

8 20 192
1891

Phys. 13 Nov. 1891
OVER

HET ONTSTAAN

EN

DE WIJZE VAN OPSPORING

VAN

ALDEHYDE IN AETHYLALCOHOL

DOOR

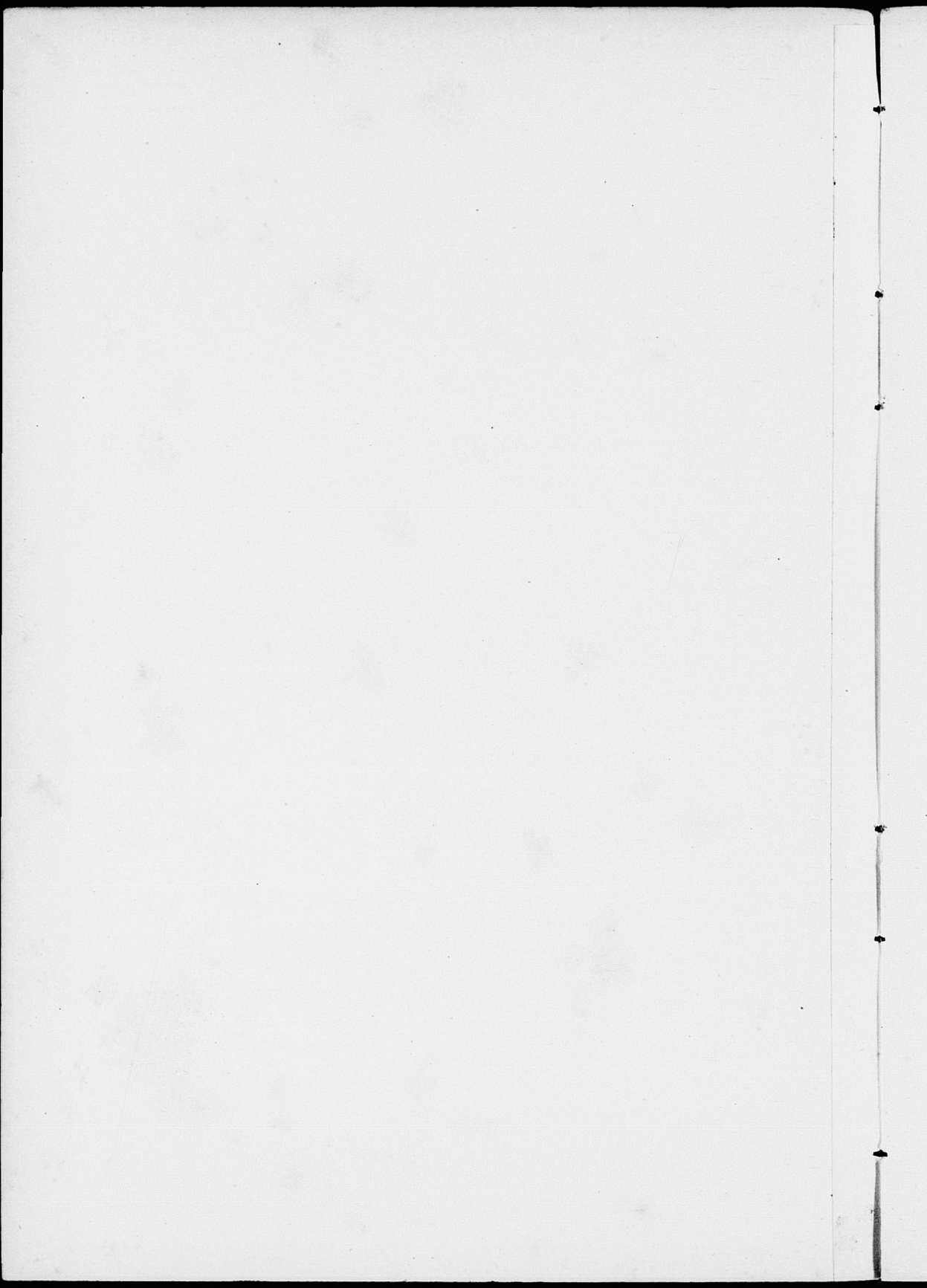
P. WOLTERING.



'S-HERTOGENBOSCH,
Firma **ROBIJNS & Co.**
1891

A. qu.
192

ALDEHYDE IN AETHYLALCOHOL.



OVER HET ONTSTAAN
EN DE WIJZE VAN OPSPORING
VAN
ALDEHYDE IN AETHYLALCOHOL.

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN

Doctor in de Artsenijbereidkunde,

AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE UTRECHT,

NA MACHTIGING VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS

Dr. H. SNELLEN,

Hoogleeraar in de Faculteit der Geneeskunde

VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAT DER UNIVERSITEIT,

TEGEN DE BEDENKINGEN VAN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE

TE VERDEDIGEN

op Vrijdag, 13 November 1891, te 3¹/₄ uur des namiddags

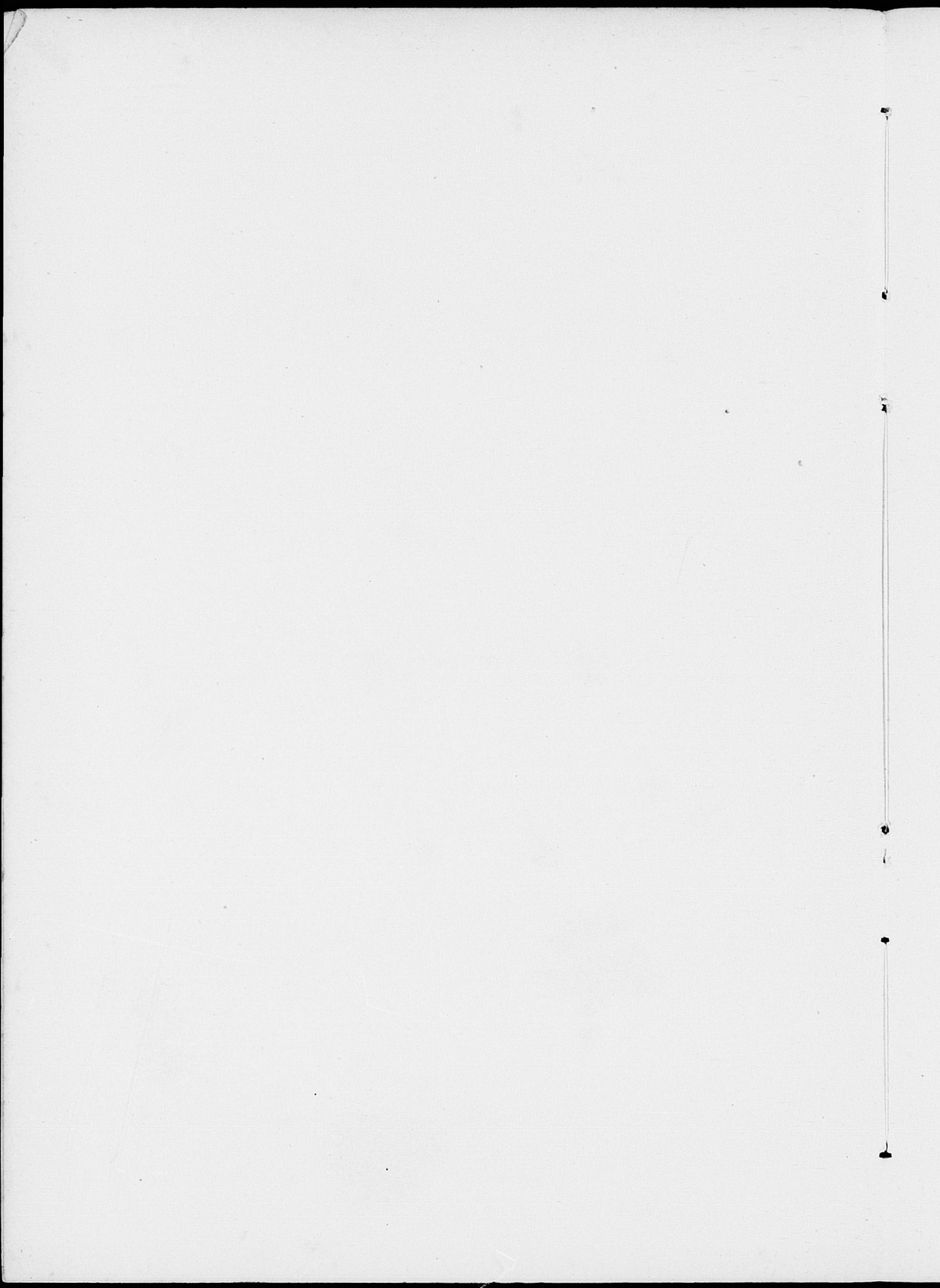
DOOR

**PETRUS MARTINUS JOSEPHUS MARIA
EDUARDUS WOLTERING,**

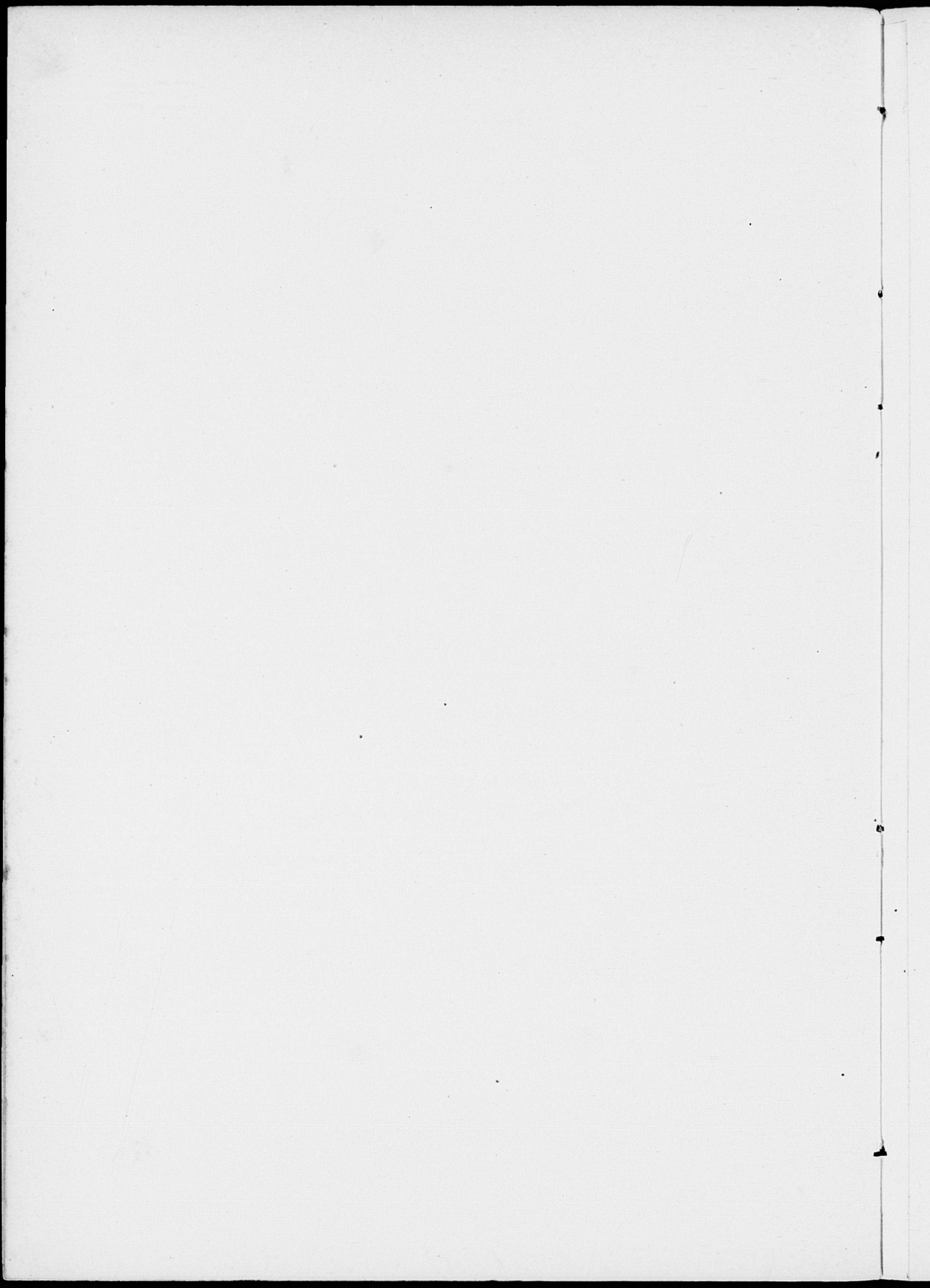
GEBOREN TE 's-BOSCH.



's-HERTOGENBOSCH,
FIRMA ROBIJNS & Co.
1891.



Aan mijnen Vader.



Het is mij een aangename plicht, U Hooggeleerde promotor, Prof. Dr. H. Wefers Bettink, mijnen oprechten dank te betuigen zoowel voor Uwe opleiding gedurende mijn verblijf aan de Academie, als voor Uwe hulp bij t samenstellen van dit proefschrift.

Uwe bereidwilligheid, waar het gold mij te helpen, zal steeds bij mij in dankbare herinnering blijven ; de wijze, waarop Gij U geheel aan Uwe taak wijdt, mij een voorbeeld zijn, dat ik zal trachten na te volgen.

Ook U, Hooggeleerde Prof. Dr. N. W. P. Rauwerhof, mijnen dank, voor wat Gij deedt voor mijne academische ontwikkeling. Gedurende ruim twee jaar had ik de eer Uw assistent te zijn. Op dien tijd zie ik altijd met voldoening terug, dan komt mij uwe

welwillendheid voor den geest en de liefde, waarmee Gij ons jongeren den weg weest op 't pad der wetenschap. 't Doet mij nog leed, dat het practische leven mij zoo spoedig aan uw omgeving onttrok.

Verder U allen, Professoren en Lectoren der philosophische faculteit, die door Uwe lessen aan mijne vorming hebt bijgedragen, de betuiging mijner erkentelijkheid.

INLEIDING.

Bij de keuze van het onderwerp voor mijn proefschrift heeft mij vooral de wensch geleid, zooveel mogelijk eene vraag te behandelen van zoodanigen analytischen aard, als m. i. het meest overeenstemt met den werkring van den pharmaceut, en meteen belangrijk uit een hygiënisch oogpunt. Op het gebied der practische hygiëne ligt voor de pharmacie een groot arbeidsveld open. Van de vele onderwerpen van dezen aard, welke mijne aandacht trokken, kwam mij als het meest geschikt voor een onderzoek naar de aanwezigheid en het ontstaan van verontreinigingen in consumptie-spiritus. Het groot actueel belang van zulk een onderzoek te bepleiten is bijna overbodig.

Met het oog op de gevolgen, welke het misbruik van dien spiritus na zich sleept, heeft de Staat getracht door middel van een wet het gebruik te beperken. Het is bijna niet noodig te bewijzen, dat de Staat hier met allen grond is te werk gegaan.

Von Kraft Ebing zegt in zijn Lehrbüch der Psychiatrie 1888, »Je nach Stand, Nationalität, Klima etc. diffirirt die Zahl der Irren a potu zwischen $\frac{1}{9}$ — $\frac{1}{3}$ der Aufnahmen in Irreanstalten. Dabei sind ungerechnet jene physisch und psychisch verkommenen Gewöhnheitsäüßer die sich in der Gesellschaft zum Schade der Familie, der öffentliche Sittlichkeit und Sicherheit umhertreiben.» In de Real-encyclopedie van Eulenberg vindt men, dat in de verschillende gestichten onder de krankzinnigen 13.69 % mannen en 1.16 % vrouwen aanwezig zijn, die aan dronkenschap hun ongeluk te danken hebben.

Dr. Garnier 1890 La Folie à Paris komt tot de vreeselijke cijfers van 24.91 % 1886—29.34 % 87.

Guislain vermeldt, dat in Rouaan 28, in Gent op de 100 krankzinnigen 14 alcoholici voorkomen.

In het verslag van het gesticht Coudewater vindt men, dat het gemiddelde percentage voor Nederland is 15.7 % voor mannen en 2 % voor vrouwen. Deze cijfers geven te denken, en zijn uit zich zelf welsprekender dan een uitvoerig betoog.

De beste maatregel tegen die gevolgen is onthouding. Ongelukkig is deze niet toe te passen.

Volgende feiten zullen, naar ik meen, bewijzen, dat men daarom toch niet lijdelijk heeft toe te zien, maar zich op een andere wijze kan wapenen om den vijand te bestrijden.

Vast staat het, dat de aethyl-alcohol ook in zuiveren staat een nadeelige werking uitoefent. 't Zal voldoende zijn hiervoor de proeven van Dr. van Spaink (Ueber die Einwirkung reiner Alkohols, Inaug. Diss. Jena) aan te halen, welke onder meer gevonden heeft, dat ook zuivere alcohol bij voortdurend gebruik een degeneratie der zenuwen teweeg brengt.

Evenzeer is het zeker, dat de verontreinigingen o. a. der hoogere alcoholen, (deze zouden volgens het Bulletin général de thérapeutique 75. Heft 3. giftiger zijn naar mate 't C gehalte hooger is) tot de schadelijkheid veel bijdragen. Een merkwaardig bewijs hiervoor levert het volgende geval, dat ons Dr. Lescoeur mededeelt en dat voorviel in het Laboratorium der physiologische Chemie te Rijssel.

Men had daar een droogstoof, waarin, in plaats van waterdamp, damp van amyl-alcohol circuleerde. De sluitingen waren niet geheel en al dicht en het vertrek, waarin vier laboranten werkten, vulde zich met sporen amyl-alcohol. Alle vier werden geïntoxiceerd met de

gewone verschijnselen, die het overvloedig gebruik van alcohol na zich sleept. Dit was te meer merkwaardig, daar primo slechts eenige centigrammen volgens de opname van Dr. Lescoeur konden zijn ingeademd; secundo, dat die stoornissen, welke men anders toeschreef aan de prikkeling van de slijmvliezen door den spiritus, zoo niet geheel, dan toch voor een groot deel, moeten worden toegeschreven aan de verontreiniging. Hieruit volgt, dat 't uit het oogpunt van de volksgezondheid niet voldoende is door wettelijke bepalingen te trachten 't gebruik te beperken.

Verder wil ik nog vermelden de mededeeling van J. Pierre, (J. de Pharm. et de Chim. 1889, p. 89), waar hij de schadelijkheid van aldehyde houdenden spiritus in een door hem geobserveerd geval, betoogt. Onderzoek dus, als 't kan, gedwongen contrôle op de zuiverheid van het gedestilleerd is m. i. een der middelen, die moeten worden aangegrepen om te zorgen, dat de kwaliteit de quantiteit niet helpt, waar het geldt het volk ten verderve te voeren.

Ik heb mij voorgesteld een kleine bijdrage te leveren voor dit onderzoek, en te trachten de wijze van opsporing en de wijze van ontstaan van een der verontreinigingen, het aldehyde, toe te lichten.

I.

De vorm, waaronder hier te lande de meeste spiritus wordt verbruikt, is die van jenever, een bij uitnemendheid nationaal product. Het was op het einde der 16^e eeuw, dat in Schiedam de eerste branderij werd opgericht. In 't begin der 17^e eeuw waren er reeds 12; langzamerhand verkreeg de mout- of korenwijn het burgerrecht, maar 't verbruik kwam eerst tot zijne volle ontwikkeling gedurende de oorlogen met Frankrijk 1672—1678, 1689—1697, toen de invoer van alle zoowel »Koele-» als »brandewijn» werd verboden.

Na den Rijswijkschen vrede, ten gevolge van het daarop met Frankrijk gesloten handelsverdrag, waarbij de invoer van Franschen brandewijn begunstigd werd, kwamen de branderijen deerlijk in verval, zoodat in dien tijd een branderij voor *f* 17.— verkocht werd. Na dien tijd, door opnieuw gerezen onlusten met

Frankrijk, kwamen zij tot meerderen bloei, zoodat men er in 1798, 260 telde. In dezen tijd bracht ook de groote aftrek, dien de Schiedammer gist had, 't zijne er toe bij om dezen tak van nijverheid te doen bloeien. Groote buitenlandsche concurrentie en de omstandigheid, dat men den goeden naam van het artikel niet steeds heeft hoog gehouden, hebben ook voor den brandewijn nu minder goede tijden doen aanbreken.

Onder jenever, de Schiedammer, wordt niet steeds hetzelfde verstaan. Afgezien van kleine verschillen, voortspruitende uit kleine détails der fabrikatie, heeft men grootere, voortvloeiende uit geheel verschillende methoden bij de bereiding in gebruik.

Een gedeelte van de jenever wordt bereid door her-distillatie van moutwijn, over jenever-bessen, hop, anijszaad, enz. Deze soort noemt men gebeide, dubbel gebeide; het grootste gedeelte echter wordt verkregen door den ketel bij de eerste destillatie langer af te stoken, zoodat men een product verkrijgt van laag spiritus-gehalte met alle voor- en naloopproducten. Deze operatie wordt daarom zoo lang voortgezet om een reiniging door kool mogelijk te maken, waardoor het product in hoofdzaak gezuiverd wordt. De reiniging van kool geeft nl. dan slechts een goede uit-

komst, wanneer 't gehalte aan spiritus laag is. Vervolgens wordt door middel van sterken zuiveren spiritus het geheel gebracht op een voldoende percentage 45%—49%. Een artikel, dat tegenwoordig zeer in den smaak valt, is »de oude jenever». Fijne jenever n.l. wordt door den tijd — onze voorouders begroeven de »vierkantjes» — zuiverder en beter van smaak. Tegenwoordig echter elimineert de kunstvaardigheid den factor tijd en kennen onze destillateurs bewonderingswaardig de kunst hun jenever te grimeeren en het jeugdig product een eerbiedwaardig uiterlijk te geven. Dat die kunsten niet alle even onschadelijk zijn, behoeft geen betoog.

Inlandschen brandewijn noemt men gezuiverden moutwijn, die door herhaalde destillatie met dusdanige stoffen wordt bereid, dat een speciaal aroma het destillatieproduct eigen wordt. Het hoofdbestanddeel van dit aroma is acetasa ethylicus.

II.

Zooals uit het voorgaande blijkt, is de jenever in meer of mindere mate verontreinigd met al de voor- en naloopproducten. — Een eerste plaats daarvan bekleedt het aldehyde, dat ik meer bijzonder tot onderwerp van mijn onderzoek koos, zoowel om zijn toxische als om zijn physische eigenschappen.

De toxische eigenschappen zijn door Coppola, (*Ann. de Ch. et d. Pharm.* 5, 140), bestudeerd, die vond, dat aldehyde snel bedwelmend werkt, dat de werking echter niet lang aanhoudt, wat met het lage kookpunt (*Würtz, Ann. de Chem. et de Pharm.* 123, 5, 13, 20—8° 760^m/m.) in verband kan staan. De toxische eigenschappen zijn reeds vroeger door Boutigny *C. R.* 47, 904, door proeven op zich zelf en door Poggiale *C. R.* 48, 337, op honden bestudeerd. Poggiale vindt als dosis toxica 0.7 gr. per K.G. lichaamsgewicht. In een ver-

gelijkende lijst van de toxiciteit der verschillende in zuiveren spiritus voorkomende stoffen, (Richer J. de Ph. et de Ch. 80, pag. 43), vindt men als toxische dosis voor 1 K. G. lichaamsgewicht voor aldehyde in verdunden staat 1.00—1.25 gr. tegen 7.75 gr. voor zuiveren alcohol, 1.1—1.5 voor amylalcohol.

Het aldehyde wordt door de longen uitgescheiden; het minste spoor ingenomen aldehyde kan men in de uitgeademde lucht weervinden. Het werkt irriteerend op de ademhalingswerktuigen.

In het *C. B. f. d. med. W.* 88, 4, 11, vinden we een studie van P. Albertoni, die de pathologische veranderingen, welke de weefsels ondergaan bij gebruik van aldehyde, behelst.

De stekende reuk en scherpe smaak zijn insgelijks hoedanigheden, die de afwezigheid van aldehyde in onzen comsumptie-spiritus op prijs doen stellen. De reuk is, zooals ik heb nagegaan, in 1 : 200.000 aq. nog goed waar te nemen; de smaak verraadt zijn aanwezigheid nog bij een verdunning van 1 : 100.000.

Daar het nu bijna onmogelijk is, het aldehyde door destillatie uit den alcohol af te scheiden, zoo zelfs dat Durin (*J. d. la Distill. Franc.* 274, 6 Année), zegt, dat de verwijdering der hoogere alcoholen daartegen is d'une extrême facilité relative, en over welk proces men beschouwingen kan vinden van Pierre en Puchot, (Ann

de Chim. et de Physiq. t. XXII, pag. 237), kan men begrijpen, dat de afwezigheid van het aldehyde door den rectificateur zeer wordt op prijs gesteld.

Het aldehyde is het eerst door Pinner en Cramer (Ber. d. d. Chem. Ges. 69—365), aangetoond in de voorloopp producten der destillaties. Zij bereidden uit 30.000 L. zuiveren spiritus 2 L. aldehyde, dus 1/150 volumprocent.

In de literatuur vindt men hier en daar verspreid opgaven over de hoeveelheden aldehyde, die in verschillende monsters spiritus zijn gevonden. Deze getallen loopen zeer uiteen, en geven ons eigenlijk een slecht inzicht omtrent den waren toestand. Bij de relatief hoge temperaturen, waarop de gisting plaats grijpt, zal natuurlijk 't aldehyde, waarvan de damp volgens Pierre bij 22° reeds een spanning heeft van 780^{mm}, (Ann. ch. Pharm. 80—3320), voor een groot gedeelte met het gevormde koolzuur ontwijken.

Daar nu bij de proeven omtrent de gistingsproducten meestal het oog geslagen is op de rest, zoo heeft ook wat o. a. betreft de opgave van Claudon en Morin, (C. R. T. 107—1109), die 100 K.G. rietsuiker deden gisten, het eindproduct hebben geanalyseerd en daarin slechts sporen aldehyde vonden, in deze richting twijfelachtige waarde. Eenigszins vreemd zal men op het eerste gezicht ook de opgave van Ekman (Chem. Ztg. 88—564),

vinden, dat in ruwen spiritus geen aldehyde voorkomt, maar dat het volgens zijn meening ontstaat door destillatie onder hoogen druk, filtratie door kool, etc. Hij vermeldt verder, dat hij in den spiritus der colonnenapparaten 1/1000 % heeft gevonden en in spiritus over houtskolen gefiltreerd 0.017 %, feiten, waarop wij later terug komen. Gaijon (C. R. 1887—1182), heeft in een branderij nagegaan hoeveel aldehyde in verschillende fractiën van een destillatie proces aanwezig waren, en vond, dat in 10 L. der eerste fractie 8.5 M³, in 10 L. der tweede fractie 0.18 cM³ voortkomt, en in handelssorten op 18 L. Bongoût de tête 1^e partie 0.50 cM³, Bongoût de tête, 2^e partie, sporen; 3 Bongoût de coeur, 0. De laatste opgave zal wel eenigszins te optimistisch zijn, daar ik onder de beste handelsmerken er geen heb kunnen vinden, dat aldehyde-vrij was.

In het Journal de pharmacie d'Alsace et Lorraine vinden we eene mededeeling van Ad. Koppe, die ons de uitkomsten mededeelt van een onderzoek van verschillende monsters spiritus, door Kahlbaum bij een destillatie in het groot genomen en getiteld: Alcohol de tête; 2 alcohol fin; 3 alcohol supra fin; 4 alcohol; 5 alcohol de queue. In No. 1, No. 4, No. 5 werd aldehyde gevonden, in No. 2, No. 3 niet. Verder had No. 4 iets minder dan No. 5. We kunnen dit laatste feit m. i. zoo verklaren, dat een polymerisatie

van het aldehyde heeft plaats gehad; het ontstane polymeer zou dan bij hooge temperatuur uiteenvallen, waardoor 't mogelijk is, dat in No. 2 en 3 niets, in No. 4 en 5 evenwel aldehyde gevonden werd. Dan heeft Koppe (l. c.) gevonden, dat in ontwijfelbaar zuivere kirsch geen aldehyde kan worden aangetoond. Ordonneau (*Sur la composition des eaux de vie de vin. J. d. Ph. et de Chem.* 86—360), heeft bij eene uiterst nauwkeurige fractioneering van 3 H. L. bepaald zuiveren Cognac 3 gr. aldehyde verkregen. Martinand (*J. d. l. Distillerie Franc.* 89—382), beschrijft proeven, waarbij de gisting verliep onder den invloed van zuivere gistsoorten der verkregen waren, door volgens de methode Hansen uit te gaan van één cel, en wel van de gist van Bordeaux, Bourgogne, Beaujolais en zuivere gist van den brandewijn. Hij heeft de aldehydeproductie bepaald met het reactief Gaijon, (zie bl. 24) en vond, aan aldehyde in 't product verkregen

met Gist van Bourgogne	0.276 ‰
» » » Bordeaux	0.346 »
» » » Beaujolais	0.138 »
» » » destilleerderijen	0.484 »

Gist uit de destilleerderijen geeft dus het meeste aldehyde; nog beter komt dit uit als men bovengenoemde soorten laat gisten in druivensap. Martinand

vond daarbij een gehalte aan aldehyde ontstaan door

Gist van Bourgogne	0.0184	‰
» » Bordeaux	0.0150	»
» » Beaujolais	0.0120	»
» » de destilleerderij	0.220	»

Op te merken is hierbij, ofschoon het slechts indirect dit onderwerp raakt, dat de brandewijn der bordeaux-gist, wat den smaak betreft, bovenaan staat, niettegenstaande het gehalte aan foeselachtige stoffen tweemaal zoo groot is als bij Bourgogne, en de helft meer dan de brandewijn door middel van Beaujolais-gist verkregen. Hetzelfde feit vinden we terug in onze jenever, die milder smaakt dan de colonne-spiritus en toch betrekkelijk minder zuiver is.

III.

De reacties op aldehyde zijn noch gering in aantal noch ontbreekt het aan gevoeligheid. Toch hebben zij een eigenaardig bezwaar, n.l. dat de meeste min of meer groepreagentia zijn, die of reageeren op dezelfde soort van stoffen of op reeksen zelfstandigheden van geheel verschillenden aard.

Daar we meer speciaal het oog hebben op de wijze, waarop het aldehyde in spiritus kan gevonden worden, hebben we ook speciale eischen aan de methoden te stellen, en wel primo moet de gevoeligheid groot genoeg zijn om het aldehyde in de verdunning, waarin het in spiritus voorkomt, te worden aangetoond; sec. moet zooveel mogelijk zulk een stof gekozen worden, die voor de stoffen, welke naast 't aldehyde het meest in spiritus voorkomen, ongevoelig is of waarvan ten minste de uitwerking op bedoelde zelfstandigheden bekend zijn. De eischen, aan de gevoeligheid te stellen, zijn

niet gering, als men nagaat in welke verdunning het aldehyde zich openbaart.

Zooals ik reeds vermeldde, is aldehyde bij een verdunning van 1 : 100.000 in water nog te proeven en in 1 : 200.000 nog te ruiken. Wat betreft de stoffen, die naast aldehyde van invloed kunnen zijn, hierbij heeft men met verschillende lichamen te maken, die of worden toegevoegd, of voortspruiten uit het proces der bereiding zelve. Het is met het oog op deze, dat het mij wenschelijk voorkomt eenige der voornaamste aldehyde-reacties, welke voor ons in een speciaal geval van belang kunnen zijn, afzonderlijk na te gaan en te bepaalder plaatse die opmerkingen te maken, welke naar ik meen, bij het gebruik van dienst kunnen zijn.

In de Berichte der Deutschen Chem. Gesells. Dl. 15-1637, beschrijft Tollens eene reactie, die zich op het reduceerend vermogen van aldehyde ten opzichte van ammoniacale zilveroplossing grondvest.

Liebig maakte reeds van deze eigenschap van het aldehyde gebruik en heeft deze reactie medegedeeld in de Ann. d. Pharm. 22—273, waarin hij het eerst een nauwkeurig onderzoek over het aldehyde heeft gepubliceerd.

De wijze, waarop Liebig deze reactie uitvoerde, liet

niet de in ons geval vereischte nauwkeurigheid toe.

Tollens heeft van dezelfde eigenschap gebruik gemaakt en een nieuw voorschrift gegeven, dat zich door grootere gevoeligheid kenmerkt.

Dit luidt: Los 3 gr. salpeterzuurzilver op in 30 gr. ammonia van 0,923 specifiek gewicht, verder 2 gr. NaOH in 20 gr. H_2O . Meng de beide vloeistoffen en gebruik ze een paar dagen later. Natuurlijk is omzichtigheid bij de bereiding aan te bevelen, daar er knalzilver kan gevormd worden, waarvoor ook Salkowski Ber. d. D. Chem. Gesells. 15—1731 op theoretischen grond heeft gewaarschuwd.

Het zg. Berthollet's knalzilver onstaat als een zwarte kristallijne stof, wanneer een oplossing van zilveroxyde in sterke ammonia wordt verdampt, en explodeert in drogen toestand reeds heftig bij de minste aanraking. Dat deze stof echter in vochtigen toestand gevaarlijk is — en men bij 't gebruik van het Tollens reagens met de mogelijkheid van het ontstaan van knalzilver zeer zeker rekening dient te houden, — leerde mij de volgende proef. Ik deed 10 cM.³ van het reagens in een vlak porceleinen schaalje en plaatste dit onder een bekersglas, zoodanig dat de verdamping niet werd verhinderd, in de vrije lucht. Na 6 dagen volgde een hevige ontploffing van zoodanige kracht dat van de gebruikte utensilien slechts splinters werden teruggevon-

den. De ontploffing volgde zonder dat een directe oorzaak, aanraking of slag, daartoe had aanleiding gegeven.

De proef met het Tollens reagens werd aldus uitgevoerd, dat bij 8 cM.³ van de te onderzoeken stof 1 cM.³ reagens werd gevoegd. Proeven met 1—50.000 aldehyde-oplossing deden mij deze verhouding als de beste kiezen; als tijd, waarna de ontstane verkleuring waargenomen werd, heb ik 15 minuten gekozen. Door proeven omtrent de gevoeligheid van het reagens bleek het mij, dat bij een verdunning van 1—10.000 tot 1—50.000 na 15 minuten nog een flinke verkleuring ontstond; dat verder een verdunning van 1—100.000 na 15 minuten niets, en na 2 uur een lichte verkleuring deed ontstaan. Bizondere redenen hebben mij er toe geleid, deze reactie op een andere wijze toe te passen. Een dezer redenen was de betrekkelijk geringe gevoeligheid; een tweede, dat elke andere reduceerende stof, die in den te onderzoeken spiritus voorkomt, storend werkt. Om aan deze bezwaren te gemoet te komen, gebruikte ik het reagens op de volgende wijze: In een kolf groot c. 6 L. werd de te onderzoeken stof gedaan en met behulp van een aspirator lucht door de vloeistof gezogen. Voor dat de lucht in den aspirator kwam, liet ik deze eerst over (niet door) sterke Ammonia strijken, vervolgens door een wattenfilter en dan door een zekere hoeveelheid

Tollensreagens, dat in een groote reageerbuis zich bevond. Was de vloeistof nu aldehydhoudend, dan werd de doorgezogene lucht daarmee bedeed, deze streek over sterke Ammonia om zich met ammonia te verzadigen, ten einde zoo 't Am. gehalte van het Tollensreagens niet te verzwakken.

Ik liet de lucht over, niet door de Ammonia strijken, om te verhinderen, dat de Ammonia 't aldehyde zou terughouden; 't wattenfilter diende om vloeistofdeeltjes die e. v. mede gevoerd konden worden, terug te houden. Telken male voerde ik gedurende 15 minuten lucht door, en verkreeg dan nog bij een verdunning van 1 : 100.000 en 1 : 200.000 een duidelijke verkleuring. Contrôle-proeven zijn genomen door gedurende een half uur lucht door te voeren, welke door gedestilleerd water was geleid; er werd toen geen verkleuring van het reagens waargenomen. Ik heb verder nog nagegaan of zuurstofvrije lucht een duidelijker resultaat gaf, en liet daarom de lucht eerst door een alkalische pyrogalloloplossing strijken; ik vond echter geen meerdere reductie. Bij elke proef werd ook een reageerbuisje met het reagens even lang aan het licht blootgesteld, om met de verkleuring van het reagens, door 't licht veroorzaakt, rekening te houden; deze verkleuring was echter bij den korten duur der proef telkenmaal onmerkbaar. Men kan zich de werking, bij deze wijze van

toepassing van het reagens aldus voorstellen, dat de Ammonia van het reactief 't aldehyde terughoudt, waardoor 't mogelijk wordt, dat ook bij een geringen concentratie-graad der aldehydehoudende vloeistof, die men onderzoekt, zich 't aldehyde in 't reagens ophoopt en zoo een flinke reactie veroorzaakt.

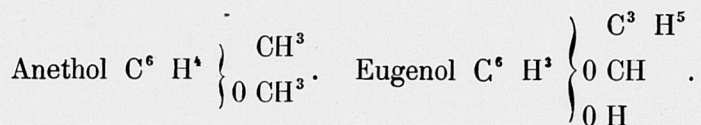
Men kan de reactie ook zoo uitvoeren, dat men in plaats van een reageerbuis met Tollensreactief een reageerbuis met Ammonia inlascht; voert men door deze Ammonia aldehydehoudende lucht en voegt er vervolgens 't Tollens reactief bij, dan kleurt zich dit insgelijks. De voordeelen, welke deze wijze van uitvoeren der reactie oplevert zijn ten eerste, dat het reactief ook bij grootere verdunningen, waarbij ons 't anders in den steek laat, dienstig kan zijn. Sec. dat het, terwijl het op de gewone wijze gebruikt, niet geschikt is voor 't opsporen van aldehyde in suikerhoudende vloeistoffen, het, op deze wijze toegepast, daarvoor geschikt is. Verder, dat wij bij toepassing van de beschreven methode zekerheid hebben, dat slechts uiterst vluchtige stoffen in casu aldehyde de reductie veroorzaakt hebben. Immers, naast suiker zijn nog verschillende stoffen, die in consumptie-spiritus kunnen voorkomen, tegenover dit reagens volstrekt niet indifferent, bijv. kaneelolie, anethol, ook ol. menthae pip. ol. Juniperi reduceeren alle in meer of mindere mate 't reagens. Past men echter

de reactie op de beschreven wijze toe, dan is deze reductie gelijk nul. Op zuiveren spiritus en zuiveren amylalcohol, volgens latere opgave bereid, toont 't reagens geen reactie. Paraldehyde en acetal reduceeren het evenmin. 't Aceton in mijn bezit veroorzaakte reductie; 't bleek mij echter, dat dit aan onzuiverheid was toe te schrijven.

Windish vermeldt (Zt. f. Spiritus-Industrie, 86) een reactie op aldehyde met behulp van zoutzuurmetaphe-nylenediamine ($C^6H^4(N.H^2)^2HCl$) in waterige oplossing. Zulk een oplossing gevoegd bij eene van aldehyde, geeft na verloop van 3—5 minuten een gele tot roode verkleuring. In geconcentreerde oplossingen ontstaat een gekristalliseerde intens rood gekleurde verbinding. Opgelost vertoont deze een prachtig roode kleur bij doervallend licht; bij opvallend licht fluorescentie. Ammonia en oplossingen der vaste alcalien doen de kleur verdwijnen; zuren laten de kleur weer te voorschijn treden. Deze verbinding dient opgevat te worden, als 't zout van een kleurlooze base.

Zooals ik mij heb overtuigd, is de reactie zeer gevoelig en in een verdunning van 1 : 200.000 nog goed waar te nemen. Is de aldehydehydende vloeistof spiritueus, dan kan men de reactie als «ringreactie» toe-

passen en zoo deze nog duidelijker doen te voorschijn treden. Ik heb de werking van dit reagens, dat ik in een verdunning van 1 : 25 aanwendde, door bij 10 cM³ der te onderzoeken stof 3 cM³ van gemelde oplossing te voegen, op enkele stoffen gecontroleerd. Op zuiveren spiritus, op nader te vermelden wijze bereid, werkt het niet. Acetal, dat ongevoelig was voor de Tollensche reactie, kleurde dit reagens even sterk als zuiver aldehyde, wat denkelijk met de zure reactie van 't reagens in verband staat. Paraldehyde wordt niet gekleurd, wel toonde het paraldehyde in mijn bezit reactie, deze werd echter na verwarming oneindig sterker, zoodat ik gerechtigd meen te zijn deze reactie aan eene bijmenging van aldehyde toe te schrijven. Bij verhitting werd het paraldehyde gedepolemeriseerd. Een verhitting van het door aldehyde gekleurd reagens gaf tot geen sterke verkleuring aanleiding. Met een geheele reeks van stoffen geeft zoutzuurmetaphenylenediamine echter reactie en wel eene analoog met die, van Ihl (Chem. Zt. 89. 13) met aniline zouten op houtstof, waarop echter reeds vroeger door Nickel Dr. M. Reiman's Färber Zt. 87. 15 opmerkzaam gemaakt is. Nickel meende dat de lignine-reactie met aniline-sulfaat eigenlijk een reactie op Eugenol is. Ihl merkt op (Chem. Zt. 90—465), dat 't een reactie is op alle derivaten van de groep C⁶ H⁵ CH³, zooals



Kaneel-aldehyde $\text{C}^6 \text{H}^5 \text{C}^3 \text{H}^6 0 \text{H}$.

Met deze stoffen nu geeft ons reagens insgelijks reactie, hetgeen, als we 't oog vestigen op zijn samenstelling, niet te verwonderen is. Over 't geheel is de reactie met derivaten van de groep $\text{C}^6 \text{H}^5$ ($\text{C}^3 \text{H}^5$) zwakker dan met zuiver aldehyde, maar toch dient er rekening mée gehouden te worden, daar de meeste van bedoelde stoffen voor de bereiding van consumptie-spiritus gebruikt worden, en bijv. een met anijsolie be-deelde spiritus een te donkere verkleuring geeft, zooals mij de proef ook leerde.

Verder zijn 't niet alleen de kunstmatig bijgevoegde stoffen, waarop wij in deze acht moeten slaan. E. Salzer (Chem. Ztg. Rep. 87. 304) meldt ons, dat in spiritus vanilline kan voorkomen, hoofdzakelijk in melasse-spiritus. E. Bauer (Chem. Ztg. Rep. 87) bevestigt deze mededeeling. Hij voegde bij 1 liter melassespiritus een spoor zwavelzuur, en destilleerde vervolgens in het waterbad af; het terugblijvende was eene olieachtige zelfstandigheid met een groene kleur. Door aether werd een uittreksel verkregen, dat naast microscopische naaldjes van hoogst waarschijnlijk Coniferylalcohol een amelijk groote hoeveelheid van een lichaam bevatte,

hetwelk zich zoowel door reuk naar kruidnagelen, als door een blauwkleuring met $\text{Fe}^6 \text{Cl}^2$ als Eugenol deed kennen.

Bauer spreekt als zijn meening uit, dat Eugenol zijn ontstaan zou te danken hebben aan een reductie van Coniferylalcohol.

Salzer meende, dat Vanilline zou worden toegevoegd, dit is echter onjuist. Bauer haalt daarvoor onderzoeken van Schleiber en van Lippman aan, die Vanilline in de beetwortels hebben aangetoond. In een later onderzoek van M. Karez (Chem. Zeit. 88, 38) bewijst deze, dat de naaldjes, die door Bauer voor Conferyl alcohol werden gehouden, ook werkelijk daaruit bestonden, zooals hem het smeltpunt en het oxydatieproduct (Vanilline) leerde; insgelijks vond hij, dat de andere stof Eugenol was. In een rest van een spiritus-distillatie vond ook ik een stof, die het Tollens-reactief reduceerde en zich met ijzerchloride oplossing kleurde. L. v. Itallie (Apoth. Ztg. 90. 697) vermeldde insgelijks 't feit, dat de resten van suprafijnen spiritus deze reacties kunnen vertoonen.

Een groot bezwaar bij 't gebruik van het reagens voor het opsporen van aldehyde is zijne buitengewone gevoeligheid voor nitrieten. Tieman raadt in zijn boek voor drinkwateronderzoek aan het zwavelzuur zout, om nitrieten in drinkwater aan te toonen. Het zoutzure zout wint het echter in vergelijk met zijne opgave nog aan

gevoeligheid. Bij eene oplossing van Kaliumnitriet van een sterkte van 1 : 5000000 is de reactie nog zeer duidelijk ; zooals men weet ontstaat er dan triamidobenzol.

De »Verein Schweizer Chemiker'' die deze reactie bij het onderzoek van spiritualiën gebruikt, heeft waarschijnlijk met het drinkwater niet zoo te tobben als wij, dat dit feit aan de aandacht is ontsnapt.

Ik heb nagegaan of men de hinderlijke werking van het nitriet door ureum kon neutraliseeren. Ik heb daartoe bij een 1% oplossing van Kalium nitriet met $\text{H}^2 \text{SO}^4$ zuur gemaakt eene oplossing van ureum gevoegd en even verhit ; na afkoeling verkreeg ik met het reagens in quaestie geene verkleuring meer. Na toevoeging van 1 cm^3 . aldehyde oplossing 1 : 1000 ontstond deze onmiddellijk.

Een ander inconvenient, dat waarschijnlijk met deze gevoeligheid voor nitrieten samenhangt, is het spoedig bederven van de lucht. Door het gehalte aan acid. nitrosum aan de atmosfeer kleurt zich het reagens spoedig donkerbruin, zoodat het telkenmale versch dient bereid te worden.

Het reactief Gayon, waarvan de bereiding en eenige bijzonderheden betreffende eene toepassing, waarbij het aldehyde gehalte der verschillende opeenvolgende frac-

ties eener destillatie zijn bepaald, te vinden zijn in de »Comp. R. t. CV. pag. 1019», is zijn ontstaan verschuldigd aan de omstandigheid, dat aldehyde van invloed is op eene met zoutzuur bedeelde Fuchsine oplossing, die door kaliumbisulfiet is ontleurd.

Dit feit was niet nieuw. Reeds vroeger (L'Union pharmaceutique Vol. 17) hebben Riche en Bardy een methode gepubliceerd om aethylspiritus in methyl aan te toonen, welke daarop berustte, dat in aethylspiritus aldehyde aanwezig is, en dit aldehyde reageerde op een ontkleurde Fuchsine oplossing.

Gayon nu heeft de voorwaarden, welke op deze reactie van invloed zijn, nagegaan en een voorschrift gegeven voor de bereiding van dit reagens.

Hij laat 1 gr. Fuchsine oplossen in kokend water, de koud gewordene oplossing verdunnen tot 1 L. en hierbij voegen 20 c.M.³ eener Bisulfiet oplossing van 30° Beaumé. Na eenigen tijd is de oplossing ontleurd of ten minste lichtgeel, dan voegt men 10 c.M.³ geconcentreerd HCl. toe. Werkt men in omgekeerde volgorde, dan kleurt zich 't reagens zonder meer met zuiveren spiritus lichtrood.

De oplossing is direct voor het gebruik geschikt. De werking ervan ligt m. i. in de vorming van een aldehyde kleurstof. De tint van het reagens, door aldehyde gekleurd, is niet identisch met die, welke ontstaat,

wanneer door het staan in de lucht het reagens zich rood kleurt, doordat het sulfiet zich tot sulfaat oxydeert, waarbij dan de oorspronkelijke Fuchsine-kleur weer voor den dag komt. Het spectroscopisch onderzoek heeft dit ook aangetoond. Het spectroscopisch beeld van een door Gayon's reactief gekleurde aldehyde oplossing vertoonde naast den rooden band der Fuchsine een violette. De juiste plaats van den band was 't mij niet mogelijk te bepalen, daar ik slechts een klein toestel ter mijner beschikking had. Een eenvoudige wijze om beide te onderscheiden hebben wij door gebruik te maken van een opmerking van Bornträger, die vond, dat de kleur door aldehyde ontstaan door sterke HCl. omslaat in donker-blauw groen en na eenigen tijd verdwijnt, terwijl de Fuchsine kleur door HCl., zooals bekend is, in donkergeel overgaat. Ik heb het reagens volgens het voorschrift der C. R. bereid en door verschillende gewichtsverhoudingen te veranderen nagegaan of de gevoeligheid te vermeerderen, het reactief zodoende te verbeteren was; dit was niet het geval.

Zijn houding tegenover verschillende stoffen, die in spiritualiën kunnen voorkomen, heb ik onderzocht en gevonden, dat het zuivere alcohol, volgens later opgave bereid, kleurloos laat, insgelijks gezuiverd amylicalcohol; op paraldehyde oefent het geen werking uit, op propyl- et butylalcohol evenmin.

Voor acetal echter toont het zich gevoelig en wel, omdat acetal zonder meer door het kaliumbisulfiet wordt ontkleurd. Doet men in een buis 20 c.M.³ geconcentreerde bisulfiet oplossing, voegt men daarbij 20 c.M.³ acetal, dan lost zich iets meer dan 1 c.M.³ acetal direct op, langzamerhand lost er hoe langer hoe meer op en komt de grens der vloeistoffen al hooger en hooger om op het laatst geheel te verdwijnen. Het acetal splitst zich dan. Dit zelfde gebeurt door toevoeging van het reactief Gayon bij acetal. Niet terstond, maar na eenigen tijd krijgt men zelfs in het zuiverste acetal, waarin met het reagens van Crismer (zie pag. 29) geen aldehyde meer was aan te toonen, de donkerste aldehyde reactie; voor Aceton toont zich het reagens even gevoelig als voor aldehyde.

Verder heb ik nagegaan of oxydeerende stoffen, die in spiritus kunnen voorkomen, ook schadelijk werken. Een zwakke salpeterzuuroplossing, waterstofsperoxyde en zwakke Cl. oplossing zijn van geen kleurenden invloed. Wordt door sterke werking van oxydantia 't reagens veranderd, dan vertoont de ontstane tint een groot verschil met die, welke door aldehyde te voorschijn wordt geroepen.

De reactie heb ik altijd aldus uitgevoerd. In een reageerbuisje, waarop een c.M.³ verdeling aangebracht is, werd 8 c.M.³ van de te onderzoeken vloeistof gedaan

en daarbij 5 druppels van het reactief gedruppeld uit een druppelfleschje, dat nagenoeg druppels van constant gewicht gaf. Uit proeven daaromtrent genomen bleek, dat bij een gegeven concentratie ook een gegeven aantal druppels de duidelijkste reactie gaf bij een verdunning van 1 : 100000, nl. 5 druppels.

De kleur ontstaat niet direct, maar eerst na zekeren tijd en om te weten, wanneer op deze wijze werkend de kleur het krachtigst was, werden telken male na 10 minuten in een gereedstaand reageerbuisje met dezelfde quantiteit aldehyde solutie 5 druppels van 't reagens gevoegd. De kleur bereikt hare grootste intensiteit bij een verdunning van 1 : 100000 na c. 10 minuten, terwijl bij andere verdunning deze tijd iets langer of korter was. De kleur eenmaal op haar sterkte gekomen blijft slechts korten tijd constant, om dan te verbleeken.

Deze omstandigheid, gevoegd bij het feit dat, als 't gehalte aan aldehyde der onderzochte stof betrekkelijk groot is, de kleuren te intens worden dan dat bij onderlinge vergelijkingen het oog de kleuren kon onderscheiden, bracht mij er toe de kleuren te vergelijken voordat de reactie tot haar volle ontwikkeling gekomen was; ik deed dit na 5 minuten.

Om bij dergelijke proeven den factor tijd te elimineeren werden steeds 5 buisjes bij een proef gebruikt.

No. 1, 3, 5 inhoudende de vloeistof A, No. 2, 4 inhoudende vloeistof B, alleen dan werd de proef als geldend beschouwd, als op een gegeven oogenblik No. 2, 4, bijv. sterker getint waren dan No. 1, 3, 5. Ook kleine onregelmatigheden in de toegevoegde quantiteit van het reagens deden zich dan niet storend gevoelen.

Niet steeds echter verkrijgen de vloeistoffen dezelfde tint en dan is het moeilijk om met het oog het verschil tusschen meer of minder donker gekleurd te onderscheiden. Eenige oefening is hierbij vereischte, te meer daar het oog door de kleur spoedig vermoeid wordt.

Crismer geeft (Ann. d. la Soc. de Méd. et de Chém. de Liège, Zt.Schr. f. anal. Chem. 1890 350) als reagens voor aldehyde op een oplossing, die verkregen wordt door bij een joodkali-oplossing sublimaat te voegen, en de verkregen vloeistof te vermengen met kali of natroloog. Ook kan men hiervoor barytwater gebruiken. In plaats van deze oplossing kan men ook 't Nesslersche reagens aanwenden voor dit doel reeds aanbevolen door Windish (Vj. Schrift für Nahrungsmittel, Chem. von Dr. Hilger 87 bd. II). Dit reagens geeft met alle stoffen met een aldehydgroep præcipitaten, die zich van de neerslag door Ammonia veroorzaakt onderscheiden, door zwartkleuring met een oplossing van Cyaankali, welke oplossing het præ-

cipitaat door bedoeld reagens in een Ammoniahoudende vloeistof veroorzaakt vernietigt. Tot verwisseling kunnen alleen oplossingen van Hydroxylamine aanleiding geven.

Opmerkelijk is zijn opgave, dat citroenolie vrij van aldehyde na twee dagen staan weer sterke reactie op aldehyde vertoont, een omstandigheid die bij terpen-tijnolie en campherolie wordt weergevonden. Dat men hier werkelijk met aldehydachtige stoffen te maken heeft, die uit de zuivere olie's ontstaan, vindt een be-wijs in hetgeen ik gevonden heb bij de behandeling van 't Tollens reagens vermeld, n.l. dat ol. Juniperi, ol. citri etc. aldehyde reacties vertoonen, wat op 't eerste gezicht vreemd was, daar de zuivere stoffen geen alde-hyde groep in zich bevatten. Ik heb de gevoeligheid van dit reagens nagegaan en insgelijks gevonden, dat 't gevoeliger is dan 't reagens Gayon en 't reagens Win-disht, dat evenwel de contrôle-proef van dit reagens de zwakke zijde is. Bij een eenigszins groote verdunning is de zwarte tint van dit laatste niet meer waar te nemen.

Dit is voor ons land een groot bezwaar. Niet steeds wordt hier te lande voor het versnijen van den spiritus gebruik gemaakt van gedestilleerd water. Het e. v. Ammonia-gehalte van het gebruikte komt dan bij deze proef als aldehyde op rekening.

In het stuk getiteld: Recherche et dosage des impuretés dans les Alcools industriels. Journ. de Pharm. et de Chim. 1888 pag. 312 maakt de schrijver Bardy van het kaliumdiazosulfanilaat als reagens op aldehyde melding.

Voor de proef neemt hij 15 cM³. spiritus en voegt daarbij 1 à 2 cM³. van een oplossing van kaliumdiazosulfanilaat. Is aldehyde aanwezig, dan ontstaat een roode kleur.

De bereiding van het reagens biedt nogal moeilijkheden. Ze geschiedt aldus: 5 gr. natrium sulfanilaat (firma Kahlbaum te Berlijn) worden in 14 cM³ koud water opgelost, vervolgens lost men 2 gr. natriumnitriet op in 2 cM³ water. Deze twee oplossingen worden gemengd en langzamerhand gegoten in 35 cM³ van een mengsel, dat vooraf is gereedgemaakt, uit 25 cM³ CHe en 75 cM³ water. Onmiddellijk ontstaat er een wit praecipitaat van diazo-sulfoaniline zuur. Mengde men de vloeistoffen in omgekeerde volgorde bijeen, dan zou niet deze, maar eene andere stof, die geel praecipiteert, ontstaan. De oplossing van het diazosulfoaniline zuur wordt spoedig ontleed en moet dus telken male versch worden bereid. Voor het gebruik wordt het omgezet in het kali zout door het na afscheiding van de moederloog op te lossen in een zwakke potasch-oplossing. De toepassing van dit reagens is moeielijk en

voor de praktijk bezwaarlijk ; de gevoeligheid wordt, zoo als ik heb gevonden, door andere reagentia overtroffen.

In de »Berichten der Deutschen Chem. Gesellschaft'' — (Bd. 17, pag. 572) beveelt Emil Fischer een mengsel van 1 deel zuiver zoutzuurphenylhydrazine met $1\frac{1}{2}$ deel gekristalliseerde acetas natricus in 10 deelen gedestilleerd water. Mineraalzuren moeten geneutraliseerd worden ; ook deze reactie is betrekkelijk omslachtig zonder daarom in de gevoeligheid een punt van aanbeveling te bezitten boven de andere reagentia.

Zooals wij bij 't reactief Windish gezien hebben, reageert zoutzuur met aphenylenediamen op aldehyde door vorming van eigenaardig gekleurde verbindingen.

Volgens Ch. Gérard Rocques, die deze reactie beschrijven (C. R. t. 107. 1158), zou, zoo 200 cM³ alcohol met 3 gr. van het reagens op het waterbad met een verdichtingsbuis wordt verwarmd en vervolgens afgedestilleerd, het aldehyde gebonden blijven. Bij een proef, die door mij geheel volgens hun beschrijving is genomen, bleek mij het afgedestilleerde aldehydhoudende te zijn. Eenige andere reacties o. a. die van Pensoldt en Fischer (Ber. d. D. Chem. Gesell. 16—657) met diazobensolsulfo-zuur, gaan wij stilzwijgend voorbij, eensdeels omdat de stof volgens een mededeeling van

Kahlbaum zoo explosief is, dat hij deze stof niet bereidde, anderdeels omdat de reactie hoofdzakelijk voor de aromatische aldehyden geschikt is en o. a. ook reageert op glucose, wat voor ons doel hinderlijk is.

Om deze reacties te controleeren heb ik noodig gehad absoluut zuiveren alcohol. Ik heb getracht dezen uit den handel te bekomen, maar heb daarin niet kunnen slagen, daar de monsters, die ik in handen heb gekregen, niet absoluut zuiver bleken te zijn.

Zelf gelukte 't mij ook niet door de zorgvuldigste rectificatie den alcohol van aldehyde te zuiveren. Ook de methode Waller gaf geen resultaat, evenmin de zuivering met metallisch natrium.

Ik ben daarom ter bereiding van den verlangden alcohol uitgegaan van aethylzwavelzuur kalium. Dit zout ontving ik uit den handel als een wit, fijn kristallijn poeder. Een weinig ontleed en afgedestilleerd gaf mij echter een alcohol, die en aldehyde en amyl bevatte, waaruit bleek, dat het zout niet absoluut zuiver was.

Om het te reinigen ging ik uit van het feit, dat kaliumaethylzwavelzuur onoplosbaar is in sterken alcohol en goed oplosbaar in water.

Ik loste daarom 1 dl. van het zout op in c. 1½, dl. water van 35°—40° en voegde dan overmaat van

95% alcohol toe. Hierdoor werd het zout gepraecipiteerd. De verbazende koude van verleden winter werkte dit proces in de hand. Het zout werd daarna van den alcohol gescheiden door middel van een zuigfilter en drooggezogen. Deze operatie is de eerste maal 5, bij een volgenden keer 6-maal herhaald. Ten slotte werd het uit water omgekristalliseerd, om de laatste sporen van den gebruikten alcohol te verwijderen. Ook bij deze operatie was de koude mij van dienst.

Dit gereinigde zout werd nu niet verdund zwavelzuur eerst met een verdichtingsbuis in het waterbad verhit en daarna afgedestilleerd. — De afgedestilleerde alcohol gaf met furfurol en zwavelzuur geen foezelreactie meer, terwijl de gevoeligste reactieven, het reagens Windish, 't reactief Gayon eerst na langeren tijd uiterst minimale reacties vertoonden.

Op gelijke wijze werd 't amylzwavelzuurkalium gereinigd, met 't doel zuiveren amylalcohol te maken. De methode hiervoor is gegeven door L. v. Udransky (Zt.schrift für phys. Chem. dl. 13—248). Hij loste het kaliumamylsulfaat op in zoo weinig mogelijk alcohol van 97 % en praecipiteerde vervolgens 't zout met aether. Deze operatie werd ettelijke keeren herhaald, en vervolgens uit het aldus gezuiverde zout de amylalcohol met behulp van verdund zwavelzuur afgescheiden. — Ik heb deze methode gevolgd, loste 't zout op en

praecipeerde het, liet 't bezinken, bracht 't zout op een filter, dat in verbinding stond met een grooten ballon, waaruit de lucht was gezogen. Filtreerde ik n.l. de vloeistof af, zonder zuiginrichting, dan verdampte de aether en de terugblijvende alcohol veranderde 't zout in een papachtige massa; met de gewone inrichting der zuigfilters ging de aether natuurlijk verloren. Deze operatie heb ik vijfmaal herhaald en verkreeg zoo uit de gele slecht gekristalliseerde massa, paarlmoerachtige glinsterende schubben. De verzeeping geschiedde volgens Udransky's aangifte met 10 % zwavelzuur. Het werd daarmee overgoten en gedurende 5 uur in het waterbad verhit met een verdichtingsbuis. Daarna werd de amylalcohol afgedestilleerd; door de werking van het zwavelzuur worden de laatste sporen fusfurol vernietigd, en men krijgt absoluut zuiveren amylalcohol, die met geconcentreerd zwavelzuur licht geel gekleurd wordt, maar geen spoor doet opmerken van de roode tinten, die bij de vermenging van geconc. zwavelzuur met gewonen amylalcohol zich vertoonen. — De werking ten opzichte van de reagentia van Windish, Tollens, Gayon en Crismer werd aldus nagegaan, dat ik twee monsters zuiveren alcohol nam, bij de eene gezuiverden amylalcohol voegde en daarna toevoeging van 't reagens de tint vergeleek. 't Bleek dat genoemde reagentia op zuiveren amylalcohol van geen invloed waren.

De quantitatieve bepaling van aldehyde in handelsspiritus.

Het quantitatief onderzoek naar het in spiritus aanwezige aldehyde heeft groote bezwaren. Want nog afgezien van de moeite, die 't quantitatief onderzoek uit zich zelf medebrengt, heeft men hier met de omstandigheid rekening te houden, dat de kleuren eerst na zekeren tijd hun climax bereiken, en daarna weer verdwijnen. Typen te maken, bijv. voor 't reactief Gayon met Fuchsine oplossingen ter vergelijking, geeft geen resultaat, omdat 't onmogelijk is steeds in hetzelfde oogenblik de kleuren te observeeren.

Ik had voor de quantitatieve bepaling gemeend aldus te werk te kunnen gaan.

Wanneer het licht valt door verschillende vloeistoffen van gelijke dikte, maar ongelijke tint, dan zal dit

op lichtgevoelig papier insgelijks een indruk te weeg brengen van verschillende sterkte in omgekeerden zin. Deze tint zou zwart zijn, wat ter vergelijking een voordeel was; verder zouden kleine verschillen door de groote gevoeligheid van 't photographisch papier beter uitkomen, en ten derde was men door den langeren expositietijd minder afhankelijk van de omstandigheid dat de kleuren niet constant zijn.

Ik had daarvoor laten maken een zinken blok met zuiver evenwijdige wanden. In dit blok waren gaten geboord, welke aan beide zijden door dekglasjes waren gesloten; een boring uit 't bovenvlak naar de openingen maakte 't vullen van de zoo ontstane ruimte mogelijk. Ik wilde nu aldehyde oplossingen van bekende concentratie met 't reagens Windish of het reagens Gayon gekleurd, vergelijken respect. met verschillende Fuchsine of ijzerchloride oplossingen en zodoende typen verkrijgen voor beide reagentia van bekende sterkte. Had ik nu een stof te onderzoeken, dan had ik slechts de typen en de te onderzoeken stof in de gemelde ruimten te brengen, 't lichtgevoelig papier achter 't toestel te plaatsen, gedurende eenigen tijd aan 't licht bloot te stellen, en na fixeeren de beelden te vergelijken. — Door 't toestel grooter te laten maken, kon ik zooveelsoorten spiritus tegelijkertijd onderzoeken als ik wilde. 't Mijne had 12 gaten en

was van zink gemaakt, en hierdoor voldeed het toestel niet geheel aan de verwachting. Bevatte n.l. de te onderzoeken stof eenigszins veel aldehyde, dan werd de kleur te donker en moest de expositie-tijd te lang genomen worden, waarbij 't zink van het toestel niet zonder invloed bleek te zijn op de gebruikte reactieven. Met zeer licht getinte vloeistoffen, kreeg ik echter met behulp van pyroxylinepapier beelden, welke kleine verschillen in intensiteit scherper weer gaven, dan met 't oog te vinden was. Had mij de tijd niet ontbroken om mij van een ander toestel te voorzien, dat genoemd gebrek niet bezat, bijv. een uit eboniet gemaakt, dan had ik, ik twijfel daaraan niet, met deze wijze van werken goede resultaten verkregen.

Ik ben toen voor de quantitatieve bepaling in enkele monsters jenever en moutwijn, aldus te werk gegaan. Ik maakte verschillende monsters met bekend aldehydegehalte, deed voor het onderzoek telkenmale in verdeelde, gelijke reageerbuisen, een zekere hoeveelheid, plaatste tusschen deze reageerbuisen 3 andere met den te onderzoeken spiritus, en voegde bij alle 5 zoveel mogelijk gelijke druppels van 't reactief Gayon, schudde al de buisjes even om en vergeleek na c. 5 minuten de ontstane tint. 't Was zoo goed mogelijk, ten minste approximatief de tint te bepalen. Bestond

er tusschen enkele twijfel, dan werd de proef met meerdere reageerbuizen herhaald.

Ik heb voor het quantitatief onderzoek slechts die monsters genomen, waarvan ik zeker wist, dat ze origineel waren. Van ieder monster werd het spec. gew. bepaald, dat bij de opgaven in de literatuur wonderlijk genoeg ontbreekt.

Het gehalte werd bepaald in volume verhoudingen, het spec. gew. met de Reimannsche balans, bij 15° Celsius.

No. 1.	spec. gew.	0,935.	gehalte aan aldehyde	0,045
» 2.	»	» 0,935.	»	» 0,035
» 3.	»	» 0,932.	»	» 0,0375
» 4.	»	» 0,934.	»	» 0,04
» 5.	»	» 0,933.	»	» 0,0250
» 6.	»	» 0,9365.	»	» 0,04
» 7.	»	» 0,937.	»	» 0,35
» 8.	»	» 0,819.	»	» 0,05
» 9.	»	» 0,8145.	»	» 0,055
» 10.	»	» 0,9345.	»	» 0,045
» 11.	»	» 0,941.	»	» 0,035
» 12.	»	» 0,953.	»	» 0,025
» 13.	»	» 0,952.	»	» 0,03
» 14.	»	» 0,9419.	»	» 0,054
» 15.	»	» 0,9418.	»	» 0,0575
» 17.	»	» 0,941.	»	» 0,0275

No. 18. spec. gew. 0,902. gehalte aan aldehyde 0,02

»	19.	»	»	0,9405.	»	»	0,025
»	20.	»	»	0,941.	»	»	0,0225
»	21.	»	»	0,941.	»	»	0,04
»	22.	»	»	0,951.	»	»	0,0275
»	23.	»	»	0,901.	»	»	0,0225
»	24.	»	»	0,951.	»	»	0,0475
»	25.	»	»	0,952.	»	»	0,0375
»	26.	»	»	0,955.	»	»	0,055
»	27.	»	»	0,949.	»	»	0,04

Over het ontstaan van aldehyde.

I.

Wanneer wij het eindproduct der alcoholische gisting beschouwen en vinden, dat dit niet één stof is, maar bestaat uit een complex van zeer verschillende stoffen, dan dringt zich de vraag bij ons op: hoe ontstaan deze? Gaan wij op deze vraag in, dan ligt het voor de hand, dat we de stoffen, die de analyse als eindproducten leert kennen, in groepen splitsen naar de wijzen, waarop zij zijn ontstaan.

Wij zullen dan vinden stoffen, die wij beschouwen als geboren door de levensfunctie der gisting veroorzakende organismen; lichamen, die als ontledingsproducten der afgestorven organismen moeten worden opgevat, en ten derde producten, die secundair ontstaan door veranderingen, welke de primair ontstane stoffen

ondergaan onder den invloed der omstandigheden, waaronder de gisting verloopt.

Het is uiterst moeielijk, de juiste plaats voor de ten slotte verkregen stoffen in deze verdeeling te vinden.

Ik wil hier slechts wijzen op 't glycerine, dat volgens de bekende formule van Pasteur tot de eerste reeks zou behooren, en volgens de latere onderzoekingen van Udransky (Zeitschr. Ph. Chem. 89. 539), als een ontledingsproduct der afgestorvene gist moet worden beschouwd.

Ter bepaling der plaats, die het aldehyde in deze verdeeling moet innemen dienen de navolgende beschouwingen. Naast de alcoholgisting heeft men processen, waarbij azijnzuur, boterzuur, propionzuur in zulke hoeveelheden ontstaan, dat men bepaaldelijk van een azijnzuur, boterzuur, propionzuurgisting spreken kan. We weten, dat tartraten, malaten fermentaties kunnen ondergaan, welke als producten hoofdzakelijk bovengenoemde zuren opleveren. Fitz heeft ons bacterien leeren kennen, die bij gisting butylalcohol leveren, en ook amylalcohol is volgens Durin (l.c.) het product van een speciaal ferment.

Soortgelijke oorzaken voor het ontstaan van het aldehyde zijn ons onbekend. En ofschoon het als bewezen moet worden geacht, dat door de werking van *Mucor Racemosus* en andere *Mucoraceae* onder bepaalde omstandigheden een

aldehyde-productie plaats vindt, en in de C. R. t. 108. pag. 860 door G. Lenossier en G. Roux gemeld wordt, dat bij de gisting door de *Oidium albicans* veroorzaakt, aldehyde in zulke mate optreedt, dat 't ontwijfelbaar als een primair product dier gisting moet worden aangezien, en de omstandigheid, dat dit organisme in staat is uit alcohol aldehyde te vormen, deze meening staft, zoo worden toch (l. c.) andere gronden aangehaald om te bewijzen, dat we hier niet met een eigenlijke gisting in onzen zin te doen hebben.

Schrijvers putten zelfs uit de resultaten bij een gisting verkregen 't bewijs, dat genoemd organisme een plaats in de nabijheid der *Mucoraceae* toekomt. Niet te ontkennen is het, dat de laatste onderzoekingen van Hansen (R. d. C. R. des Trav. de Lab. d. C. 1891. pag. 58) twijfelachtig maken of men in deze van groot verschil kan spreken.

Zeër zeker is het echter, dat gemeld feit, zooals schrijvers dit zelf zeggen, 't eenige is, waarbij men aldehyde als direct gistingsproduct ziet optreden.

Voor het optreden van aldehyde moeten dus andere oorzaken in 't spel komen. Deze oorzaken kunnen zijn een oxydatie van gevormde alcohol of een reductie van gevormd azijnzuur.

II.

't Aldehyde bevat 2 atomen H. per molecule minder dan de aethylalcohol en 1 atoom O minder, dan het azijnzuur. Men kan het dus als een tusschenproduct beschouwen van de oxydatie van alcohol tot azijnzuur.

Als zoodanig heeft Döbereiner 't ontdekt (Schw. Jrn. 32. 269 etc.). In het laboratorium is het 't eigenlijke product van de oxydatie van alcohol met behulp van platinazwart, waarbij naast azijnzuur aldehyde in groote hoeveelheid optreedt. Ed. Donath. (Dingl. Polytechn. Jrn. 263. 247), heeft het verkregen door alcohol damp bij 100° over bruinsteen te leiden; bij hoogere temperatuur tot 360° verkreeg hij aceton.

In de praktijk kan het in grootere hoeveelheid bij de snelazijnzuurfabricatie optreden, zelfs in zoo groote mate, dat het volgens Lewin (Toxicologie pag. 195), aanleiding geeft tot veelvuldige catarrhale aandoeningen van

de luchtwegen der arbeiders. 't Ligt daaarom voor de hand door een soortgelijke oxydatie de aanwezigheid van aldehyde in handelsspiritus te verklaren.

Maercker zegt in zijn bekend handboek dan ook kortweg, dat 't acetaldehyde ontstaat bij de hoogste temperatuur der gisting door oxydatie van den gevormden alcohol, en dat 't gemakkelijk meer zuurstof bindt ter vorming van azijnzuur.

Ekman daarentegen (l. c.) beweert, dat bij het gistingsproces zelf, geen aldehyde zou gevormd worden, maar dat dit later zou ontstaan bij de navolgende destillaties en reinigingsprocessen. Om er mij van te overtuigen, welk van deze twee meeningen de juiste is, heb ik een beslag van roggemeel en mout gedurende geruimen tijd n.l. eerst 3, en een volgenden maal 4 uur bij c. 70° onder gestadig roeren in 't waterbad verwarmd, tot nog slechts een zwakke amyllumreactie werd waargenomen. Het bekoelde gepercoleerde vocht werd in een kolf gedaan en verder op de wijze bij 't Tollens reagens beschreven, op aldehyde onderzocht.

Ik verkreeg hierbij een duidelijke aldehydereactie. Ik heb deze proef herhaald onder verschillende omstandigheden, heb laten gisten in gesloten en open vaten met gistingsmateriaal, bestaande uit suiker, uit roggemeel door mout, roggemeel door zuren om-

gezet; immer ontstond aldehyde en kon ik dit gemakkelijk op de beschreven wijze aantonen.

Aldehyde ontstaat zonder twijfel, zoo al niet geheel dan toch ten deele gedurende de gisting.

III.

Een volgende vraag was deze. Is het mogelijk, dat bij het proces der destillatie aldehyde ontstaat, doordat op een of andere wijze de alcohol damp door toetredende zuurstof wordt geoxydeerd?

Ervaren branders zijn deze meening toegedaan en ook uit het referaat, dat mij uit den arbeid van Ekman ten dienste stond, valt insgelijks dit gevoelen op te maken. Ofschoon ik geen groot apparaat voor de proef kon aanwenden en ik daarom niet veel hoop had deze tot een goed einde te brengen, heb ik toch getracht dit te doen. Ik heb twee monsters genomen van denzelfden 96% spiritus; 't eene monster werd goed gekurkt en bewaard, 't andere gedestilleerd uit een ruime kolf, waarop een dephlegmator volgens Ed. Hart (Fresenius, Zeitschrift 81) en waar bovenop nog een apparaat van Norton Otto (Fres. Ztsch. 88) geplaatst was; verder werd voor afkoeling de meeste zorg ge-

dragen. De ontvanger was met den afkoeler verbonden, terwijl nog een verdichtingsbuis op den ontvanger geplaatst was. Er werd nu zacht afgedestilleerd uit het waterbad tot nagenoeg droog, en vervolgens alles op 't oorspronkelijke volume teruggebracht. Door middel van 't Gayon's reactief werden nu beide monsters vergeleken; niet 't geringste verschil kon ik tusschen beide opmerken. Ik heb de proef nog eens herhaald met spiritus van ca. 45% en heb ook daarmee geen onderscheid kunnen constateeren.

Zonder aan deze proef iets beslissends te verbinden, geloof ik toch niet, dat door 't proces der destillatie alcohol zich zou kunnen oxydeeren.

Eene volgende vraag is: Is het mogelijk, dat allengs uit 't contact van de zuurstof der lucht met alcohol aldehyde ontstaat? Ik heb daarom weer 2 monsters spiritus van 90% genomen.

Een lange glazen buis, omgebogen op de wijze eener Welters buis, was door middel van een guttapercha buis met een getubuleerde flesch verbonden. In de guttapercha buis bevond zich een kleine zijdelingsche opening, waarin een dun glazen buisje gestoken was. Uit de getubuleerde flesch liet ik nu een der monsters spiritus naar beneden vloeien, en met behulp van een klemkraan op de guttapercha buis was 't mogelijk, de snelheid van den afvloeienden spiritus zoo te

regelen, dat tusschen iederen opvolgenden druppel een kleine luchtbel mede naar beneden gezogen werd. De spiritus werd beneden weer in een getubuleerde flesch opgevangen. Was al de spiritus uit de bovenste flesch in de onderste geloopen, dan werden zij omgewisseld. Gedurende 13 dagen heeft dit toestel gewerkt. Daarna is de proef afgebroken, zijn beide monsters op hetzelfde sp. gew. gebracht en zijn de beide vloeistoffen door middel van 't reactief Gayon wat betreft 't aldehyde vergeleken. 't Was onmogelijk, eenig verschil waar te nemen. Ofschoon ik toegeef, dat deze proef niet strikt bewijzend is, geloof ik toch, dat eene oxydatie van alcohol door de lucht, zonder meer, niet plaats grijpt.

IV.

Onder de middelen, die tot de zuivering van den ruwen moutwijn gebezigd worden, is de kool het meest gebruikelijke en ook het middel, dat de beste resultaten geeft. Men bedient zich van dit reinigingsmiddel door verdund alcohol in contact te brengen met versch gegloeide kool. Bij voorkeur gebruikt men houtskool gebrand van harsvrij hout (linden- of populierenhout). Men brengt de kool òf in poeder òf in kleinere stukken met den te reinigen spiritus samen, in daarvoor geeignende ruimten. Groote fabrieken gebruiken daarvoor seriën van ijzercilinders ca. 6 M. hoog, en 0.80 in doorsnede, waardoor 't mogelijk is de operatie zoo economisch mogelijk te bewerkstelligen. De kool, die haar werking verloren heeft, werd vroeger door uitgløien, thans door middel van stoom van 500° of 600° weer werkzaam gemaakt. Westerland beveelt eene speciale koolsoort »Diamantkool» genoemd aan, die uit ver-

schillende plantaardige stoffen bereid, zich door poreusheid en daaruit volgende geschiktheid voor het beoogde doel, moet onderscheiden. Hooper versterkt de reinigende werking door bijmenging van een gloeiprodukt van bruinsteen met alcaliën. Tot dit doel worden bruinsteen, gebrande kalk en bijtende alcaliën gemengd en bij hooge temperatuur gegloeid. De massa wordt fijn gemaakt en met de kool vermengd. Door oververhitten damp wordt dit mengsel na 't gebruik geregenereerd. De werking van de kool is waarschijnlijk van een physischen aard, waaraan zich ten minste in het begin een chemische werking paart. De poreuse kool absorbeert, zooals bekend is, kleurende stoffen, onreinheden, enz. en wordt voor filtrereen algemeen gebruikt; daarnevens slorpt kool ook eene groote hoeveelheid gassen op, en 't is nu niet onwaarschijnlijk, dat de zuurstof, door de kool opgeslorpt, later wordt overgedragen op den alcohol, en ook de wijze, waarop de zuurstof zich in de kool bevindt, haar misschien voor dit werk bijzonder geschikt maakt.

Door de beleefdheid van een mij bekenden rectificateur, kreeg ik twee monsters van denzelfden moutwijn, waarvan 't eene ontnomen was aan een vat, waarop houtskool ter reiniging gestort was. Door toevallige omstandigheden was de houtskool langer dan 't misschien noodig was n l. c. 2 maanden met den moutwijn in contact gebleven.

Door middel van 't reactief Gayon en 't reactief Windish, werd hun respectievelijk aldehydegehalten met elkander vergeleken, en het bleek, dat 't gereinigd product veel meer aldehyde bevatte dan 't andere.

Ik heb deze proef toen nog eens herhaald, met eenige wijziging in de uitvoering. Ik nam eene lange glazen buis van 4 cm¹ diameter en c. 90 cm¹ lang, sloot met doorboorde kaoutschouk stoppen de buis af, na alvorens deze gevuld te hebben met versch gegloeide kool, opgesloten tusschen proppen vetvrije watten. Door middel van glazen buizen in de stoppen aangebracht, liet ik nu de helft van een monster spiritus c. 2 L. van 35 % druppelsgewijze door de kool zippelen, ving 't doorgeloopene op en herhaalde de operatie gedurende 10 dagen. Beide monsters werden na afloop der proef vergeleken, en terwijl ik geen onderscheid kon opmerken tusschen 't zuurgehalte, was ook de gereinigde weer meer aldehydehydend, zoowel vóór als nadat een klein verschil van spec. gew. was gelijk gemaakt.

In de praktijk neemt men tegen deze oxydeerende werking voorzorgen door de koolcilinders, voordat de spiritus daarin komt, te vullen met stoom en om zoo-doende contact met de lucht te vermijden. Eene fabriek te Berlijn verwijdt met stoom van hooge spanning de lucht uit de kool.

Ofschoon niet in direct verband hiermee, wil ik echter hier vermelden, dat ik een monster geozonificeerden spiritus, wat 't aldehydegehalte betreft, vergeleken heb met andere monsters. De hoeveelheid aldehyde was o. a. hooger dan in de fijne inlandsche soorten. Den geozoniseerden spiritus maakt men door lucht, die ozon bevat, met spiritus in aanraking te brengen, waardoor eene reinigende werking wordt verwacht. De werking van andere reinigende stoffen ga ik voorbij, daar voor 't meerendeel deze geene praktische gevolgen gehad hebben.

V.

Wanneer ook uit het voorgaande blijkt, dat door latere invloeden het aldehyde-gehalte vermeerderen kan, zoo bewijst echter de proef, vermeld op bl. 45, dat gedurende de gisting grootere hoeveelheden aldehyde ontstaan. De vraag ligt nu open: *hoe* ontstaat dit? Zoo als reeds gezegd is, vinden wij bij Maercker de uitspraak, dat het aldehyde ontstaat bij de hoogste temperaturen der gisting. Nadere beschouwingen of bewijzen vinden we daar niet opgeteekend. Een in groote mate merkwaardige opvatting omtrent de wijze, waarop het aldehyde ontstaat, vindt men in het Journ. d. l. Distill. Franç. 90. No. 273 e. v. De bekende redacteur van dit weekblad betoogt daarin en brengt proeven tot staving van zijn meening bij, dat het aldehyde in casu 't acetaldehyde zijn ontstaan verschuldigd is aan een reductie van azijnzuur. Want, zoo redeneert hij, daar aldehyde niet 't product is van een speciale gisting —

en hierin wordt hij gesteund door de onderzoeken van Linossier en Roux, die ons volgens hun eigen zeggen niet meer dan een enkele aldehydvorming door fermentatie leerden kennen —, zijn er slechts twee mogelijkheden voor het ontstaan en deze zijn oxydatie van alcohol of reductie van azijnzuur; en zonder nu de eerste mogelijkheid te ontkennen, brengt hij proeven aan, die absoluut voor de laatste methode spreken. Toevallige oorzaken, die den goeden loop van gistingen verstoorden, bleken alle in onvoldoenden luchtaanvoer hun grond te vinden. Verschillende voorbeelden heeft hij uit eigen waarneming aan. — Daardoor kwam hij er toe om in deze speciale experimenten te doen, en ging aldus te werk. Hij bedekte de vloeistof eener gistende kuip met een laag olie. De gisting verliep slecht; 't product was dito. Detailanalyses zijn van deze proef niet gedaan. Een tweede maal vergeleek hij de uitkomsten van een gesloten gistende kuip, die door middel van een afvoerbuis onder water uitmondende, de gevormde gassen kon laten ontsnappen, met de uitkomsten van eene, waarbij overigens onder dezelfde omstandigheden arbeidende, de lucht vrijen toegang had. Hij vond als resultaat dat 't water, waarin de afvoerbuis der eerste kuip uitmondde, veel aldehyde bevatte, dat 't zuurgehalte der eerste kuip met een tweede vergeleken betrekkelijk veel hoger, dat de opbrengst aan alcohol betrekkelijk veel geringer was

Een volgende maal liet hij in een gistende kuip een soort van duikerklok zinken, welker onderrand zich 20 cM. onder de oppervlakte bevond. De klok had een afvoerbuis, de daardoor ontwijkende gassen werden geleid door condensatiebuizen; het vocht, dat zich condenseerde, bevatte zeer veel aldehyde. Hieruit concludeert Durin, dat het aldehyde niet door oxydatie, maar hoofdzakelijk door reductie ontstaat.

Een soortgelijk feit deelt ons Haas mede Ztschr. f. Nahrungsmitteluntersuchung und Hygiène 1890. s. 65. waar hij vermeldt, dat sulfaten bij de wijngisting in sulfieten werden omgezet.

Men kan tegen deze proeven in 't algemeen aanvoeren, dat ze, ten minste wat 't aldehyde betreft, niet strikt vergelijkenderwijze genomen zijn. Ik heb daarom deze proeven op kleinere schaal herhaald, en daarbij getracht ze zóó in te richten, dat ik deze tegenwerping ontliiep.

Ik nam daartoe 2 groote kolven, welke in een zelfde waterbad waren geplaatst, dat door een thermoregulator op eenzelfde temperatuur kon gehouden worden. Beide kolven werden gedeeltelijk gevuld met eenzelfde hoeveelheid eener 10% suikeroplossing. Deze vloeistoffen werden met gelijke quantiteiten derzelfde gist aangezet. Beide flesschen waren met kaoutschoukstoppen gesloten. In de twee openingen der eene waren een thermome-

ter en een afvoerbuis geplaatst, welke laatste verbonden was met een slang-kaliapparaat gevuld met aq. destillata. De andere flesch, waarvan de stop drie doorboringen had, had behalve een thermometer, een buis, waardoor lucht, door watten gefiltreerd, kon worden toegevoerd, die op den bodem van de kolf uitmondde, en een afvoerbuis voor de gassen. Deze afvoerbuis was verbonden met waschflesschen met kalkmelk gevuld, terwijl een wentel-aspirator zorgde voor luchtdoorvoer.

Gedurende het geheele verloop der gisting werd de luchtdoorvoer geregeld in gang gehouden, en de hoeveelheid doorgevoerde lucht genoteerd. Het waterbad was geregeld op een temperatuur van circa 28° — 29° , welke dag en nacht werd onderhouden. Ik had voor 't brandgevaar de Bunsensche brander met gips in een groote vlakke schaal met water vastgezet, zoodanig dat de toevoerbuis van het gas onder water uitmondde. Na 6 dagen werd de proef onderbroken en deed ik door toevoeging van 1 % salicylzuur de gistingen ophouden. Daar 't natuurlijk was, dat door de doorvoering van lucht aldehyde uit de tweede kolf was meêgevoerd, liet ik door de eerste, na stilstand der gisting, evenveel lucht voeren als door de eerste kolf geschied was, en verkreeg daardoor twee gistingsproducten, waarvan aldehydegehalte slechts door een meer

of minder groote aldehydevorming gedurende de gisting kon verschillen.

Nu destilleerde ik van iedere kolf met de meeste voorzorgen dezelfde quantiteit nl. 1 L af, en ving daarvan op 500 gr. destillaat. No. 8, het monster, waarbij onder de gisting lucht was doorgevoerd, bevatte 7 % alcohol. No. 2, zonder lucht doorvoer gegist, 4.5 % alcohol. Beide werden gebracht op 't zelfde spec. gewicht en daarna werd 't aldehydegehalte dezer beide met behulp van het reactief Gayon vergeleken. No. 2 bevatte meer aldehyde dan No. 1, niettegenstaande dat ik bij No. 2 na de gisting evenveel lucht doorvoerde als bij No. 1 was geschied, wat met 't oog op de omstandigheid, dat 't aldehyde geleidelijk ontstaan is, zeer zeker 't resultaat dezer proef niet heeft in de hand gewerkt. Een proef, in denzelfden geest, maar niet met al de beschreven voorzorgen genomen, leverde 't zelfde resultaat op.

Zooals reeds is gezegd, zocht Durin het ontstaan van aldehyde te verklaren door eene reductie aan te nemen in de gistende vloeistof van 't ontstane azijnzuur. Bewijzende proeven beschrijft hij niet. Ik heb in deze richting een proef genomen en daarbij 't idee tot grondslag genomen, dat zoo de gisting bij hoogere temperatuur dan 40° verloopt, de azijnzuurgisting geheel of voor een groot gedeelte zal stilstaan. Voor de uitvoering

der proef heb ik twee ruime kolven gevuld met $2\frac{1}{2}$ L. derzelfde suikeroplossing van 10%, vervolgens den inhoud der beide kolven met dezelfde hoeveelheid gist bedeed, en de eene laten gisten bij C. 15° , de tweede bij 40° — 45° . Na 5 dagen brak ik de proef af, destilleerde van beide 1000 gr. af. Hiervan ving ik 500 gr. op.

Het spec. gew. van het bij 15° gegiste product was bij 17.5° bepaald 0.996, 't spec. gewicht der tweede verkregen vloeistof 0.9909, insgelijks bepaald bij 17.5° . Het aldehyde-gehalte van beide vloeistoffen vergeleken door middel van 't reactief Gayon en het reagens Windish gaf als resultaat, dat het bij 15° gegiste veel meer aldehyde bevatte dan de vloeistof, die bij 40° dit proces had ondergaan.

De resultaten dezer proeven tezamen nemende, meen ik daaruit te mogen opmaken, dat de zienswijze van Durin betreffende het ontstaan van aldehyde, op goede gronden steunt, en dat zonder daarom te ontkennen, dat ook bij de gisting door oxydatie aldehyde gevormd wordt, de reductie van de gevormde of aanwezige lagere vetzuren voor een groot gedeelte de oorzaak is, dat wij in onzen spiritus bedoelde verontreiniging aantreffen.

Een opmerkelijk feit trok, toen reeds een gedeelte dezer dissertatie gedrukt was, mijne aandacht. Bij 't nazien der getallen op bl. 39, bleek mij n.l. dat, behoudens twee uitzonderingen, het gehalte aan aldehyde van de monsters jenever dat van de monsters moutwijn bij alle onderzochte soorten overtrof. De Nos. 1, 2, 3, 4, 6, 8, 9, 10, 13, 14, 15, 24, 25, 26, 27 waren monsters jenever; no. 7, 11, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23 waren monsters moutwijn. Slechts 2 monsters jenever No. 5 en No. 12 vertoonen insgelijks een laag gehalte aan aldehyde. Ik meen, dat gemeld feit ten zeerste pleit voor de meening, dat de latere zuiveringen, die men den moutwijn ter bereiding van jenever laat ondergaan, het gehalte aan aldehyde doen stijgen.

STELLINGEN.

STELLINGEN.



I.

Het ware wenschelijk, dat de Staat eischen voorschreef, waaraan consumptie-spiritus behoorde te voldoen.

II.

De eischen der Pharm. Nl. Ed. III aan medicinaalwijn gesteld, zijn ten eenemale onvoldoende.

III.

Aan de alcaloidbepaling in kinabasten volgens de methode Meyer dient een maceratie met kali- of natronloog van geeigende sterkte vooraf te gaan.

IV.

In zuiveren terpentijnolie ontstaan bij toetreding van lucht, lichamen met aldehyde-reactie.

V.

De aanwezigheid van aldehyde in handelsspiritus is zoowel een gevolg van een oxydatie- als van een reductieproces.

VI.

Het uitdampen van het zure waterige uittreksel bij een organisch toxicologisch onderzoek dient in vacuo te geschieden.

VII.

Het gebruikmaken van anylalcohol, volgens de methode Udransky gezuiverd, verdient bij elk onderzoek aanbeveling.

VIII.

Een As. onderzoek dient ten minste vergelijkend quantitief te zijn.

IX.

De Reactie Robin op alcaloïden met suiker en zwavelzuur is een furfurol-reactie.

X.

De Saccharomyceten behooren in 't systematisch stelsel voorloopig een afzonderlijke plaats in te nemen.

XI.

Wil men het glucose-gehalte van urine door de gistproef vinden, dan is voorafgaande sterilisatie noodzakelijk.

XII.

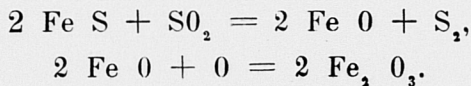
Een methode voor drinkwateronderzoek, welke daarop berustte, dat door middel van enting met een pathogene reïncultuur werd uitgemaakt, of het water in quaestie voor deze organismen een geschikte middenstof was om in te leven, zou voor de chemische, zoowel als voor de nu gevolgde bacteriologische, besliste voordeelen hebben

XIII.

Bij de zilveranalyse volgens Gay-Lussac is de oorzaak van het wederkeerig neerslag de aanwezigheid van vrije atomen Cl. en vrije atomen Ag.

XIV.

De regeneratie der massa van de reinigingskuipen der gasfabrieken berust op 't proces :



XV.

Een weide, waarop zich meerdere gevallen van miltvuur hebben voorgedaan, dient door den staat aan hare bestemming onttrokken te worden.

XVI.

De in deze richting genomen proeven bewijzen alleen, dat het Formonaldehyde kan geassimileerd worden, niet dat het 't eerste product is op den weg der koolhydraatenvorming.

XVII.

Er bestaan uit een physiologisch-botanisch oogpunt twee soorten van cellulose.

XVIII.

Dierlijke kool behoort in filters voor drinkwaterreining niet te worden gebruikt.

XIX.

De lactocrit geeft de beste uitkomsten bij vetbepaling in melk.

XX.

Het protectionistisch idee, dat aan de wet aangaande den verkoop van margarineboter tot grondslag ligt, is de oorzaak, dat deze wet nimmer naar behooren kan worden uitgevoerd.

