die oplossen in een overmaat zoowel dezer zouten als van het

1) Ann. Chem. Phys. [3] 6. 63.

allantuurzuur. Volgens hem zou datzelfde zuur ontstaan door behandeling van allantoïne met loodsuperoxyde; evenzoo bij inwerking van water op allantoïne bij 110° — 140° .

Later verkreeg SCHLIEPER¹⁾, het oxydatieproces van urinezuur door roodbloedloozout onderzoekende, een lichaam, door hem *lantaanurzuur* genoemd, en hetwelk naar hem eenige overeenkomst met het allantuurzuur van PELOUZE zou hebben.

Het verband, dat tusschen zijn proeven en mijn onderzoek bestaat, maakt het noodig om in het kort na te gaan, op welke wijze SCHLIEPER zijn zuur verkreeg.

Aanvankelijk behandelde hij urinezuur, in kaliloog opgelost, met zooveel roodbloedloozout, als tot volkomen ontleding noodig was (totdat namelijk zoutzuur geen praecipitaat meer gaf van urinezuur), neutraliseerde met zwavelzuur, waarbij veel koolzuur vrijkwam, en dampte gedcellijk in. Gedurende dat indampen werd veel ammoniak ontwikkeld. Bij bekocling kristalliseerde geelbloedloozout uit, waarna de moederloog verder werd ingedampt en met alcohol behandeld, waardoor zwavelzuur-kalium en het nog overige geelbloedloozout gepraecipiteerd werden. De alcoholische oplossing werd ingedampt, waarbij zich een kristallijn lichaam af-

1) Ann. Chem. Pharm. 67, 220.

scheidde, terwijl een siropige massa terugbleef, die door absoluten alkohol in dikke, witte vlokken gepraecipiteerd werd.

Het kristallijne lichaam bleek allantoïne te zijn. De siropige massa behandelde hij op deze wijze:

Bij de waterige oplossing dier massa werd neutraal azijnzuur-lood gevoegd, waardoor een gering praecipitaat ontstond, vooral bestaande uit oxaalzuur-lood, dat werd afgefiltreerd. Het filtraat werd fractionnair gepraecipiteerd met koolzuur-vrijen ammoniak, waardoor een wit, volumineus praecipitaat ontstond, dat, gedroogd, een wit, glanzend poeder vormde, onoplosbaar in koud water en in alkohol, een weinig oplosbaar in warm water, gemakkelijk in azijnzuur en in loodazijn. Uit de analyses van het eerste praecipitaat berekent hij de formule: $C_3H_7N_2O_3$ voor het vrije zuur, door hem *lantanoorzuur* genoemd. De geanalyseerde stof echter was niet één loodzout, maar een mengsel van meer loodzouten, zooals blijkt uit de verhouding van het aantal atomen lood tot dat van koolstof, waarvoor 2,89 werd gevonden.

Bij een andere proef neutraliseerde hij in plaats van met zwavelzuur, met azijnzuur, en ging overigens op dezelfde wijze te werk als te voren. Bij indampen der alkoholische oplossing verkreeg hij thans geen allantoïne, maar slechts genoemde siropige massa. Wat in alkohol niet oploste, bevatte neutraal oxaalzuur-kalium.

Bij een derde proef neutraliseerde SCHLIEPER met salpeterzuur en in plaats van onder verwarming in te dampen, liet hij de oplossing na neutralisatie aan zichzelf over, waardoor zich allantoïne afscheidde, gemengd met een vlokke, roode stof. De moederloog bevatte nog een weinig van meer genoemd siropig lichaam en salpeterzuur-ureum. De allantoïne was zeer moeilijk van het roode lichaam te bevrijden; het best, echter met groot verlies van allantoïne, gelukte het hem door de ruwe allantoïne in koude kali-loog oplossen, te filtreren en terstond azijnzuur toe te voegen; de roode stof bleef bijna volkomen in oplossing, terwijl de allantoïne zich in kristallen afzette. Na afscheiding daarvan werd de moederloog tot siroopdikte ingedampt (waarbij veel azijnzure ammoniak vrij kwam) en daarna met absoluten alcohol vermengd, waardoor een vlokke, bijna wit praecipitaat ontstond, dat werd gefiltreerd. Het filtraat bevatte behalve azijnzuur-kalium slechts weinig andere organische stoffen; oxaalzuur, noch ureum kon daarin worden aangetoond. Het vlokke praecipitaat werd in water opgelost en daarbij zooveel alcohol gevoegd totdat een troebeling ontstond, die dan door een paar druppels water werd opgeheven. Uit de oplossing scheidde zich langzaam een kristallijn lichaam af, terwijl de vloeistof van zuur, neutraal werd. Dat kristallijne lichaam werd meermalen uit water omgekristalli-

seerd en vormde toen een vaste massa, bestaande uit witte, sterk glanzende, plaatvormige kristallen, die zuur reageerden en in 9—10 deelen koud, veel meer in warm water, oplosbaar zijn; de afscheiding uit de waterige, warm verzadigde oplossing geschiedt zeer langzaam, terwijl de grootste hoeveelheid effloresceert. Verder is dit lichaam onoplosbaar in absoluten alcohol; de oplossing geeft met azijnzuur-lood alleen geen neerslag, wel na toevoeging van alcohol, waardoor een vlokkig, wit lichaam praecipiteert, oplosbaar in water. Gebruikt men in plaats van alcohol ammoniak, dan ontstaat een eveneens wit neerslag, maar nu in water onoplosbaar. Salpeterzuur-zilver geeft na toevoeging van ammoniak een vlokkig, wit praecipitaat, dat door koken met water niet verandert.

Uit zijn analyses besluit SCHLIEPER tot de volgende formule van het beschreven lichaam:

$2C_3H_7N_2O_3, KHO + 2H_2O$, door hem genoemd:
zuur lantanuurzuur-kalium.

Het kristalwater wordt bij 100° uitgedreven.

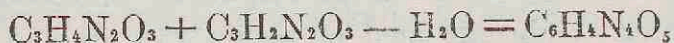
Hij analyseerde ook het praecipitaat met salpeterzuur-zilver, na het eerst bij 100° gedroogd te hebben, welke analyse hem echter deed vermoeden, dat in het onderzochte zilverzout het zuur niet meer als zoodanig aanwezig was.

Bij ontleding van het lantanuurzuur-lood door zwavelwaterstof, verkreeg hij een gomachtige,

niet kristallijne massa, in water gemakkelijk, in alcohol niet oplosbaar.

Zooals werd medegedeeld, had SCHLIEPER eenige overeenkomst opgemerkt tusschen zijn zuur en het allantuurzuur van PELOUZE; later heeft men algemeen aangenomen, dat die twee identisch zijn en daaraan de formule $C_3H_4N_2O_3$ toegekend, die grootendeels hypothetisch is.

Alhoewel niet bewezen, beschouwt men oxalantine als een verbinding van gemeld zuur met parabanzuur — H_2O :



en geeft men aan het lantanuurzuur van SCHLIEPER, identisch beschouwd met het allantuurzuur van PELOUZE, behalve gemelde formule $C_3H_4N_2O_3$, daarenboven de structuurformule:



Wat nu betreft de vorming van zijn lantanuurzuur, deze verklaart SCHLIEPER door aan te nemen, dat allantoïne, in alkalische oplossing H_2O opnemende (zie pag. 7 en 9) om een lichaam $C_4H_6N_4O_4$ te vormen, door langer contact of door verwarming met alkaliën gesplitst wordt in zijn lantanuurzuur en in ureum:



SCHLIEPER had ureum aangetroffen onder de gevormde produkten.

¹⁾ Zie verder daarover Prof. E. MULDER, Scheik. Aant. II. pag. 19, 96, 98.

Het lichaam $C_4H_8N_4O_4$, een zuur, ontstaat, wanneer allantoïne in geconcentreerde kali-loog wordt opgelost, die oplossing met azijnzuur genutraliseerd en daarbij alcohol gevoegd totdat een troebeling ontstaat.

Toen SCHLIEPER deze proef deed, zette zich na de toevoeging van alcohol op den bodem van het schaaltje een olieachtige vloeistof af, het kaliumzout van reeds vermeld zuur $C_4H_8N_4O_4$, waaraan hij den naam geeft van *hydantoïnezuur*¹⁾.

Uit SCHLIEPER's mededeelingen echter blijkt niet voldoende, dat het door hem geanalyseerde lichaam een corpus chemicum was, zoodat GERHARDT²⁾, op grond van dat onderzoek alleen, het bestaan van zulk een zuur niet kon aannemen.

Later heeft men het dan ook voor identisch gehouden met het zuur $C_3H_6N_2O_3$, waaraan men denzelfden naam, nl. van *hydantoïnezuur* gaf, en dat naar BAEYER ontstaan zou door hydantoïne met barytwater te koken³⁾:



of door allantoïne aan denzelfden invloed bloot te stellen, welke laatste reactie door den hoogleeraar MULDER⁴⁾ niet bevestigd is geworden.

Het voorgaande doet zien, dat er betreffende

1) Ann. Ch. Ph. 67, 233.

2) Traité de Chem. Org. T. I, p. 527.

3) Ann. Ch. Ph. 130, 160.

4) Schick. Aant. deel II. 113.

de ontledingsprodukten van allantoïne nog veel blijft op te helderen. Het vorige jaar maakte de hoogleeraar MULDER onderzoekingen daaromtrent bekend ¹⁾; waarvan het volgende moet worden medegedeeld.

Vooreerst, wat betreft het *allantuurzuur* van PELOUZE.

Allantoïne, zonder verwarming met salpeterzuur behandeld, kan daarmede een verbinding aangaan ²⁾. Bij verwarming echter daarin opgelost, zooveel mogelijk tot droog toe ingedampt en opgelost in een weinig warm water, zet zich een lichaam af, waarvan de samenstelling met de formule: $C_4H_5N_5O_5$ overeenkomt en dat MULDER *allanzuur* noemt ³⁾; de moederloog nu bevat behalve salpeterzuur-ureum nog een ander lichaam, een zuur, een taaie massa vormende, maar waarvan de samenstelling niet overeenkomt met de formule door PELOUZE aan zijn allantuurzuur gegeven. Met de meeste waarschijnlijkheid leeren dus de proeven van MULDER, dat PELOUZE bij zijn analyses een mengsel heeft onder handen gehad, en dat dus de door hem gegeven formule geen waarde heeft. Onderzoekingen omtrent de inwerking van potassa op allantoïne ⁴⁾ leerden,

1) Schcik. Aant. II. 1—123.

2) Ibid. p. 59.

3) Ibid. p. 64.

4) Ibid. p. 96.

dat daarbij aanvankelijk een verbinding ontstaat van die beide lichamen en dat, bij langere inwerking, de allantoïne H_2O opneemt om een zuur $C_4H_6O_4N_2$ te vormen, dat nl., waaraan SCHLIEPER den naam van hydantoïnezuur gaf. De proeven van MULDER bevestigen dus in dat opzicht die van SCHLIEPER en de identiteit die men meende te moeten aannemen tusschen laatstgenoemd lichaam en dat, hetwelk BAEYER¹⁾ verkreeg door hydantoïne met barytwater te koken moet ontkend worden; beide hebben niets met elkander gemeen. Ten einde alle verwarring te voorkomen stelt MULDER voor²⁾, om het zuur, ontstaan door opname van H_2O door allantoïne, dus het hydantoïnezuur van SCHLIEPER, voortaan *allantoïnezuur* te noemen en den naam van *hydantoïnezuur* te behouden voor het lichaam, dat ontstaat wanneer H_2O wordt opgenomen door hydantoïne.

Niet zoo overeenstemmend met SCHLIEPER's resultaten, zijn die van MULDER wat betreft het *lantaanurzuur*. SCHLIEPER toch meende, dat dit een ontledingsprodukt was van zijn hydantoïnezuur (thans om vroeger gemelde redenen allantoïnezuur genoemd):



MULDER's onderzoekingen³⁾ daarentegen leiden

1) Ann. Ch. Pharm. 130, 160.

2) Scheik. Aant. II. 110.

3) Ibid. p. 100.

er toe, om het bestaan van die ontleding te betwijfelen.

Hij maakte allantoïne op nagenoeg dezelfde wijze als SCHLIEPER (zie pag. 2), nl. door urinezuur, in alkalische oplossing, met roodbloedloozout te oxydeeren.

Die ruwe allantoïne, in water opgelost, gaf geen praecipitaat met basisch azijnzuur-lood, dus was er geen lantanuurzuur-kalium in aanwezig, daar dit volgens SCHLIEPER door neutraal azijnzuur-lood na toevoeging van ammoniak gepraecipiteerd wordt. Evenmin ontstond een praecipitaat met basisch azijnzuur-lood, toen de allantoïne was opgelost in verdunde kali-loog, en daarna geneutraliseerd met azijnzuur en gefiltreerd. Het filtraat gaf bij indamping slechts azijnzuur-kalium en met alcohol geen praecipitaat. SCHLIEPER nu meende, dat bij de oplossing in kali-loog de allantoïne, H_2O opnemende, in lantanuurzuur en ureum ontleed wordt en wel in die mate, dat daarbij een groot verlies ontstaat van allantoïne.

Daar verder zuivere allantoïne bij oplossing in kali-loog ¹⁾ geen aanleiding geeft tot vorming van het lantanuurzuur van SCHLIEPER, blijkt diens meening omtrent het ontstaan van dat zuur onjuist te zijn, maar moet het reeds aanwezig geweest

1) Ann. Ch. Pharm. 67, 231.

zijn in zijn onzuivere allantoïne. Wellicht bevatte die nog roodbloedloogzout, in welk geval genoemd lantanuurzuur een oxydatieprodukt kon zijn van allantoïne.

Tot toetsing van die vooronderstelling loste MULDER ¹⁾ allantoïne op in kali-loog en voegde roodbloedloogzout toe, waardoor werkelijk oxydatie plaats had. Toen die volbracht was, zette zich na eenigen tijd een geleachtige massa af, gemengd met kristallen van geelbloedloogzout.

De na drogen tusschen filtreerpapier zijdeglanzende, alkalisch reagerende massa, werd in water opgelost en daarbij azijnzuur gevoegd, waardoor een zuur reagerend praecipitaat ontstond, schijnbaar amorph, maar dat door omkristallisatie uit warm water in zijdeglanzende naalden verkregen werd. De eigenschappen van dit lichaam vertoonden wel eenige overeenkomst met die van het zuur lantanuurzuur-kalium van SCHLIEPER, maar toch verschillen; zoo bevatte het 22,2 proc. stikstof, terwijl SCHLIEPER's zout 17,4 bevatte. De beschikbare hoeveelheid echter was te gering, om verdere analyses te doen of zich van de zuiverheid te overtuigen.

Zeer gaarne nam ik het voorstel aan, om het onderzoek van dit lichaam nader voort te zetten.

Ik stelde mij daarbij voor:

1) Scheik. Aant. II. 100.

1. Gemeld oxydatieprodukt van allantoïne aan een nader onderzoek te onderwerpen en
2. Dit produkt te vergelijken met het lantanuurzuur, zooals SCHLIEPER dat beschrijft, en na te gaan, welk verband er bestaat tusschen zijne en mijne uitkomsten.

Met het oog op het verschil tusschen de resultaten van SCHLIEPER en die van MULDER, hetwelk wellicht aan verschil in de bereidingswijze der stoffen, waarvan werd uitgegaan, moet worden toegeschreven, komt het mij voor, dat het niet van belang ontbloot is, om mede te deelen langs welken weg ik die gemaakt heb.

Tot de bereiding van het urinezuur werd de methode van DELFFS gevolgd: 100 gr. fijn gemaakte slangensexcrementen, opgelost in 100 gr. bijtende potasch en 1600 gr. water, werden gekookt totdat geen ammoniak meer ontwijkt; na filtratie liet men de oplossing in een kokend mengsel van 20 gr. zwavelzuur en 800 gr. water vloeien, waardoor het urinezuur zich terstond afscheidt, dat dan werd afgefiltreerd en doorgespoeld totdat het waschwater niet meer zuur reageerde.

Om vervolgens allantoïne te bereiden, werd de methode gevolgd, door MULDER¹⁾ het voordeeligst

1) Scheik. Aant. II. 39.

bevonden, waarbij urinezuur door loodsuperoxyde langzaam wordt geoxydeerd, namelijk bij gewone temperatuur onder den invloed van diffuus of van direct zonlicht. Het urinezuur, afkomstig van 170 gr. excrementen (d. i. 100 gr.) werd nog vochtig in een bekeerglas gebracht, een liter water en wat azijnzuur toegevoegd en daarbij dagelijks een weinig niet gedroogd loodsuperoxyde gedaan, totdat de kleur licht chocoladebruin bleef, waartoe langer of korter tijd noodig is, afhankelijk van de intensiteit van het zonlicht. De massa werd dan in een schaal eenige malen met water uitgekookt, gefiltreerd en het filtraat, na toevoeging van wat azijnzuur, gedeeltelijk ingedampt. Na een dag scheiden zich dan allantoïnekristallen af, terwijl de moederloog verder ingedampt, nog wat meer geeft. Na eenmalige omkristallisatie is de allantoïne zuiver. Van 100 gr. urinezuur wordt gewoonlijk 32 gr. allantoïne verkregen.

Een analyse van aldus bereide allantoïne gaf:

$C_4N_4H_6O_6$, eischt:

Koolstof . . .	30,2	30,3
Waterstof . . .	4,1	3,7,

waaruit blijkt, dat de allantoïne zuiver was.

Inwerking van roodbloedloogzout en kali-loog op allantoïne.

Vier gram allantoïne, bereid zooals is medege-
deeld, werd fijn gewreven, met wat water over-
goten en daarbij gevoegd zooveel kali-loog van
1,10 s. g. als tot oplossing noodig was, en een
weinig fijngemaakt roodbloedloogzout. Spoedig
verdween de kleur veroorzaakt door het rood-
bloedloogzout. Vóór dat de ontcleuring geheel ge-
eindigd was, nam ik een bijzondere, roodachtige
kleur waar, waarover later (zie pag. 18). Een
nieuwe hoeveelheid roodbloedloogzout werd toe-
gevoegd, gewacht tot de oplossing weder geheel
of bijna geheel ontcleurd was enz., totdat 16,6 gr.
roodbloedloogzout gebruikt was, nl. zooveel, dat
1 molecuul daarvan op 1 molecuul allantoïne kon
inwerken.

Telkens als de oxydatie veel vertraagde, werd
wat kali-loog toegevoegd. De kleur verdween
steeds langzamer en bleef ten slotte bestaan,

niettegenstaande de oplossing nog vrij kali-hydraat bevatte; het oxydatieproces was dus geëindigd. Gedurende de inwerking werd gestadig ammoniak ontwikkeld en zette zich nu en dan geelbloedloogzout af, dat door toevoeging van een weinig water werd opgelost.

Toen de oplossing gekleurd bleef, ook na toevoeging van nog meer kali-loog, werd zij gefiltreerd (ten einde een volkomen heldere oplossing te verkrijgen) en door voorzichtig toevoegen van azijnzuur zeer zwak zuur gemaakt.

Bij dat neutraliseeren kwam eenig koolzuur vrij, evenwel toe te schrijven aan het in de kali-loog reeds aanwezige en aan dat uit de lucht opgenomen. Toen de oplossing nog slechts zeer zwak alkalisch reageerde, zette zich in de geheele vochtmassa een wit kristallijn lichaam af, waarvan de hoeveelheid langzamerhand (in omstreeks een half uur) een maximum bereikte, na welken tijd de kristal massa van de moederloog werd afgefiltreerd.

Gemeld kristallijn lichaam nu werd tusschen filterpapier nagenoeg gedroogd en daarna in warm water op een waterbad opgelost. Bij bekoeling scheidden zich spoedig kleurlooze, zijdeachtige naaldjes af, die als bij vilt dooreenlagen; na nog eens op dezelfde wijze behandeld te zijn, waren zij nagenoeg vrij van geelbloedloogzout. Het is echter duidelijk, dat bij deze handelwijze nog

veel kon opgelost blijven en door de warmte ontleding veroorzaakt worden.

De volkomen droge kristallen wogen 0,9 gram.

Uit het filtraat zette zich slechts zeer weinig meer van dat kristallijne lichaam af, nu echter vermengd met kristalletjes van geelbloedloogzout. Ten einde van de afzetting van dat laatste lichaam geen last te hebben en toch alles van het eerstgenoemde in eens te kunnen verzamelen bleek naderhand de tijd van vier à vijf uur voldoende te zijn, waarop in het vervolg gelet is.

Een tweede bereiding van dat kristallijne lichaam gaf geen gelukkige uitkomst, daar, door te dikwijls (nl. viermaal) omkristalliseeren uit warm water, ten einde ook de laatste sporen van bloedloogzout te verwijderen, ten slotte geen beduidende hoeveelheid kristallen overbleef.

Bij een derde bereiding werd evenveel allantoïne en roodbloedloogzout gebruikt als bij de eerste; verder 86 c. c. kali-loog van 1,10 s. g. en in het geheel 37,5 c. c. water. Het verwijderen van bloedloogzout geschiedde nu door de op een filter uitgedropen kristallen, na verstopping van den trechter, met water te overgieten, dat na eenigen tijd (omstreeks $\frac{1}{2}$ uur) te laten wegloupen, op nieuw water op te gieten enz.. Na een paar herhalingen was het bloedloogzout bijna geheel verwijderd; gedroogd tusschen filterpapier wogen de kristallen 1,8 gr. Deze

zuiveringsmethode is dus voordeliger dan de vorige; het drogen evenwel der gereinigde kristallen vereischt meer tijd.

Bij een vierde bereiding werd 10 gr. allantoïne even als te voren behandeld met 41 gr. roodbloedloozout, 210 c. c. kali-loog van 1,10 s. g. en 100 c. c. water. De zuiveringsmethode der kristallen was nu deze: door drogen tusschen filtreerpapier zoo goed mogelijk van de moederloog bevrijd, werden zij in een schaalje met zeer weinig water uitgetrokken, weder op een filtrum gebracht, gedroogd, uitgetrokken, enz.; na een paar herhalingen dier bewerking waren de kristallen bijna geheel van bloedloozout bevrijd en bedroegen, gedroogd, 6,5 gr.

Volgens de tweede wijze van zuivering moest 5,4 gr. verkregen zijn; deze derde is dus nog voordeliger, weshalve die in het vervolg steeds gebruikt is. Het spoedigst bereikt men het doel door de kristal massa, vóór ze op nieuw met water uit te trekken, tusschen filtreerpapier eerst geheel te laten drogen.

Bij de twee laatste zuiveringsmethoden verloor de massa langzamerhand haar kristallijn aanzien en werd een schijnbaar amorph wit poeder; na oplossen in warm water echter scheidden zich bij bekoeling de bekende zijdeachtige kristallen weder af.

Gelijk reeds gezegd is, ging de ontkleuring steeds langzamer, zoodat het moeilijk was te zien, wanneer er genoeg roodbloedloogzout bij de nog vrije kali-loog bevattende oplossing gevoegd was. Ten einde zekerheid te erlangen of niet bij veel langer staan ontkleuring zou intreden, werd bij de vierde en bij de vijfde bereiding vier dagen met neutraliseeren gewacht, gedurende welken tijd echter de kleur noch in intensiteit, noch in geaardheid veranderde, ook niet na toevoeging van meer kali-loog; meer roodbloedloogzout verhoogde alleen de intensiteit. Er was dus zeker genoeg kali-loog en roodbloedloogzout gebruikt.

Reeds is melding gemaakt van de roode kleur, die aan de ontkleuring voorafging. Die kleur treedt niet altijd met even groote intensiteit op; van welke omstandigheden dat afhangt, gelukte mij niet op te sporen. Bij de zesde bereiding was die duidelijker dan vroeger waar te nemen. Naauwkeuriger oplettende, merkte ik, dat de oplossing, vóór dat de roodgele eindkleur ontstond, een vuil bruinroode kleur aannam. Het blijven bestaan daarvan meende ik als het einde van het oxydatieproces te mogen beschouwen, welke meening door de drie volgende bereidingen bevestigd werd. Deze werden nl. tegelijkertijd ondernomen, zoodat het gemakkelijker was, om de verandering in kleur gedurende de oxydatie gade te slaan.

Wanneer die verandering het duidelijkst optreedt, is de kleur der oplossing, na toevoeging van roodbloedloozout, achtereenvolgens: roodgeel, heldergeel, licht wijnrood, roodbruin, welke laatste kleur aanvankelijk verdwijnt, maar op het einde van het proces blijft bestaan en dan door toevoeging van wat meer (0,5 à 1 gr.) roodbloedloozout in de gewone roodgele eindkleur overgaat.

Daardoor nu kon ik bij die drie bereidingen nauwkeuriger nagaan, hoeveel roodbloedloozout tot volkomen oxydatie vereischt wordt. Op 4 gr. allantoïne bleek 16, 16,3 en 16,2 gr. noodig te zijn, waarvan, volgens het zoo even medegedeelde hoogstens 0,5 à 1 gr. te veel is gebruikt; zoodat, om het proces geheel te eindigen ongeveer 1 molecuul roodbloedloozout op 1 molecuul allantoïne moet inwerken.

Ten einde mij te overtuigen, dat alle allantoïne ontleed werd, dat dus niets daarvan in het door neutralisceren gevormde praecipitaat aanwezig was, werd bij een weinig van de nog niet geneutraliseerde oplossing van een der bereidingen wat allantoïne gevoegd, waarna terstond ontkleuring intrad. Werd daarentegen in zulk een oplossing wat van het door neutraliseeren gevormde kristallijne praecipitaat gevoegd, dan veranderde de oplossing niet van kleur, zelfs nog niet na 5 dagen. Er bestond dus geen

vrees, dat uit dat kristallijne praecipitaat bij oxydatie secundaire produkten ontstaan waren, en evenmin daarvoor, dat het met nog onontlede allantoïne verontreinigd was. Zooals uit het volgende zal blijken, is genoemd praecipitaat het *zure kaliumzout* van een *nieuw zuur*, dat, ten einde omschrijvingen te vermijden, met den naam van *allantoxanzuur* zal worden aangeduid.

Zuur allantoxanzuur-kalium. Bovengemeld zout leverde bij analyse de volgende resultaten:

0,4020 gr. luchtdroog zout (1^{ste} bereiding) verloor 0,0006 gr. in gewicht bij 100°, overeenkomende met 0,14 proc., en gaf bij verbranding 0,1412 gr. koolzuur-kalium.

0,4116 gr. luchtdroog zout (3^{de} bereiding) verloor 0,0023 gr. in gewicht bij 100° en leverde bij verbranding 0,1411 gr. koolzuur-kalium op.

Het zout van de vierde bereiding werd ook geanalyseerd na omkristallisatie uit water van 50°.

Van het niet omgekristalliseerde zout verloor 0,4088 gr. 0,0006 gr. in gewicht bij 100°, d. i. 0,14 proc., en gaf bij verbranding 0,1448 gr. koolzuur-kalium, d. i. 20,09 proc. kalium in het bij 100° gedroogde zout.

Na omkristallisatie verloor 0,2158 gr. luchtdroog zout bij 100° niet merkbaar in gewicht en gaf bij verbranding, 0,0770 gr. koolzuur-kalium, d. i. 20,08 proc. kalium in het bij 100° gedroogde zout.

Uit de twee laatste analyses volgt, 1° dat het zout door warm water geen verandering ondergaat en 2° dat het met zeer groote waarschijnlijkheid geen mengsel van meerdere, maar één lichaam is.

0,3306 gr. van datzelfde zout, boven zwavelzuur gedroogd, gaf, bij verbranding met een mengsel van chroomzuur-lood en dubbel chroomzuur-kalium: 0,0497 gr. water en 0,3009 gr. koolzuur.

0,3038 gr., boven zwavelzuur gedroogd, gaf 56 c. c. stikstof bij 13° en 762^{mm}. bar.

0,3836 gr. boven zwavelzuur gedroogd zout der 10^{de} bereiding verloor bij 100° niet in gewicht en gaf 0,1370 gr. koolzuur-kalium.

0,5486 gr. boven zwavelzuur gedroogd zout derzelfde bereiding verloor bij 100° niet in gewicht en gaf bij verbranding met een mengsel van chroomzuur-lood en dubbel chroomzuur-kalium 0,0651 gr. water en 0,4885 gr. koolzuur.

De volgende opgave doet zien, hoeveel water het luchtdroge zout bij 100° verloor.

	1ste bereid.	3de bereid.	4de bereiding.	
			niet omgekrist.	omgekrist.
luchtdroogzout	0,4020 gr.	0,4116 gr.	0,4088 gr.	0,2158 gr.
gewichtsverlies na drogen bij 100°.	0,0006 gr.	0,0023 gr.	0,0006 gr.	0 gr.
gewichtsverlies in procenten.	0,14 gr.	0,55 gr.	0,14 gr.	0 gr.
methode gevolgd om het bloedloozzout te verwijderen.	herhaald omkrist. uit warm water.	herhaald uitwassen.	herhaald uitwassen.	herhaald uitwassen en omkrist. uit warm water.

Hieruit blijkt, dat het kaliumzout geen kristalwater bevat, ten minste geen, dat bij 100° wordt uitgedreven.

De analyses leiden tot $C_4N_3H_2KO_4$ als formule voor dit kaliumzout, nl. voor *zuur allantoxanzuurkalium*. 100 gew.- d. toch bevatten:

	1ste hereid.	3de bereid.	4de bereiding			10de bereid.	$C_4N_3H_2K_1O_4$ eischt
			niet omgekr.	omgekrist.			
				a	b.		
Koolstof.				24,8	24,8	24,2	24,4
Waterstof.				1,3	1,6	1,31	1,02
Stikstof.				21,8			21,4
Kalium.	19,8	19,5	20,09	20,08		20,10	20,07

De gevonden waarden stemmen voldoende met de berekende overeen om de formule: $C_4N_3H_2KO_4$ aan het kaliumzout, nl. aan *zuur allantoxanzuur-kalium*, toe te kennen.

Het zuur allantoxanzuur-kalium kristalliseert bij bekoeling uit de warme geconcentreerde waterige oplossing in zijdeglanzende, witte, als vilt dooreenliggende, lichte naaldjes. Bij vrijwillige verdamping zet het zich af als een witte, schijnbaar amorphe, tegen den wand opkruipende korst, die, in warm water opgelost, bij bekoeling weder de bekende naaldjes vormt.

Lang bewaard lost het zout niet meer volkomen helder in water op; er heeft dus ontleding plaats gehad. Na een maand kon evenwel door weging geen verlies in gewicht worden aangetoond. Een geconcentreerde heldere oplossing was na drie maanden een weinig troebel.

De waterige oplossing reageert zuur en geeft

1. met neutraal azijnzuur-lood een, eerst geleichachtig, spoedig kristallijn wordend, zwaar, wit praecipitaat, volkomen oplosbaar in een overmaat van neutraal azijnzuurlood, uit welke oplossing het door ammoniak weder wordt gepraecipiteerd,
2. met basisch azijnzuur-lood een praecipitaat als het vorige,
3. met salpeterzuur-zilver een vlokkig, wit praecipitaat, een weinig oplosbaar in warm water, waaruit het zich bij bekoeling weder gedeeltelijk afzet en dat gemakkelijk oplost in

azijnzuur en in ammoniak, welke oplossingen bij koken onveranderd blijven; uit de ammoniakalische oplossing wordt het door azijnzuur gepraecipiteerd. Noch met ijzerchlorid, noch met gyps-water, zwavelzuur-magnesium of zwavelzuur-koper ontstaan praecipitaten.

Barytwater geeft een wit, geleiachtig neerslag, in water, ook in kokend, niet oplosbaar, wel in azijnzuur. Zoutzuur geeft geen praecipitatie van het vrije zuur. Chloorbaryum doet geen praecipitaat ontstaan, na eenige dagen echter scheiden zich weinig kleine, harde, heldere kristalletjes af (zie pag. 31).

De waterige oplossing op een waterbad tot droog toe ingedampt en weder opgelost, vertoont dezelfde reacties.

Bij gewone temperatuur is het zout oplosbaar in 116 deelen water.

Wordt bij een mengsel van het kaliumzout en alcohol azijnzuur gevoegd, dan lost niets op; dus wordt het zuur, onder die omstandigheden ten minste, door azijnzuur niet uit zijne zouten verdreven, daar anders azijnzuur-kalium zou opgelost zijn.

Wordt bij eenzelfde mengsel zoutzuur gevoegd, gefiltreerd en de alcohol verdampt, dan zet zich daaruit een menigte kleine kristalletjes af, oplosbaar in water en in alcohol en sterk zuur reageerende.

Uit de bereidingen op pag. 14 enz. vermeld, kon

niet worden opgemaakt, hoeveel van het kaliumzout in het geheel wordt gevormd, daar, bij het zuiveren van bloedloogzout, veel kon verloren gaan. Toch was het, in verband met hetgeen later zal volgen van belang, om die hoeveelheid, ten minste eenigzins naauwkeurig, te kennen.

Van dit kaliumzout zet zich af en blijft noodwendig in oplossing.

Ten einde de eerste hoeveelheid te bepalen, werd 4 gr. allantoïne op de gewone wijze geoxydeerd en gencutraliseerd. Na eenigen tijd werd de afgezette kristal massa op een filtrum gebracht en dit in een linnen doek uitgeperst, zoodat de kristallen bijna volkomen van de moederloog bevrijd werden en van die loog tevens zoo weinig mogelijk verloren ging. Die moederloog bedroeg 116 c. c. De uitgeperste kristallen wogen, volkomen gedroogd: 3,8 gram.

Wat nu de hoeveelheid zout betreft, nog in de moederloog opgelost, zoo is het moeilijk om deze direct te bepalen. Op de volgende wijze echter kon worden nagegaan, hoe groot die minstens zijn moet. Bij een geconcentreerde oplossing van het kaliumzout werd wat van de moederloog gevogd; daardoor ontstond geen praecipitaat en het mengsel bleef volkomen helder, waaruit volgt, dat in de moederloog geen lichamen voorkomen, die de oplosbaarheid van het kaliumzout in water verminderen, zoodat in die loog even-

veel van dat zout is opgelost als in een even-groote hoeveelheid water het geval zou zijn. Nu is bij gewone temperatuur één deel kaliumzout oplosbaar in 116 deelen water en daar de moederloog van deze laatste bereiding 116 c. c. bedroeg, moet bij de 3,8 gr. uitgekristalliseerd zout nog 1 gr. bijgeteld werden om de geheele gevormde hoeveelheid te verkrijgen; dus geven 4 gr. allantoïne 4,8 gr. kaliumzout.

Bij een volgende proef gaf 4 gr. allantoïne 4 gr. kaliumzout in vasten staat; de moederloog bedroeg 70 c. c. bevatte dus nog 0,6 gr.; derhalve gaven 4 gr. allantoïne 4,6 gr. kaliumzout.

Nu is allantoïne: $C_4N_4H_6O_3 = 158$ en zuur allantoxanzuur-kalium: $C_4N_3H_2KO_4 = 195,2$; wanneer alle allantoïne in dat kaliumzout was omgezet, dan zou uit 4 gr. allantoïne 4,9 van dat zout gevormd zijn.

Uit het geringe verschil tusschen die theoretische hoeveelheid en die zoo even genoemd (4,8 en 4,6) volgt, dat werkelijk *bijna alle allantoïne in allantoxanzuur wordt omgezet* en bijgevolg, dat er weinig andere produkten ontstaan.

Allantoxanzuur-lood. Een gedeelte van het kaliumzout der derde bereiding werd bij gewone temperatuur in water opgelost en door een oplossing van neutraal azijnzuur-lood in twee gedeelten fractionnair gepraecipiteerd. Elke drup-

pel van het azijnzuur-lood veroorzaakte een volumineus, wit praecipitaat, dat spoedig korrelig kristallijn werd en gemakkelijk bezonk; het eerst gevormde praecipitaat verdween weder bij omroeren. Er werd een zoo klein mogelijke overmaat van het neutraal azijnzuur-lood genomen, omdat het praecipitaat daarin oplosbaar is (zie pag. 23). Beide praecipitaten werden driemaal doorgespoeld en tusschen filtreerpapier gedroogd.

0,5101 gr. luchtdroog zout van het eerste praecipitaat verloor 0,0005 gr. in gewicht bij 100°, overeenkomende met 0,098 proc., waaruit volgt, dat het loodzout geen kristalwater bevat, ten minste geen, dat bij 100° wordt uitgedreven. Na verbranding bleef 0,3136 gr. loodoxyd over.

0,3601 gr. van het tweede praecipitaat, bij 100° gedroogd, gaf bij verbranding met koperoxyd 0,0223 gr. water en 0,1857 gr. koolzuur.

Als dit loodzout overeenkomt in samenstelling met het kaliumzout, dan kan de formule er van zijn: $C_4N_3HPbO_4$ ($Pb = 207$).

	Gevonden		$C_4N_3HPbO_4$ eischt
	1ste praecip.	2de praecip.	
Koolstof		14,0	13,2
Waterstof		0,68	0,27
Lood	56,7		57,1

Hieruit blijkt: vooreerst, dat de geanalyseerde loodverbinding een zout is van hetzelfde zuur als het kaliumzout, en ten tweede, dat de twee

praecipitaten genoeg met elkander in samenstelling overeenstemmen om een grond te meer op te leveren voor de bewering, dat het onderzochte kaliumzout geen mengsel was, wat reeds werd afgeleid uit het gelijke kaliumgehalte van het niet en van het wel omgekristalliseerde zout, (zie pag. 21).

Het kaliumzout der vijfde bereiding werd in warm water opgelost, de eenigzins troebele oplossing gefiltreerd en evenals bij de vorige bereiding van het loodzout, met neutraal azijnzuur-lood gepraecipiteerd, maar nu in eens, daar de vorige analyse toch geleerd had, dat fractionnaire praecipitatie een zelfde lichaam geeft. Het praecipitaat werd tusschen filtreerpapier gedroogd en bleef toen 3 dagen boven zwavelzuur staan:

0,3352 gr. gaf, met koperoxyde verbrand, 0,0295 gr. water en 0,1686 gr. koolzuur.

0,575 gr. gaf 58,75 c. c. stikstof bij 14°,4 en 768 mm. bar..

Vergelijken wij deze analyse van het loodzout met de vorige:

	Gevonden			eischt	
	3 ^{de} bereiding.		5 ^{de} bereid.		C ₄ N ₃ HPbO ₄
	1 ^{ste} praecip.	2 ^{de} praecip.			
Koolstof		14,0	13,7	13,2	
Waterstof		0,68	0,97	0,27	
Stikstof			12,1	11,6	
Lood	56,7			57,1	
	bij 100° gedroogd.		boven zwavelzuur gedroogd.		

dan vinden wij, dat ook het stikstof-gehalte de gestelde formule van het loodzout, ergo die van het kaliumzout, bevestigt.

Het filtraat van het loodzout reageerde sterker zuur dan de oplossing van het kaliumzout, waarvan was uitgegaan; door neutraal azijnzuur-lood ontstond daarin geen praecipitaat meer, wel door basisch azijnzuur-lood.

Het feit, dat het filtraat van het praecipitaat met neutraal azijnzuur-lood sterker zuur reageerde dan de oplossing van het kaliumzout, waarvan werd uitgegaan, is geheel in overeenstemming met de formules $C_4N_3H_2KO_4$ en $C_4N_3HPbO_4$. Van een zuur zout uitgaande verkrijgt men een neutraal zout, dus moet vrij zuur optreden.

In harmonie met dat vrijworden van zuur is het, dat het verkregen loodzout minder bedroeg dan zou gevormd worden, indien al het kaliumzout in hetzelfde loodzout werd omgezet.

2,4 gr. kaliumzout nl., met neutraal azijnzuur-lood gepraecipiteerd, gaf 3,4 gr. loodzout, terwijl bij volkomen omzetting van het kaliumzout in het zout $C_4N_3HPbO_4$ 4,4 zou moeten gevormd zijn.

4,9 gr. kaliumzout, op dezelfde wijze gepraecipiteerd, leverde 7,4 gr. loodzout op in plaats van 8,8.

Het filtraat van dit laatste werd met basisch azijnzuur-lood gepraecipiteerd en gaf toen nog 0,8 gr. van een loodhoudend praecipitaat, dat,

luchtdroog, bij 100° niet in gewicht verminderde en waarvan 0,5927 gr., na verbranding, 0,388 gr. loodoxyd gaven, overeenkomende met 60,7 proc. lood. Dit praecipitaat is dus niet hetzelfde als dat met neutraal azijnzuur-lood, want dat bevat 56,7 proc. lood. Zooals later (pag. 40) uitvoeriger zal worden medegedeeld wordt het *allantoxanzuur* bij het vrijkomen uit zijne zouten gedeeltelijk ontleed, onder vorming van koolzuur; waardoor zich laat verklaren, dat het laatste praecipitaat meer lood bevat dan allantoxanzuur-lood, daar het loodgehalte te gering is voor een basisch zout.

Allantoxanzuur-zilver. Een gram luchtdroog kalium-zout van de vierde bereiding werd opgelost in water van 50°, de eenigzins troebele oplossing gefiltreerd en het filtraat in drieën fractionnair gepraecipiteerd met salpeterzuur-zilver, de geleiachtige praecipitaten driemaal doorgespoeld en gedroogd tusschen filtreerpapier.

Alleen het tweede praecipitaat werd tot analyse gebruikt:

0,2988 gr. luchtdroog zilverzout verloor 0.0108 gr. bij 100°, overeenkomende met 3,61 proc.. Boven 112° werd het langzaam ontleed, blijkbaar aan het steeds afnemen in gewicht; bij 121° verdween de zuiver witte kleur. Na gloeijen bleef over 0,1164 zilver, d. i. 40,4 proc. in het bij 100° gedroogd zout. De formule $C_4N_3H_2AgO_4$ eischt 40,8.

Bij verhitting smelt dit zout zeer regelmatig zonder eenige ontploffing (onderscheid van allantoxyan-zuur-zilver.)

Allantoxyan-zuur-baryum. Een oplossing van chloorbaryum gaf in de waterige oplossing van het kaliumzout geen praecipitaat, wel zetten zich na 1 à 2 dagen eenige weinige kristalletjes af. Deze werden tusschen papier gedroogd; het waren kleine, harde doorschijnende naaldjes, in water niet merkbaar oplosbaar; op vochtig reageerpapier gelegd veranderden zij de kleur niet; door verdund zwavelzuur losten zij niet op, maar verloren wel hunne doorschijnendheid en werden wit; op platina-blik verhit, werden zij ook wit (verloren kristalwater?), smolten, bliezen op onder bruinwording, verbrandden en lieten koolzuur baryum terug; de kristalletjes vormden dus een organische baryumverbinding.

Wordt bij de oplossing van het kaliumzout in plaats van chloorbaryum, barytwater gevoegd, dan ontstaat een geleiachtig, wit praecipitaat, dat door koken niet verandert en oplost in azijnzuur. Aanvankelijk verdween het met barytwater gevormde neerslag weder, zoodat met baryt ook een oplosbaar zout schijnt gevormd te worden, wellicht een zuur zout. Het praecipitaat, door barytwater ontstaan, werd op een filtraat uitgewasschen tot dat het filtraat niet meer alkalisch reageerde en toen gedroogd; het waschwater gaf

met zwavelzuur slechts een zeer geringe troebeling; bijgevolg is het praecipitaat in water zeer weinig oplosbaar. Neutraal azijnzuur-lood, zoo veel toegevoegd totdat het loodzout blijft opgelost, verhindert de praecipitatie door barytwater.

0,1607 gr. van het luchtdroge, baryumhoudende praecipitaat werd onder een exsiccator in een paar dagen tot een bruinachtig poeder, dat niet meer veranderde; in het geheel had het bij dat drogen 0,0008 aan gewicht verloren; na verbranding bleef 0,1062 gr. koolzuur-baryum over.

Als dit barytzout in samenstelling overeenkomt met het loodzout, zou de samenstelling zijn: $C_4N_3HBaO_4$.

	$C_4N_3HBaO_4$
gevonden:	eischt:

Baryum 46,2 proc.	46,9 proc.
-------------------	------------

De analyse van het baryumzout bevestigt dus de formules voor het kaliumzout en het loodzout aangenomen.

Andere lichamen, ontstaan bij de oxydatie van allantoïne door roodbloedloozout en kali-loog. De moederloog van het ruwe allantoxanzuur-kalium bevatte, behalve nog wat van dat zout, geel- en roodbloedloozout, verder azijnzuur-kalium, azijnzuren ammoniak en een weinig vrij azijnzuur, wellicht nog daarenboven een of meerdere andere lichamen, hoewel niet veel, zooals volgt uit de op pag. 26 medegedeelde proeven.

In die moederloog gaf gypswater een gering, wit praecipitaat, niet oplosbaar door toevoeging van azijnzuur, wel door salpeterzuur, dat zich dus in zoover als oxaalzuur verhiel.

Ten einde na te gaan, of ook ureum aanwezig was, werd 20 c. c. moederloog op een waterbad tot bijna droogwordens toe ingedampt en daarbij alcohol gevoegd. Wat oploste was lichtgeel, bevatte geel- noch roodbloedloogzout en gaf noch met barytwater, noch met salpeterzuur-zilver, noch met neutraal azijnzuur-lood praecipitaten. Door mercurid-nitraat ontstond een praecipitaat als van ureum, dat gedroogd 0,3 gr. woog, overeenkomende met 0,017 gr. ureum, waarvan dus de geheele moederloog (65 c. c.) 0,055 gr. zou bevatten. Eenzelfde praecipitaat met mercurid-nitraat ontstond, wanneer eerst het bloedloogzout met ijzerchloride en dan het ijzer door ammoniak uit de moederloog verwijderd was.

Aanhangsel. Inwerking van roodbloedloogzout en kali-loog op allantoïnezuur. Allantoïne, in kali-loog opgelost, neemt H_2O op en vormt allantoïnezuur; in verband met de beschreven oxydatie van allantoïne was het belangrijk te onderzoeken, hoe allantoïnezuur zich daarbij zou gedragen.

Daartoe werd 2,5 gr. allantoïnezuur-kalium, gemaakt volgens het voorschrift van Mulder ¹⁾,

1) Scheik Aant. II, 107.

met kali-loog en roodbloedloog behandeld op dezelfde wijze als vroeger allantoïne. Na neutralisatie met azijnzuur zetten zich insgelijks kristallen (0,9 gr.) af, die als vroeger van bloedloogzout gezuiverd werden. 0,3857 gr. daarvan, aan de lucht gedroogd, verloor bij 100° slechts 0,0007 gr. in gewicht, bevatte dus geen kristalwater; na verbranding bleef 0,1338 gr. koolzuur-kalium over, overeenkomende met 19,68 proc. Allantoxanzuur-kalium, $C_4N_3H_2KO_4$, eischt 20,07 proc..

Met neutraal azijnzuur-lood, met salpeterzuur-zilver en met barytwater ontstonden praecipitaten, die zich verhielden als die van laatstgenoemd zout.

Door omkristallisatie uit water van 60° vormden zich weder de bekende, zijdeglanzende, witte kristallen, zoodat zoowel *allantoïne* als *allantoïnezuur*, op genoemde wijze geoxydeerd, aanleiding geven tot de vorming van eenzelfde lichaam: $C_4N_3H_3O_4$.

Afzondering van allantoxanzuur door zwavelwaterstof.
Ten einde dit zuur in vrijen staat te verkrijgen, werd 5,1 gr. kaliumzout (5^{de} ber.) tot loodzout gemaakt (zie de analyse daarvan pag. 28), in water verdeeld en door zwavelwaterstof ontleed; het zwavellood werd afgefiltreerd en het filtraat, dat geen lood meer bevatte en sterk zuur reageerde, onder een exsiccator geplaatst.

Dit filtraat gaf met salpeterzuur-zilver een

praecipitaat, wel veel gelijkende op dat in het kaliumzout, maar minder geleiachtig; de groote massa zette zich spoedig af, terwijl de vloeistof daarboven troebel bleef; bij het kaliumzout zet zich alles ineens af en de vloeistof daarboven wordt helder; door koken met water wordt uit geen van beide praecipitaten zilver gereduceerd. Gedeeltelijk ingedampt, geeft het bij bekoeling kleine, harde, kleurlooze kristalletjes, in water oplosbaar. Na indamping tot droog toe en weder oplossing ontstaat met salpeterzuur-zilver een nog minder geleiachtig, meer kristallijn praecipitaat dan te voren.

Na een paar dagen zetten zich eerst vrij groote, langwerpige, plaatvormige kristallen af, later lange naaldjes; beide waren niet scherp van elkander onderscheiden, zoodat ik ze voor één lichaam hield. Dit afzetsel (0,2163 gr.) verloor boven zwavelzuur niet in gewicht; de groote kristallen werden slechts een weinig dof.

Uit de moederloog kristalliseerden verder enkel naaldjes (0,1 gr.). Bij verder verdampen tot droog toe bleef zeer weinig over van een gekleurde kristal massa, bestaande uit naaldjes en plaatjes, die aan de lucht vochtig werden.

Van het eerste afzetsel gaf:

0,2163 gr., bij verbranding met koperoxyd,
0,0914 gr. water en 0,2241 gr. koolzuur.

Van het tweede afzetsel gaf:
0,0976 gr. 29 c. c. stikstof bij 11°,1 en 770 mm. bar.

	Gevonden		$C_4N_3H_3O_4$	$C_4N_3H_3H_4 + Aq.$	$C_4N_3H_3O_4 + 3 Aq.$
	1ste afz.	2de afz.	eischt:	eischt:	eischt:
Koolstof	28,2		30,5	27,4	22,3
Waterstof	4,7		1,9	2,8	4,18
Stikstof		35,8	26,6	24,0	20,4

Uit de opgegeven cijfers volgt, dat het eerste afzetsel niet het vrije allantoxanzuur met één of meer moleculen kristalwater kan geweest zijn. Geen van beide afzetsels leverde stof genoeg tot een volledige analyse, zoodat het onbeslist bleef of beide ééNZelfde lichaam of meer waren. In elk geval blijkt, dat het vrije zuur, door zwavelwaterstof uit het loodzout afgezonderd, hetzij geheel, hetzij gedeeltelijk, ontleed wordt.

Reeds de geringe hoeveelheid kristallen, die zich afscheidden, maakte ontleding waarschijnlijk. Uit de gebruikte hoeveelheid loodzout had ongeveer 3 gr. vrij zuur moeten ontstaan, terwijl de beide afzetsels te zamen slechts weinig meer dan 0,3 gr. bedroegen.

Het bij deze ontleding gevormde zwavellood werd doorgespoeld totdat salpeterzuur-zilver nog slechts een geringe troebeling veroorzaakte. Dat waschwater, boven zwavelzuur verdampende, gaf slechts weinig vaste stof en beschimmelde gedeeltelijk.

Daar het loodzout, vóór de behandeling met

zwavelwaterstof in samenstelling overeenkwam met het kaliumzout (zie pag. 28), heeft de ontleding dus plaats gehad tijdens de vrijwording van het zuur.

Er mag op gewezen worden dat, indien beide afzetsels éézelfde lichaam zijn, dat dan de verhouding van koolstof en stikstof een andere is dan bij de geanalyseerde zouten; ook de verhouding van koolstof tot waterstof zou dan een verandering ondergaan hebben.

Zijn beide praecipitaten werkelijk éézelfde lichaam, dan kan de vermindering van het koolstof- en toename van het stikstofgehalte door uittreden van koolzuur veroorzaakt zijn (vergeleijk pag. 40).

Afzondering door zwavelzuur. Nu het niet gelukt was, om het vrije zuur door zwavelwaterstof af te zonderen, lag voor de hand, om zulks met zwavelzuur te beproeven; ontstonden dan dezelfde produkten, zoo volgde daaruit, dat bij ontleding met zwavelwaterstof geen reductie, maar slechts ontleding plaats vindt; kwam daarentegen het zuur vrij, dan was het mogelijk, zelfs waarschijnlijk, dat zwavelwaterstof reductie veroorzaakt.

3,4 gr. loodzout (gemaakt uit het kaliumzout der 6^{de} ber., omgekristalliseerd uit water van 82°) werd in water verdeeld en ontleed door een hoeveelheid verdund zwavelzuur (10 c. c. bevatte

1,847 gr. zwavelzuur), niet voldoende om alles in loodsulphaat om te zetten. Na twee dagen werd gefiltreerd en het sterk zure filtraat boven zwavelzuur geplaatst. Reeds den volgenden dag hadden zich kleine, harde, doorschijnende kristalletjes afgezet (0,23 gr.; theoretisch moest 1,6 gr. vrij zuur ontstaan), korter en dikker dan die door ontleding met zwavelwaterstof gevormd. Uit de moederloog scheidde zich bijna niets meer af.

Het loodsulphaat werd met water verwarmd en gefiltreerd; uit het boven zwavelzuur geplaatste filtraat scheidde zich kleine naaldjes af.

Tot een tweede ontleding door zwavelzuur werd 7,4 gr. loodzout genomen, dat, in 24 c. c. water verdeeld, langzaam met 10 c. c. verdund zwavelzuur (10 c. c. bevatte 1,847 gr. zwavelzuur) vermengd werd, dus met minder dan tot volkomen ontleding noodig is.

Van tijd tot tijd werd omgeroerd, waarbij gasbellen ontweken. Na een paar dagen hadden zich boven in de vloeistof eenige kristalletjes gevormd, waarna gefiltreerd werd en het sterk zure filtraat boven zwavelzuur gezet.

Reeds spoedig scheidde zich kristalletjes af, gelijkende op het eerste afzetsel der vorige ontleding. Na 3 dagen bedroegen die 0,58 gr.; luchtdroog, verloren zij boven zwavelzuur niet in gewicht. Uit de moederloog zetten zich nog meer kristallen af, maar nu vooral naaldvormige, veel grooter

dan de naaldjes der vorige ontleding; daarenboven plaatjes, die, opdrogende, bruin gekleurd werden. De groote naalden, aanvankelijk kleurloos, werden boven zwavelzuur geheel wit; datzelfde gebeurde spoedig bij verhitting in een buisje tot ongeveer 70° ; boven 150° begonnen zij bruin te worden; omstreeks 180° vertoonde zich een wit aanslag in het buisje. Op platinablik verbranden zij volkomen.

Het afzetsel in plaatjes werd boven zwavelzuur niet wit; het vervloede in vochtige lucht, wat niet gebeurde met de naalden.

Van het eerste afzetsel gaf 0,1946 gr. 54,5 c. c. stikstof bij $14^{\circ},5$ en 761 mm. bar., overeenkomende met 32,8 proc.. Vergelijken wij dit met het product door de ontleding met zwavelwaterstof verkregen:

Gevonden:		
Ontleding met zwavelwaterstof. tweede afzetsel.	Ontleding met zwavelzuur. eerste afzetsel.	$C_4N_3H_3O_4$ eischt.
Stikstof 35,86	32,8	26,6

dan vinden wij, dat het zuur niet alleen ontleed wordt, wanneer het door zwavelwaterstof wordt vrij gemaakt, maar ook wanneer zulks door zwavelzuur geschiedt.

Op pag. 38 is melding gemaakt van gasbellen, tijdens de ontleding vrijkomende. In verband daarmee werd bij het kaliumzout een weinig water

en daarna wat zoutzuur gevoegd, waarbij aanvankelijk enkele gasbelletjes vrij kwamen; bij verwarming evenwel toonde een regelmatige ontwikkeling daarvan de ontleding van het vrijkomende zuur aan. Dezelfde proef werd herhaald met zwavelzuur in plaats van zoutzuur en het gas in barytwater opgevangen; het buisje, waarin het kaliumzout met water en verdund zwavelzuur zich bevond, was in een waterbad geplaatst, dat langzaam verwarmd werd. Bij 40° à 50° kwamen enkele gasbellen vrij; bij 60° ging de ontleding snel en regelmatig voort, terwijl in het barytwater een praecipitaat ontstond.

Ten einde te zien of het zuur ook ontleed wordt, wanneer het zonder verwarming uit zijne zouten wordt afgescheiden, werd 0,49 gr. kaliumzout met zeer weinig water en met een, tot volkomen ontleding ontoereikende, hoeveelheid zwavelzuur (0,0923 gr., verdund tot $\frac{1}{2}$ c. c.) even geschud en daarna in een gesloten buisje aan zich zelf overgelaten. Aanvankelijk was geen gasontwikkeling waar te nemen, maar na ongeveer een uur hadden zich in het geheele mengsel een menigte gasbellen ontwikkeld, die, in barytwater gevoerd, een praecipitaat veroorzaakten.

Evenzoo verhield zich het loodzout zoowel bij verwarming als bij gewone temperatuur.

Uit het medegedeelde volgt, dat *allantozan*zuur, door zwavelzuur of zoutzuur uit zijn zouten afge-

scheiden wordende, *zelfs bij gewone temperatuur ontleed wordt onder ontwikkeling van koolzuur.*

Het verdient opmerking, dat van alle bekende afgeleiden der urinezuur-reeks *allantoxan* het eenige is, dat in vrijen staat bij *gewone temperatuur* ontleed wordt; wel geschiedt dit bij *verwarming* van *uroxan* en *alloxan* in waterige oplossing, waarbij dan ook koolzuur uittreedt. Van *uroxan* en *alloxan* is het *allantoxan* echter gemakkelijk te onderkennen; van *uroxan*, daar dit door zwavelzuur of zoutzuur uit een geconcentreerde oplossing van het kaliumzout, als een wit praecipitaat wordt afgescheiden; van *alloxan*, door dat *allantoxan*-zilver bij koken met water niet gereduceerd wordt, wat met *alloxan*-zilver spoedig het geval is.

Het *alloxan*-zilver ontploft zwak bij *verhitting* (WÖHLER EN LIEBIG¹⁾), terwijl het zilverzout van *allantoxan* daarentegen zeer regelmatig smelt.

Ook wordt het zuur *allantoxan*-kalium door lang liggen aan de lucht niet rood, zooals reeds spoedig het geval is met zuur *alloxan*-kalium (SCHLIEPER²⁾).

De laatste proeven doen zien, dat het nog niet

1) Ann. Ch. Pharm. 26. 295.

2) Ann. Ch. Pharm. 55. p. 253.

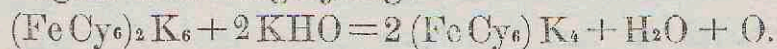
gelukt is om de omstandigheden te treffen, waaronder het vrije zuur zonder ontleding uit zijne zouten wordt afgescheiden; wellicht kan het in vrijen staat niet bestaan. Uit het verschil in kristalvorm der verschillende afzetsels volgt, dat onder de omstandigheden, waaronder ik gewerkt heb, behalve koolzuur minstens twee of drie vaste lichamen bij die ontleding ontstaan.

Ten einde te onderzoeken of het zuur daarbij geheel of slechts ten deele ontleed wordt, trachtte ik het kaliumzout weder te maken; daartoe werd 0,111 gram van het eerste praecipitaat van de tweede ontleding met zwavelzuur (zie pag 39) opgelost in weinig water en de zure vloeistof geneutraliseerd met verdunde kali-loog en geneutraliseerd met azijnzuur tot zwak zure reactie; aanvankelijk bleef de oplossing helder, maar na $\frac{1}{2}$ uur seheidde zich iets af, dat na een paar uur werd afgefiltreerd en gedroogd tusschen filtreerpapier; het was een kleine hoeveelheid, zijdeglanzende kristalletjes, gelijkende op allantoxanzuur-kalium. Zij wogen evenwel 0,008 gr., terwijl de hoeveelheid, die uit 0,111 gr. allantoxanzuur gevormd kan worden, 0,13 bedraagt, welke hoeveelheid niet in de 3 c. e. bedragende moederloog kan opgelost zijn (zie pag. 24).

Opmerkingen, betreffende het beschreven oxydatie-proces. Uit het medegedeelde blijkt, dat bij de oxydatie van allantoïne $C_4N_3H_6O_3$ door roodbloedloogzout en kali-loog, in hoofdzaak allantoxan-zuur: $C_4N_3H_3O_3$ en NH_3 ontstaan.

Het zuurstofgehalte is dus grooter geworden, wat te wachten was, aangezien een oxydatie-middel is aangewend. Het koolstofgehalte is hetzelfde gebleven; dit nu kon slechts verminderen of door uittreding van koolzuur, waarvan niets gemerkt is, of door het ontstaan van andere koolstofhoudende lichamen, die evenwel slechts in kleine hoeveelheden gevormd worden. Met de vermindering van het stikstof- en waterstofgehalte correspondeert de uittreding van ammoniak. De formule is dus in harmonie met de reacties waaronder het lichaam ontstaat.

Bij oxydatie van organische stoffen door roodbloedloogzout en kali-loog geschiedt de reactie volgens deze vergelijking:

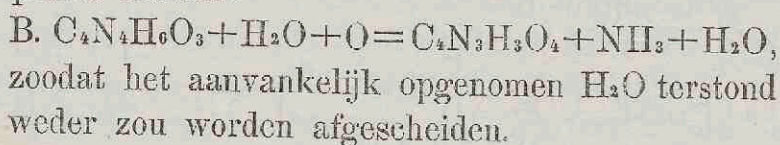


Er komt dus op 1 molecuul roodbloedloogzout, $\frac{1}{2}$ molecuul zuurstof vrij. Daar nu (zie pag. 19) 1 molecuul roodbloedloogzout gebruikt wordt op 1 molecuul allantoïne, zoo neemt bij deze oxydatie 1 molecuul allantoïne $\frac{1}{2}$ molecuul zuurstof op. Daar verder (zie pag. 26) bijna alle allantoïne in allantoxan-zuur wordt omgezet en daarbij veel ammoniak vrijkomt (zie pag. 15), zoo kan de

hoofdreactie bij de beschreven oxydatie door deze vergelijking uitgedrukt worden:



Daar hetzelfde lichaam $C_4N_3H_3O_4$ ook ontstaat uit allantoïnezuur (allantoïne + H_2O), zou men wellicht geneigd zijn om te meenen, dat bij de vorming van $C_4N_3H_3O_4$ uit allantoïne eerst H_2O wordt opgenomen en allantoïnezuur ontstaat. In dat geval echter zou de reactie op deze wijze plaats hebben:



Afgaande dus op vergelijking A, uit de verkregen cijfers afgeleid, heeft men geen recht om aan te nemen, dat allantoïne eerst H_2O opneemt. Integendeel leiden die cijfers tot het besluit, dat allantoïnezuur (d. i. allantoïne + H_2O) bij die oxydatie H_2O verliest.

Van geen lichaam staat veelal de formule genoegzaam vast, zoolang deze niet door een onderzoek naar de ontledingsprodukten bevestigd is. Uit de analyses echter volgt, dat de formule $C_4N_3H_3O_4$, voor allantoxanzuur aangenomen, slechts weinig van de waarheid kan afwijken.

Aangaande de structuur van dat zuur is, zoolang de ontledingsproducten nog niet nader bekend zijn, zeer weinig met zekerheid te zeggen. Wil

men zich eenigzins een voorstelling vormen, hoe die zou kunnen zijn, dan moet men uitgaan van de structuurformule van allantoïne en vergelijking A.

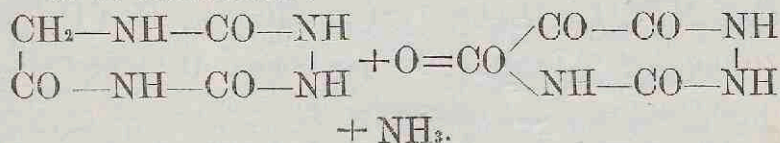
Neemt men voor *allantoïne* aan:

$3\text{CO} \cdot 4\text{NH} \cdot \text{CH}_2$, dan zou *allantoxanzuur* kunnen zijn:

$4\text{CO} \cdot 3\text{NH}$, volgens:

$3\text{CO} \cdot 4\text{NH} \cdot \text{CH}_2 + \text{O} = 4\text{CO} \cdot 3\text{NH} + \text{NH}_3$,

of in affinitciten:



Het lantanuurzuur van Schlieper in verband met de medegedeelde proeven.

SCHLIEPER meende, dat zijn zuur ontstond door ontleding van allantoïne. De proeven van MULDER (zie pag. 10) leiden er toe om aan te nemen, dat die vorming niet zoo geschiedt. Hij komt tot het besluit, dat gemeld lantanuurzuur wellicht een oxydatieprodukt is van roodbloedloogzout op een oplossing van allantoïne in potassa. Tot toetsing van die vooronderstelling onderwierp

hij, zoo als reeds is medegedeeld, allantoïne aan gemelde oxydatie en verkreeg daarbij het lichaam, dat hier als zuur allantoxanzuur-kalium beschreven is, in eigenschappen afwijkende van het zuur lantanuurzuur-kalium van SCHLIEPER.

Beide hebben evenwel de zure reactie en het gepraccipiteerd worden der waterige oplossing door alcohol gemeen. Overigens treffen wij belangrijke verschillen aan.

De oplosbaarheid van SCHLIEPER's zout in koud water is meer dan 10 maal grooter dan die van allantoxanzuur-kalium. Zijn zout kristalliseert uit de waterige oplossing langzaam in harde kristalkorsten, terwijl allantoxanzuur-kalium zich gemakkelijk in zijdeglanzende viltachtig dooreenliggende prisma's afzet (evenwel bij SCHLIEPER's zout ontstaan ook naaldjes en wel sneeuw witte, volumineuse, als de waterige oplossing met alcohol behandeld wordt). SCHLIEPER's zout wordt door neutraal azijnzuur-lood en door salpeterzuur-zilver slechts gepraccipiteerd met toevoeging van ammoniak, allantoxanzuur-kalium terstond, terwijl dit zilverzout door ammoniak juist oplost en wel *zeer* gemakkelijk. SCHLIEPER's kaliumzout verliest bij 100° twee moleculen kristalwater, terwijl het mijne bij die temperatuur onveranderd blijft.

Tot vergelijking der samenstelling diene het volgende:

SCHLIEPER vond voor zijn lantanuurzuur

Allantoxanzuur- kalium (zie vroeger):	het kristalw.	
	medegerekend:	niet medegerekend:
Koolstof	24,8	22,2
Waterstof	1,3	4,0
Stikstof	21,8	17,2
Kalium	20,0	12,0
		24,9
		3,1
		19,4
		13,6

Het is duidelijk dat het door mij ontlede kaliumzout, wat de samenstelling betreft, niet uit het zuur lantanuurzuur-kalium van SCHLIEPER is af te leiden, noch omgekeerd.

Afgaande op opgenoemde verschillen, kan men geen identiteit tusschen die twee lichamen aannemen.

Een andere vraag evenwel is, of wellicht het lantanuurzuur van SCHLIEPER een mengsel was van allantoxanzuur en andere stoffen. Hoewel dat niet zoo gemakkelijk is uit te maken, omdat men niet weet welken invloed wellicht bijmengselen op het proces hebben kunnen, zoo meen ik toch, afgaande op hetgeen SCHLIEPER mededeelt en wat ik zelf heb gevonden, dat zulks niet waarschijnlijk is en wel op grond van de verhouding der zure kaliumzouten tegenover salpeterzuur-zilver. Terwijl nl. SCHLIEPER's zuur lantanuurzuur-kalium door salpeterzuur-zilver niet geprecipiteerd wordt dan na toevoeging van ammoniak, geschiedt dit bij allantoxanzuur-kalium terstond, en wordt dit door ammoniak zeer gemakkelijk opgelost.

Behalve dat, volgt reeds uit de bewerkingen, die ik met het kaliumzout verricht heb (zie pag. 21 en pag. 28) voldoende, dat ik geen mengsel heb onderhanden gehad.

Het besluit waartoe de laatste beschouwingen leiden, is, dat van de twee veronderstellingen, die MULDER maakt omtrent het ontstaan van SCHLIEPER's lantanuurzuur, de waarschijnlijkheid pleit voor deze, dat gemeld zuur reeds aanwezig was in de ruwe allantoïne, die hij gebruikt heeft. Opmerking verdient dat, zooals reeds vermeld is (pag. 10), MULDER in de ruwe allantoïne, nagenoeg op dezelfde wijze bereid als die van SCHLIEPER, geen lantanuurzuur kon aantoonen. Toen ik die proef herhaalde met 10 gr. urinezuur kwam ik tot hetzelfde resultaat. Ik erlangde daarbij 2,5 gr. allantoïne met slechts weinig roode stof gemengd; de waterige oplossing van die allantoïne gaf met basisch azijnzuur-lood noch met alcohol een praecipitaat, zooals wel het geval moest zijn als deze SCHLIEPER's lantanuurzuur bevatte.

De laatste opmerkingen en mededeelingen doen zien, dat de vorming van SCHLIEPER's lantanuurzuur nog verre van verklaard is. Zij kunnen aanleiding geven tot het vermoeden, dat het urinezuur, waarvan hij was uitgegaan, niet volkomen zuiver was.

B E S L U I T.

Naar aanleiding van de medegedeelde proeven meen ik op de volgende resultaten opmerkzaam te mogen maken:

1. Bij oxydatie van allantoïne door roodbloedloogzout en kali-loog ontstaat een zuur, waarvan de samenstelling door de volgende formule kan worden voorgesteld:



en waaraan door mij den naam werd gegeven van *allantoxanzuur*.

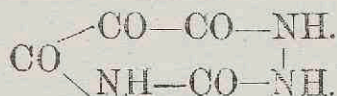
2. *Allantoxanzuur* is tweebasisch en wordt, vrij komende, gemakkelijk ontleed in koolzuur en andere produkten.

3. Bij de oxydatie van *allantoïne* tot *allantoxanzuur* ontstaat zeer weinig van andere lichamen.

4. De vorming van *allantoxanzuur* kan door deze vergelijking worden voorgesteld:



en de affiniteitsformule voor *allantoxanzuur* door:



5. *Allantoxanzuur* ontstaat ook, wanneer in

plaats van *allantoïne*, *allantoïnezuur* wordt geoxydeerd door roodbloedloogzout en kali-loog.

6. De vorming van het lantanuurzuur van SCHLIEPER is nog onverklaard.

T H E S E S.

I.

Een middel om uit te maken of de lichamen, die men tegenwoordig elementen noemt, zulks in werkelijkheid zijn, is het onderzoek der soortelijke warmte dier lichamen bij steeds hoogere temperaturen.

II.

Men heeft geen grond om aan te nemen, dat de eerste alcohol van een reeks evenveel koolstof- als zuurstof-atomen bevat.

III.

De kennis van het soortelijk draaiend vermogen van het polarisatievlak kan een hulpmiddel worden, om de structuur der lichamen te leeren kennen.

IV.

Of een stelsel, tot rangschikking in natuurlijke historie gebruikt, *natuurlijk* of *kunstmatig* genoemd wordt, is subjectief.

V.

Waarnemingen zijn theoretisch uitgelegde gewaarwordingen.

(BUYS BALLOT, Schets eener physiologie, enz.)

VI.

Wat THOMSEN aviditeit noemt, is nog niet scherp genoeg bepaald. Men zal geen verband tusschen de aviditeit van verschillende zuren vinden, vóórdat men ze in overeenkomstige toestanden beschouwt.

VII.

In het algemeen verdienen bij het experimenteeren de methoden, waarbij de fouten geëlimineerd worden, de voorkeur boven die, waarbij de fouten worden berekend.

VIII.

Natuurkunde en scheikunde in hare hoogste ontwikkeling kunnen :

1°. Voor elk lichaam een formule aangeven, waarin alle eigenschappen van dat lichaam als functies van elkander worden voorgesteld, en

2°. Het verband aantoonen, dat tusschen die formules bestaat.

IX.

Ik stem niet in met de woorden van KÉKULÉ: „Von einer eigentlichen Theorie kann bis jetzt in der chemie nicht die Rede sein.”

(Lehrb. org. Ch. I 95).

X.

Sans l'histoire de la science, il n'y pas de science complète.

(DAGUIN, Traité de Phys.)

XI.

Het is nog niet bewezen, dat de proeven van KNAPP met den BUNSEN'schen brander een wijziging noodig maken in de theorie der verbranding, door zuurstof veroorzaakt.

XII.

Het zou wenschelijk zijn, om de kleuren der chemische lichamen prismatisch te ontleden en dan te beschouwen in verband met de samenstelling dier lichamen.

XIII.

Het gestratificeerde licht in de GEISSLER'sche buizen ontstaat door een snelle opeenvolging van ontladingen.

XIV.

Het is goed, dat de nomenclatuur der chemische lichamen zich meer en meer grondt op de groepen, in die lichamen voorkomende.

XV.

Het voorkomen van gedegen zwavel in de vaste aardkorst is een gevolg van chemisme.
