



Over het tin als conservatiemiddel voor levensmiddelen en zijn quantitative bepaling

<https://hdl.handle.net/1874/222365>

h 40492
1896

Phys. 23. Nov 189

Over het Tin als Conservatiemiddel

voor levensmiddelen

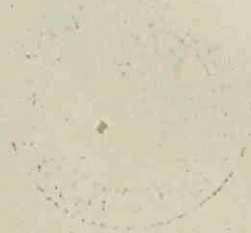
en zijn quantitative bepaling.

P. J. SCHIEVEEN BORGMAN.

u.
2
LENTZ & DE HAAN,
UTRECHT.

A. qu.
192

OVER HET TIN ALS CONSERVATIEMIDDEL
VOOR LEVENSMIDDELEN
EN ZIJN QUANTITATIEVE BEPALING.



Over het Tin als Conservatiemiddel

voor levensmiddelen en zijn quantitatieve bepaling.

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN

Doctor in de *Artsenijbereidkunde*

AAN DE RIJKSUNIVERSITEIT TE UTRECHT.

NA MACHTIGING VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS

DR. M. TH. HOUTSMA,

Hoogleraar in de Faculteit der Letteren en Wijsbegeerte,

volgens besluit van den Senaat der Universiteit

TEGEN DE BEDENKINGEN

VAN DE FACULTEIT DER WIS EN NATUURKUNDE

TE VERDEDIGEN

op Maandag 23 Maart 1896, des namiddags te 3 ure,

DOOR

PIETER JACOB SCHIEVEEN BORGMAN,

GEBOREN TE ROTTERDAM.



UTRECHT

LENTZ & DE HAAN

1896.



Over het Huis als Conserveermiddel

van de Huis als Conserveermiddel

PROEFSCHRIFT

van de Huis als Conserveermiddel

van de Huis als Conserveermiddel

van de Huis als Conserveermiddel

van de Huis als Conserveermiddel

van de Huis als Conserveermiddel

van de Huis als Conserveermiddel

van de Huis als Conserveermiddel

van de Huis als Conserveermiddel

van de Huis als Conserveermiddel

van de Huis als Conserveermiddel

van de Huis als Conserveermiddel

van de Huis als Conserveermiddel

van de Huis als Conserveermiddel



van de Huis als Conserveermiddel

Bij het eindigen van mijn Academische studiën is het mij een aangename taak, U Hoogleeraren van wie ik onderricht mocht genieten mijn hartelijken dank te betuigen.

In het bijzonder jegens U, Hooggeleerde OUDEMANS, GUNNING, STOEDER en WEBER, professoren der Amsterdamsche Universiteit, gevoel ik mij tot groote dankbaarheid verplicht.

Mijn welgemeenden dank bovenal aan U, Hooggeleerden WEFERS BETTINK, Hooggeschatten Promotor voor den genoten steun, voor de groote welcillendheid, mij gedurende den tijd dat ik aan de Utrechtsche Universiteit studeerde, vooral tijdens het bewerken van dit proefschrift, mij betoond.

Steeds zal de tijd, dien ik onder uwe leiding op uw Laboratorium mocht doorbrengen, bij mij in de dankbaarste herinnering blijven.

UTRECHT, Maart 1896.

Aan mijne Ouders.

OVER HET GEBRUIK VAN TIN ALS CONSERVATIEMIDDEL
VOOR LEVENSMIDDELEN EN ZIJN QUANTITATIEVE
BEPALING.

't Is nog niet zooveel jaren geleden, dat een geval van vergiftiging door tin algemeen in ons land de opmerkzaamheid trok. 180 soldaten van ons leger, te Utrecht in garnizoen, werden plotseling na het gebruik van spijsen, in bussen geconserveerd, ongesteld. Een onderzoek naar de oorzaak van deze ongesteldheid werd aan de verschillende geneeskundige raden opgedragen en er kwam aan 't licht dat de oorzaak moest toegeschreven worden aan vergiftiging door tin. De bussen namelijk hadden een belangrijke hoeveelheid tin aan hun inhoud afgestaan.

Door de groote uitbreiding, die het gebruik van geconserveerde levensmiddelen, voornamelijk in ons leger heeft gekregen, docht het mij van groot belang en een zeer geschikt onderwerp voor een proefschrift, uit te maken, welke bestanddeelen der gewoonlijk

geconserveerde spijzen het voornamelijk zijn, die het tin der bussen in oplossing doet overgaan. Dat toch uit een hygienisch oogpunt het opgeloste tin verre van onschadelijk moet geacht worden, bewijst niet alleen de reeds gememoreerde ongesteldheid dier 180 soldaten, maar is uit de litteratuur over de toxische werking van het tin genoegzaam bekend. Minder bekend is echter de wijze, waarop tin zijn werking op het dierlijk lichaam uitoefent.

Reeds zeer geringe hoeveelheden van het oplosbare Chloretum Stannosum zijn voldoende, zegt Orfila, om belangrijke veranderingen in de weefsels te weeg te brengen. ⁽¹⁾ In zijn Lehrbuch der Toxicologie, noemt hij een zelf onderzocht geval van vergiftiging, hoewel zonder doodelijken afloop. KOBERT ⁽²⁾ beschrijft de werking van tinverbindingen op het dierlijk lichaam, als een gedeeltelijke resorptie en circulatie door het darmkanaal, waarna het tin door de darmslijmhuud wederom wordt uitgescheiden. Vandaar maag- en darmaandoeningen, heftige spieraandoeningen, zelfs paralyzen. UNGER EN BODLÄNDER ⁽³⁾ constateerden typische chronische tinvergiftigen bij honden en konijnen. JOHNSON te New-York vermeldt 6 gevallen van tinvergiftiging door het gebruik van tomaten, bewaard

¹⁾ Orfila Lehrbuch der Toxicologie.

²⁾ Kobert Lehrbuch der Intoxicationen 1893.

³⁾ Unger und Bodländer, Zeitschrift für Hygiene Bd.2 1887.

in bussen. Verder noemen POEMET, (1) GOBLEY, (2) WHITHE (3) en anderen talrijke gevallen van vergiftiging door tin. CHRISTISON (4) spreekt zelfs van een geval van zelfmoord door middel van tin. Men ziet uit deze gevallen, dat tin bij langen na niet zulk een onschuldig metaal is, als waarvoor het nog tot voor korten tijd doorging. Welke bestanddeelen zijn het nu, die in bussen met geconserveerde levensmiddelen het tin in oplossing brengen? Om deze vraag te kunnen beantwoorden besloot ik een reeks proefnemingen in te stellen. Deze proeven werden als volgt ingericht. Tinnen plaatjes en plaatjes vervaardigd uit alliages van tin en lood, zooals die bij het soldeeren worden gebruikt, werden aan de inwerking van verschillende stoffen blootgesteld, en daarna bepaald hoeveel deze stoffen of hun oplossingen van deze metalen hadden opgenomen.

Langs dezen weg toch ken ik tot het inzicht komen, welke bestanddeelen dier spijsen het zijn die voornamelijk het gevaar voor tinvergiftiging opleveren.

Allereerst moest mijn aandacht bepaald worden bij

1) Poumet. Annal. d'hyg publ. 1845. Juillet et Oct.

2) Ib. Sér. II. N. 61. Janv 1869 p. 237.

3) Arch. für exp. path. und pharm. B. 13. pag. 53.

4) Christison „A treatise of poisons”;

nog andere gevallen vermeld in :

The pharm. journ. and transactions 1890, 879.

MEINET in de Deutsche Klinik, Jahrg. 1851.

PATENKO. Archives de Phys. 1886 p. 33.

A. CATOURS EN JOLYET. Compt. rendus I 68, 1869, 23.

HEHNER, The analyst. Vol. 5. N. 57, p. 218.

STEVENSON. Brit med. journ. 1885 I pag. 92.

de vraag, hoe in de oplossingen dezer stoffen, de beide metalen quantitatief te bepalen. De quantitatieve bepaling van het lood levert geen moeilijkheden op. Des te meer die van het tin. Uit den aard der zaak was ik eenigszins afkeerig van het denkbeeld, om het tin door middel van wegingsanalyses te bepalen. Ik vermoedde reeds van te voren, dat de hoeveelheden, die ik te bepalen zou hebben gering zouden zijn, zoodat ik in het volgen van deze methode een aantal fouten voorzag, die het mij gewenscht deed voorkomen een anderen weg in te slaan. Het zoeken van dezen weg heeft mij echter meer tijd gekost, dan ik vooraf vermoedde, zoodat het grootste gedeelte van den tijd, voor dit proefschrift beschikbaar, hieraan is gewijd.

POGING TOT EEN COLORIMETRISCHE BEPALINGSMETHODE.

De aangewezen weg tot het bepalen van kleine hoeveelheden is de hulp te zoeken van den colorimeter, het toestel, dat vooral bij wateronderzoek zulke uitnemende diensten bewijst en toelaat bijv. uiterst geringe hoeveelheden ammonia met groote nauwkeurigheid te bepalen. Tot mijn groote teleurstelling

echter heeft de colorimeter mij bij het bepalen van tin in den steek gelaten, zooals blijken zal.

In de eerste plaats was voor mijn doel noodig het bezit van een tinoplossing van bekende sterkte. Wensche-lijk scheen het mij bij het bereiden van deze oplos-sing uit te gaan van een afgewogen hoeveelheid me-tallisch tin, en niet zooals bijna alle andere onder-zoekers die over de quantitatieve bepaling van tin gepubliceerd hebben van chloretum Stannosum, een zout dat sterk aan oxydatie onderhevig is en moeilijk in zuiveren toestand te verkrijgen. Na vele vergeef-sche pogingen gelukte het mij van de firma Gehe en Co. te Dresden tin te verkrijgen, dat na nauwkeu-rig onderzoek volkomen vrij bleek te zijn van vreem-de bijmengselen.

Al spoedig werd opgemerkt, dat een groote bron van fouten schuilt in het oplossen van het tin. Ver-warmt men het tin met sterk zoutzuur in een kolf met een opzetkoeler voorzien, dan gaat zelfs bij een aanmerkelijke lengte van den koeler (zelfs bij $1\frac{1}{2}$ M.) een groot gedeelte (de hoeveelheid tin die op deze wijze verloren gaat bedraagt van 2—3 % en zelfs nam ik een verlies van 4 % waar) van het tin met het ontwijkende waterstof verloren.

Reeds LENSSEN (1) maakte de opmerking, dat het

1) E. LENSSEN. Reductions und oxydations analyse, journal für practische Chemie Bd 78 pag. 193.

Platinchloride, dat gewoonlijk wordt toegevoegd, om het oplossen van het tin te verhaasten, het verlies van tin sterk bevordert en ook ik heb in den loop van mijn proefnemingen gelegenheid gehad waar te nemen, dat deze opmerking niet ongegrond is. LENSSEN schrijft dit toe aan het door de werking van Platinchlorwaterstofzuur voorbijgaand gevormde SnCl_2 , dat zooals bekend is met HCl dampen vluchtig is. Hierin vergist LENSSEN zich. Het tin ontwijkt voornamelijk als SnCl_2 . De oorzaak is waarschijnlijk gelegen in de sterkere ontwikkeling van de waterstof door den invloed van het Platinchlorwaterstofzuur (1) Om het verlies van tin langs dezen weg te ontgaan, werd beproefd het tin op te lossen in de koude, in een platinakroes. Dit voldeed slecht. De oplossing geschiedde volkomen, doch langzaam en kon slechts bij kleine hoeveelheden tegelijk geschieden (2)

Beter voldeed een andere wijze van handelen, die dan ook steeds door mij werd toegepast. In een kolf met opzetkoeler, werd het tin overgoten met sterk zoutzuur en daarover een dikke laag paraffinum liquidum.

Deze laag paraffine belet volkomen het meespatten van de tinoplossing, houdt de oxydatie van het SnCl_2

1) En vorming van tinwaterstof zooals antimoonwaterstof en arsenikwaterstof.

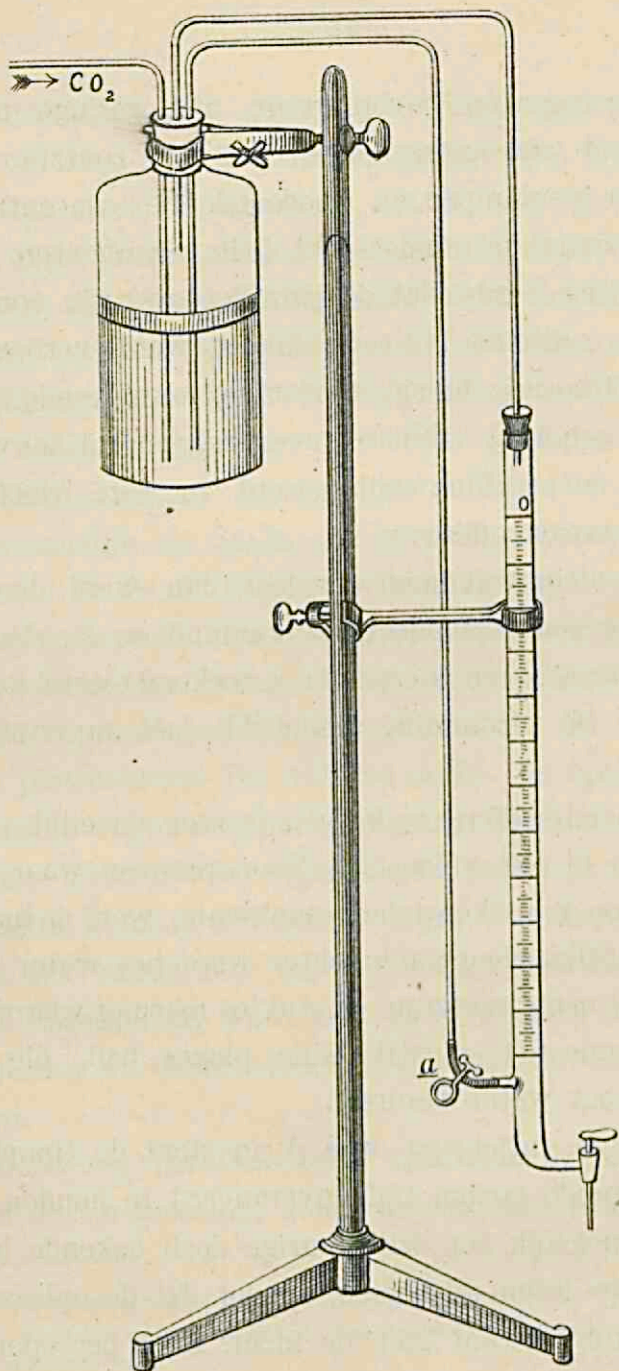
2) Bovendien was de inwerking in den beginne zoo heftig, dat ook hier verlies van tin plaats vond.

volkomen tegen en bevordert in niet geringe mate de snelheid van oplossen, door dat het zoutzuur belet snel te verdampen en zoodoende de concentratie van het zoutzuur minder snel doet verminderen. De ondervinding leerde, dat de paraffine geen tin opnam. Het andere uiteinde van de koeler werd verbonden met een Uvormig buisje, zoodat de onwijkende gasen door een laag vloeistof heenstreken. Bij aanwending van de paraffine echter werd in deze vloeistof geen tin aangetroffen.

Was het tin volkomen opgelost, dan werd de oplossing tot een bepaalde maat verdund en steeds onder paraffine in een hierachter geteekend toestel overgebracht. De verdunning geschiedde met zuurstofvrij water.

Water zuurstofvrij te krijgen is zeer moeilijk. Koken alleen is niet voldoende. Voor proeven waar het bizonder op nauwkeurigheid aankwam, werd de luchtpomp gebruikt, doorgaans echter werd het water gekookt met eenig zoutzuur en stukjes marmer waardoor een langzame CO_2 ontwikkeling plaats had, die de lucht uit het water verdreef.

Door deze inrichting was ik in staat de tinoplossing gedurende langen tijd onveranderd te houden en was het mogelijk een willekeurige doch bekende hoeveelheid te laten uitvloeien, zonder dat de oplossing in aanraking kwam met de lucht. Door het openen



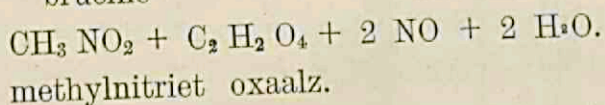
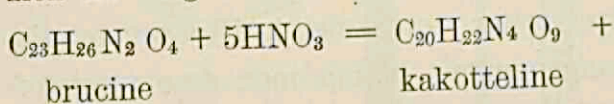
van de klemkraan (a) vult de buret zich wederom tot het nulpunt.

Om nu in de aldus verkregen en bewaarde oplossing een verkleuring te krijgen, waarvan de intensiteit door middel van den Colorimeter te bepalen is, maakte ik gebruik van de bekende amethystin reactie.

Deze reactie wordt gewoonlijk aldus uitgevoerd, dat een spoortje Brucine gedurende eenigen tijd verwarmd wordt met salpeterzuur, totdat de vloeistof een oranje kleur heeft aangenomen; brengt men deze vloeistof dan in aanraking met SnCl_2 , dan vertoont zich een zeer krachtig violette verkleuring.

Aldus uitgevoerd was voor mijn doel de reactie niet te gebruiken. Overmaat van salpeterzuur toch, stoort een kwalitatieve aanwending der reactie niet. Heeft men namelijk door een geringe hoeveelheid SnCl_2 de Amethystinreactie te voorschijn roepen, en de vloeistof met een groote overmaat HNO_3 vermengd, dan duurt het nog geruimen tijd voor de violette kleur verdwijnt. Ook kan een oplossing van tinchloruur geruimen tijd met salpeterzuur in aanraking geweest zijn en dan nog de reactie geven. Doch de quantitatieve aanwending der reactie eischte gebiedend de volstrekte verwijdering van het salpeterzuur. Van daar dat ik overging tot de bereiding van een hoeveelheid der stof, die door de inwerking van het salpeterzuur op de brucine ontstaat en de amethystin-

reactie te voorschijn roept. Deze stof, die mij bij deze onderzoeken van uitgebreid nut geweest is in 1847 door STRECKER (1) ontdekt en door LAURENT (2) Kakotheline genoemd. LAURENT gaf het Kakotheline de formule: $C_{42}H_{22}N_4O_{20}$. Later is door CLAUS en RÖHRE (3) de formule vastgesteld als $C_{20}H_{22}N_4O_9$. De uitwerking van het salpeterzuur op brucine stelden zij zich als volgt voor:



Latere onderzoekingen, waarbij het aantal nitro-
groepen door middel van de Limprichtsche methode (*)
werd bepaald, maakten uit, dat het kakotheline 2 nitro-
groepen bevat, waardoor de formule wordt $C_{20} H_{22}$
 $(NO_2)_2 N_2 O_5$.

Bij de bereiding echter van het kakotheline bleek mij, dat de inwerking van het salpeterzuur op brucine niet zoo eenvoudig verloopt als CLAUS en RÖHRE zich dat voorstellen.

Verwarmt men brucine op het waterbad met salpe-
terzuur (1 gr. brucine met 10CCH NO₃ van 1,2 SG.) tot

1) Strecker Liebig's Annalen 91. p 76.

- 1) Strecker Liebigs Annalen 1834 p. 105
- 2) Laurant Jahresbucher über die forts der Chemie.

3) Ad. Claus und Röhre Berichte der Deutsche Chemische Gesellschaft Bd XI
35 pag. 770.

4) Berichte der Deutsche Chemische Gesellschaft Bd XI 35.

de geelkleuring is ingetreden, en verdunt daarop met water (500 CC.) dan ziet men terstond een afscheiding van oranje, kristallijne plaatjes. Deze plaatjes met spiritus van het salpeterz. en van de onaangetaste brucine bevrijd en daarna gedroogd, blijken onder het microscop gebracht uit gele dubbelbrekende kristallen te bestaan die zeer fraai de amethystinreactie geven en tevens een sterke reactie met MEYER's reagens. Laat men echter het salpeterzuur sterker op het brucine inwerken, door een grootere hoeveelheid salpeterzuur te nemen, en langer te verwarmen, dan verkrijgt men door toevoeging van spiritus een amorph poeder, lichter van kleur, dat wel de amethystinreactie geeft, doch niet meer reageert met MEIJER's reagens. Om na te gaan of de paarsche kleurstof, die de 2 soorten katothelin opleverden verschillen te zien gaven, werd van beide een hoeveelheid met gekristaliseerd SnCl_2 en een weinig spiritus afgewreven, daarna in spiritus opgenomen, afgefiltreerd en met aether vermengd. In beide vloeistoffen zetten zich kristalletjes van amethystin af, paarsche naalden die onder het microscop geen verschillen te zien gaven.

Gaarne had ik van beide producten het aantal nitrogroepen bepaald, doch de tijd daarvoor ontbrak mij. Waarschijnlijk echter is het, dat in het laatste product het aantal nitrogroepen vermeerderd is.

Voor de verdere onderzoekingen werd gebruik ge-

maakt van de eerst beschreven soort Kakothelin. De kakothelin bestaat uit oranje plaatjes, die door het licht spoedig bruin worden, doch bij uitsluiting van het licht langen tijd onveranderd bewaard kunnen worden.

Het kakothelin is een zwakke base, lost op in waterige alkaliën, de oplossing in kali is bruingeel, in ammonia geel, bij verwarming groen, daarna bruin.

In spiritus, aether, petroleumaether, benzol en chloroform is het onoplosbaar. Water en verdunde zuren lossen het op, vooral in de warmte.

De waterige oplossing wordt door verschillende reductiemiddelen violet gekleurd. Tinchloruur, waterstof in statu nascendi, zwavelzuur, zwavelwaterstof, zwavelamonium, veroorzaken alle de amethystinvorming; ook Natriumthiosulfaat na toevoeging van eenig zoutzuur.

Het door de reductie gevormde amethystin is een snel ontledende verbinding, die reeds door koken met een overmaat van zuur, ontkleed wordt, en haar violette kleur verliest, van daar dat het zeer moeilijk is deze verbinding uit de oplossing af te zonderen. In de waterige vloeistof blijft zij opgelost, doch pogingen om haar met één der gebruikelijke uitschudmiddelen uit te schudden zijn vruchteloos gebleven. Zij is onoplosbaar in aether, petroleumaether, benzol, chloroform, zwafelkoolstof, aether aceticus en aceton. In spiritus is zij eenigszins oplosbaar.

Een eigenschap van de violet gekleurde vloeistof waarvan in het vervolg van deze proefnemingen veelvuldig gebruik gemaakt is, is dat door oxydatiemiddelen, als J, FCl_3 , KMnO_4 , enz. de violette kleur verdwijnt en het amethystin wederom tot kakothelin wordt herleid.

Door de wetenschap, dat uiterst geringe hoeveelheden SnCl_2 de amethystinreactie te voorschijn roepen, kwam ik op het denkbeeld deze reactie tot een quantitative colorimetrische te gebruiken. Tot mijn beschikking had ik een Polarisatiecolorimeter van GERHARD und KRÜSS ⁽¹⁾ en met dit toestel, stelde ik vergelijkende proeven in met verschillende hoeveelheden SnCl_2 opl. door de kleur te vergelijken met die eener standaardoplossing. Tot gunstige resultaten ben ik langs dezen weg niet gekomen. Hetzij door de ondoelmatigheid van het gebruikte apparaat, hetzij doordat de violette kleur wel de allerminst geschikte is voor Colorimetrische bepalingen. Ook kan de oorzaak gelegen zijn in het feit dat de gele kleur van het kakothelin dat natuurlijk in overmaat aanwezig moet zijn, de waarneming der intensiteit der violette verstoort.

Ook een poging om de gele verkleuring van het Sulfide te gebruiken tot een Colorimetrische bepalingsmethode voerde niet tot het gewenschte resultaat.

1) Beschrijving van dit kostbare doch ondoelmatige toestel is te vinden in een werkje dat zij beiden hebben uitgegeven onder den naam van Kolorimetrie und quant. Spectalanalyse.

Ook beschrijving in: Dr. J. MAYRHOFER Instrumente und apparate zur Nahrungsmittel Untersuchung.

TITRIMETRISCHE BEPALING.

Er bleef mij dus niets anders over dan het tin titrimetrisch te bepalen. Bij het opslaan der litteratuur over dit onderwerp, bleek mij al spoedig, dat de talrijke methoden die door verschillende schrijvers worden aanbevolen, zeer afwijkende resultaten opleveren en dat de oorzaak van deze afwijkingen niettegenstaande uitgebreide onderzoekingen, nog niet was opgehelderd. Ik besloot vooraf uit te maken welke der opgegeven methoden de beste is en in hoeverre deze methode voor mijn doel bruikbaar was. Gemeen hebben al deze methoden, de overvoering van de Stanno in de Stanniverbinding. Het eerst kwam op dit denkbeeld, PENNY (1).

Als oxydans gebruikt hij Bichromas Kalicus, dat hij zoolang bij een oplossing van Chloretum Stannosum voegt, tot na toevoeging van de laatste druppel, een druppel van de tinoplossing geen reactie meer geeft met acetas plumbicus of met Rhodaankalium en Sulfas ferrosus.

Streng (2) verbetert deze omslachtige wijze van han-

1) Streng, Pogg. Anal Ba 92. S 57.

2) Streng, Pogg. Annal Ba 92, S 57.

delen aanmerkelijk door het gebruik van een indicator n.l. JK. en amylum. Een kleine overmaat van Bichromas Kalicus maakt J. uit de J.K. vrij en geeft de zeer gevoelige joodamylumreactie.

De uitkomsten door STRENG en PENNY verkregen waren niet juist. STRENG schreef dit toe aan een fout in de opgave van de atoom gewichten van tin en chroom, en weet er nu wel raad op zijn fout te bedekken. Hij stelt namelijk eenvoudig voor de getallen, die hij bij zijn bepaling voor de verhouding van tin tot chroom vindt in de plaats te stellen van de opgegeven atoomgewichten.

100 gr. tin zouden dan overeenkomen met 82.3 gr. Bichromas Kalicus. Neemt men aan het door VAN DER PLAATS in 1885 met groote nauwkeurigheid vastgestelde atoomgewicht van 118.1 (¹) voor Sn, bepaald door de oxydatie van Sn tot Sn O₂, en van 52.3 voor Chroom (²) en van 39.14 voor Kalium (³) en stelt men zich de werking op het tin aldus voor:



$$3 \times 118.1 \quad 294.88.$$

dan is de verhouding van tin tot Bichromas Kalicus als 354,3 : 294,88 of als 100 : 83,3, een geringe fout dus; alle andere onderzoekers vinden bij

1) Zoo ook Dumas in 1858 en Vlandeeren 1858.

2) Als gemiddelde waarde in 1884 door Baubigny vastgesteld door overvoering van chroomsulfaat in chroomoxyd door sterk gloeien.

3) Met groote zekerheid bepaald door Stas.

deze wijze van handelen grootere afwijking. Bij het herhalen der proeven, bleek ook mij, dat de verschillen veel grooter zijn. Een analyse van zuiver bladtin geeft op deze wijze bepaald een percentage van 96,75 tin. MOHR, die in 1855 de eerste uitgave van zijn „Lehrbuch der titrirmethode” in het licht gaf, was de eerste, die er de aandacht op vestigde (¹), dat de resultaten van deze methode geheel verschillend zijn, naar gelang men geconcentreerde of verdunde oplossingen van Stannochloride aanwendt. STRENG, die zijn onderzoek herhaalt, stemt dit toe, doch schrijft na herhaling zijner proeven de verschillende uitkomsten toe aan het gebruik van luchthoudend water en beweert, dat bij verdunning met luchtvrij water de verschillen geheel verdwijnen. De zuurstof uit het water zou namelijk gedeeltelijk het Stannochloride oxydeeren en daardoor de benodigde hoeveelheid van het chroomzuur verminderen. MOHR acht deze verklaring van STRENG juist. Hij titreert ook met jodiumoplossing en kaliumpermanganaat, en constateert hierbij dezelfde verschillen als bij de titratie met Bichromas kalicus. MOHR constateert verder, dat de zuurstof in geconcentreerde oplossingen oogenblikkelijk, in sterk verdunde eerst langzamerhand wordt opgenomen.

In dien zelfden tijd trachtte CASSELMANN (²) chroom-

1) Mohr. Lehrb. der titrirmethode 1855. I S 257.

2) Annalen der Chem. und pharm. Bd 96. p 129 Dr. W. Casselmann. Ueber die anwendung der zweifach Chromsaure Kali bei Maassanalyt Versuchen.

zuur te bepalen door bij een oplossing van chroomzuur een bekende hoeveelheid zwaveligzuur te voegen en deze met Jodium terug te titreeren. Dit gelukte echter niet. Voor 0,0634 gr. $K_2Cr_2O_7$ vond hij 0.1098 gr.

Nu kennismeming van de onderzoekingen van STRENG en MOHR publiceert hij deze afwijkende resultaten. Ook hij constateert den invloed der verdunning op de titratie met SO_2 en ook van $SnCl_2$. In de verklaring van deze afwijkingen verschilt hij echter met MOHR en STRENG. De vermindering van de benoodigde $K_2Cr_2O_7$ schrijft hij toe aan een onvolledige oxydatie van het $SnCl_2$ in verdunde oplossingen. Volgens CASSELMANN verloopt de reactie volkomen als het tingealte na toevoeging van alle reagentien ten slotte minstens 1% bedraagt. Of de vermindering van het $K_2Cr_2O_7$ ook een gevolg zou kunnen zijn van de grootere hoeveelheid zuurstof in een grootere hoeveelheid water opgelost, overweegt hij verder niet.

Ook A. BORP (1) constateert onafhankelijk van MOHR de invloed der verdunning. Titreerende met een chroomzuur opl. heeft hij voor 3 cc van een tinchloruur opl. de volgende hoeveelheden chroomzuur opl. nodig.

voor	3cc	$SnCl_2$ opl.	onverdund	7.8 cc	Chr_2 opl.		
	3cc	" "	+ 300cc water	5.8 cc	" "	" "	" "
	3cc	" "	+ 500cc	5	" "	" "	" "
	3cc	" "	+ 1200cc	3.8	" "	" "	" "

1] Chem. Pharm. Centralblätter 1855 p. 463.

Evenmin bekend met de ervaringen van MOHR publiceert ook KESSLER (¹) zijn onderzoekingen over deze quaestie. Uitgaande van het opmerkelijke feit, dat bij de titratie van Fe_2Cl_6 door een chroomzuuroplossing, zelfs groote hoeveelheden water geen invloed op de titratie uitoefenen, wees hij er op, dat het a priori zeer onwaarschijnlijk was, dat waar Fe_2Cl_6 en $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ niet naast elkaar konden bestaan, dit wel het geval zou zijn met SnCl_2 en $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ terwijl SnCl_2 toch zooveel sterker reductievermogen bezit dan FeCl_2 . Zeer terecht echter merkt hij op, dat bij de titratie volgens STRENG zich niet alleen $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ en SnCl_2 in de oplossing bevinden, doch ook een derde stof n.l. het JK. Het is dus niet alleen de quaestie, bestaan $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ en SnCl_2 in verdunde oplossingen naast elkaar, doch ook of Chroomzuur en joodkalium en Jodium en Stanochloride naast elkaar bestaan kunnen. Hij gaat dus eerst na de reactie tusschen SnCl_2 en $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ zonder er een derde stof bij te brengen en als indicatie alleen te nemen de gele verkleuring die door overmaat SnCl_2 verdwijnt. Het bleek hem dat ook aldus uitgevoerd, grootere hoeveelheden water de hoeveelheid Chroomzuur doet verminderen. KESSLER krijgt betere resultaten dan MOHR en de anderen en dit is wel hieraan toe te schrijven dat hij het SnCl_2 toe laat

1) Pogg Annal Bd 96, p. 337. Kessler über den einfluss der freier O bei reductionen und oxydations analyse.

vloeien bij de Chroomzuur opl. Onder deze omstandigheden zal zich het SnCl_2 bij zijn intreden in de oplossing het eerst meester maken van het Chroomzuur als het actiefste der aanwezige stoffen. Nog betere resultaten verkreeg hij door zijn SnCl_2 opl. te verdunnen met uitgekookt water. Dat zijne bepaling nu nog niet geheel uitkomt, doch nog vrij belangrijke verschillen oplevert, kan gemakkelijk zijn verklaring vinden in het feit, dat hij alleen zijn SnCl_2 opl. met Ovry water verdunt, doch zijn andere oplossingen luchthoudend laat. Belangrijk is zijn werk hierin, omdat hij theoretisch heeft trachten uit te maken dat de hoeveelheid zuurstof in het water opgelost, voldoende is om de afwijkingen te bewerken. Zijn berekening is echter foutief.

Het zuurstof gehalte van het water berekent hij volgens SAUSSURE als volgt. SAUSSURE heeft bepaald, dat water 0.065 vol zuurstof opneemt. KESSLER begaat nu de fout, door deze opgave als volgt om te rekenen, Hij zegt: (1) „bij een spanning van de in de lucht aanwezige zuurstof van 0.21 atmospheeren en het voor water omgerekend SG van 0.00144, (bij 1 Atm spanning) bevatten dus 1000CC water 0.0197 gr. zuurstof.” De opgave van SAUSSURE van 0.065 Vol. voor de opname van zuurstof in water komt overeen met die

1) Pogg. Annal Bd 95, p. 338.

van BUNSEN (1), die opgeeft dat 1 L water bij 15°C en 760 m.m. druk 17.95 cc lucht van 34,91 Volumeprocenten = 6,27ccO.) opneemt. Deze overeenkomende opgaven zijn echter reeds voor 15° en 760cc kwik drukking omgerekend. Om dus het gewicht aan zuurstof in water opgelost te kennen, heeft men dit geheel slechts met het SG te vermenigvuldigen. De hoeveelheid zuurstof is dus niet 0.0197 gr, maar $0.065 \times 1,43 = 0.0093$ gr. Twee ccSnCl₂ oplossing nu beiden verdund met 100C.C. water, doch de eene met uitgekookt, de andere met zuurstofhoudend water, hadden voor volledige oxydatie van een Chroomzuuropl. die 0.001 gr. chemisch werkzame zuurstof bevatte resp. noodig 68.2 en 54.8cc, een verschil dus in grammen zuurstof omgerekend van $(68.2 - 54.8) \times 0.001 = 0.0134$ gr. zuurstof. Daar nu de toevoeging van luchthoudend water slechts een verschil oplevert van 0.0093 gr. zuurstof, blijkt het dat de proeven van KESSLER zijn verklaringwijze niet bewijzen. Zelf in deze richting de proeven herhalende, bleek het mij echter, dat de verschillen op deze wijze verkregen, veel grooter zijn dan KESSLER opgeeft en dat wel degelijk de in het water opgeloste zuurstof voldoende is, om de verschillen te verklaren. Deze proeven, die later uitvoeriger zullen beschreven worden, werden niet met

2] Bunsen gasometr. Methoden pag. 224, 382 en 387.

Chroomzuuropl. doch met een J. opl. gedaan.

J. LÖEWENTHAL (1) trachtte het geschil tusschen KESSLER en CASSELMANN te beslechten door een nieuwe reeks proefnemingen, vooral door na te gaan met welke energie, de zuurstof op SnCl_2 oplossingen van verschillende concentratie en verschillend zuurgehalte, inwerkt. In het kort zijn onderzoek samenvattend komt hij tot de volgende resultaten:

I. de zuurstof uit het water veroorzaakt de onregelmatigheden.

II. de tinopl. neemt niet dadelijk de zuurstof van het water op, als er genoeg zuur voorhanden is.

III. de zuurstof opname geschiedt direct, als er een geringe hoeveelheid Kamelion of Bichromas Kalicus is toegevoegd en des te sneller hoe meer tin de opl. bevat.

IV. De tinoplossing neemt niet, ten minste niet in den tijd voor het titreeren noodig alle O uit het water op als zij te verdund is, ook niet, als zij te zuur is.

V. Doet men bij de tinoplossing voor of na het mengen met water een hoeveelheid Fe_2Cl_6 of Cu SO_4 dan kan men nauwkeurig titreeren en de invloed der verdunning houdt op.

Ook LOWENTHAL schrijft dus de onregelmatigheden aan de zuurstof van het water toe: Aan zijne bewe-

1) Journal für Pract. Chemie Bd. 76 p. 497. J. Loewenthal über die Maass-analytische Bestimmung des Zinns.

ring, dat volgens zijn methode alle onregelmatigheden ophouden, is echter weinig waarde te hechten, daar hij alleen zeer verdunde oplossingen gebruikt, waarop de zuurstof, zooals MOHR heeft aangetoond weinig invloed heeft en daar hij alleen vergelijkende proeven neemt en geen oplossing gebruikt met een bekend tingehalte.

CASSELMANN's hypothese, dat n.l. de onregelmatigheden hun oorzaak zouden vinden in een onvolkomen oxydatie van tinchloruur werd door LENSSEN ⁽¹⁾ op uitvoerig ontwikkelde theoretische gronden ondersteund. LENSSEN onderscheidt 2 groepen van oxydeerende stoffen bij oxydatie analyses in gebruik.

1. Zij, die na afstaan van de zuurstof een zuur vormen, aan welke stoffen LENSSEN den naam van alkalipathische, en

2. Zij, die na het afstaan der zuurstof een base vormen, dien hij den naam acidipathische oxydantia geeft.

Zoo is J. dat na splitsing van het water J H vormt, een alkalipathische $K Mn O_4$, dat $Mn O$ vormt een acidipathisch oxydans. Verder beweert LENSSEN, dat om een volledige omzetting te bereiken de alkalipathische oxydantia in zure vloeistoffen, de acidipathische in alkalische vloeistoffen moeten getitreerd worden. Van deze stelling, die hij uitvoerig theoretisch toelicht,

1) Journal für pract. Chemie Bd 78, pag. 173. Reductions und oxydations analyse von. E. LENSSEN.

doch niet door proeven bevestigd uitgaande, stelt hij voor het SnCl_2 met J te titreeren in alkalische oplossing. Hij maakt alkalisch met Natriumbicarbonaat en houdt het tin in oplossing door Kalium-Natriumtartraat. Werkelijk krijgt hij betere uitkomsten als hij in alkalische dan als hij in zure oplossingen titreert. LENSSEN vergeet echter dat door de toevoeging van het Natriumbicarbonaat, het zich ontwikkelende koolzuur de zuurstof uit de vloeistof grootendeels verdrijft en ook die aan de oppervlakte van het water, zoodat zijn betere resultaten hieraan geheel en al kunnen toegeschreven worden. In het vervolg van dit proefschrift zal blijken, dat proeven opzettelijk hierover ingesteld hebben uitgemaakt, dat dit ook werkelijk het geval is.

Vreemd is het dat ook MOHR (1) deze verklaringswijze van LENSSEN ondersteunt, hoewel toch de uitkomsten van LENSSEN niet zoodanig zijn, dat hij van een „Fehlerfreie Methode” spreken mag.

De bewering van LENSSEN werd echter niet onbeantwoord gelaten. LÖWENTHAL (2) zet zijn onderzoek voort en uitgaande van het ook door mij geconstateerde feit, dat men door een SnCl_2 oplossing langer tijd een luchtstroom kan voeren, zonder dat de titer

1] F. MOHR. Lehrbuch der Chem. Anal. titrimethode 6de opl. pag. 323.

2] Journ. für pract. Chemie Bd. 79 p. 473. J. Löwenthal Die umwandlung des inactiven Sauerstoffs in activen.

noemenswaardig verandert, schrijft hij de onregelmatigheden toe aan een plotseling actief worden van de zuurstof uit het water door den katalytischen invloed van bepaalde stoffen, zoo zouden kleine hoeveelheden KMnO_4 en J de zuurstof kunnen ozoniseeren. LÖWENTHAL steunt deze bewering hierop dat de oxydatie van het tinchloruur eerst dan intreedt, als de J.K. opl. is toegevoegd, maar LÖWENTHAL'S proeven zijn onvolledig. Wel is waar, constateert hij den geringen invloed van lucht op de SnCl_2 opl. maar verzuimt na te gaan de invloed van lucht op de oplossing in tegenwoordigheid van J.K. Dan toch is de oplossing zooals mij gebleken is wel degelijk gevoelig voor de werking van de zuurstof der lucht.

KESSLER ⁽¹⁾ tracht de bewering van LENSSSEN te weerleggen en een scherpe polemieek ontwikkelt zich tusschen LENSSSEN ⁽²⁾ en KESSLER. ⁽³⁾ Deze strijd wordt echter zonder verdere proefnemingen gevoerd en verloopt geheel in persoonlijke hatelijkheden. Later heeft nog BENAS, ⁽⁴⁾ die de onregelmatigheden aan de zuurstof der lucht toeschrijft en ADOLF JOLLES ⁽⁵⁾ die het SnCl_2 met een alkalische manganaatopl. voorstelt te

1) Journ. für pract. chemie Bd. 118 pag. 17. F. Kessler über der Chromsäure und der übermanganzkali gegen die niedre oxydations stoffen des Eisens Arsens und Antimons.

2) LENSSSEN. Fresenius Zeitschr. Bd. II pag. 169.

3) KESSLER. Fresenius Zeitschr. pag. 280.

4) Benas. zur maassanal. Bestimmung des zinns.

5) Chemiker Zeitung 12, 597.

titreeren en zoodoende deze quaestie trachtte op te lossen. ADOLF JOLLES, stelt voor de SnCl_2 opl. bij een alkalische manganaat opl. te laten vloeien, tot de groene kleur in de gele is overgegaan. Tot bepaling der titer der Kalium-manganaat opl. gebruikt hij tartras Emeticus, dat als volgt op de manganaat opl. inwerkt.

$2 (\text{C}_4 \text{H}_4 \text{O}_6 \text{K} \cdot \text{Sb} \cdot \text{O}) + 2 \text{KOH} + 2 \text{KMnO}_4 = \text{Sb}_2 \text{O}_5 + 2 (\text{C}_4 \text{H}_4 \text{O}_6 \text{K}_2) + 2 \text{K}_2 \text{MnO}_3 + \text{H}_2 \text{O}$. Ten slotte publiceerde G. TOPF (1) nog zijn meening over deze zaak. Hij kreeg slechte resultaten zoowel in zure als alkalische oplossingen, doch betere in alkalische. Hij stelt voor, in alkalische oplossing J in overmaat toe te voegen, en met Natriumthiosulfaat terug te titreeren.

Alvorens deze talrijke en sterk bestreden methoden te toetsen, beproefde ik eerst of ik niet door middel van een nog niet tot dit doel gebruikt oxydans tot een doeltreffende bepaling komen kon. Vandaar dat door mij bepalingen gedaan werden door middel van waterstof-superoxyd. Deze stof toegevoegd, aan een opl. van SnCl_2 doet een geleiachtig praecipitaat ontstaan, dat ik eerst hield voor SnOCl_2 doch na onderzoek, tinoxyde bleek te zijn. Vandaar dat ik van het waterstofsuperoxyde goede resultaten verwachtte.

Uit de buret liet ik een getitreeerde oplossing van

1) Fres. Zeitschr. 26 pag. 285. G. Topf. Jodometr. Studien.

H_2O_2 vloeien in de SnCl_2 opl. die met een spoortje Jood-Kalium en amijlvum was bedeed. Een klein overmaat H_2O_2 maakt het Jodium vrij en de blauwkleuring treedt op. De H_2O_2 opl. werd door KMnO_4 opl. getitreerd. Daar deze wijze van handelen niet het gewenschte resultaat gaf, werd nog beproefd de H_2O_2 te gebruiken, door deze in overmaat toe te voegen aan een SnCl_2 oplossing, in een fleschje, dat daarna gesloten werd. In een ander fleschje werd een even groote hoeveelheid H_2O_2 opl. gedaan en na eenigen tijd beide vloeistoffen met een KMnO_4 opl. getitreerd. Uit het verschil trachtte ik de hoeveelheid SnCl_2 te berekenen.

Voorbeeld: Bij 10CC van een SnCl_2 opl., waarin 0,376 gr. tin, werden gevoegd 11CC H_2O_2 opl. De H_2O_2 met KMnO_4 opl. getitreerd, bevatte 0,0162 gr. H_2O_2 per CC. Van de 11CC H_2O_2 was door de SnCl_2 opl. gebruikt 6,3CC of = 0,10206 gr. H_2O_2

Nemen we aan dat 1 aeq. H_2O_2 1 aeq. Sn oxydeert, dan komt dus 0,10206 gr. H_2O_2 overeen met 0,10206 $\times \frac{118}{34}$ gr. Sn. = 0,354 gr. Sn. De fout die op deze wijze gemaakt wordt, bedraagt dus bijna 6%. Ik besloot dus van het gebruik van het H_2O_2 af te zien en mijn toevlucht te nemen tot één der opgegeven oxydatiemiddelen.

Uit de opgegeven oxydatiemiddelen koos ik voorloopig het Jodium, en wel om verschillende redenen. Het Jodium is door resublimatie zeer zuiver te ver-

krijgen en de reactie met SnCl_2 verloopt zeer eenvoudig. Bovendien heeft men in het amyllum een uitstekende indicator voor titraties met Jodium, zoodat de eindreactie zeer scherp is waar te nemen. Later werd ook nog van Fe_2Cl_6 , van $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ en KMnO_4 gebruik gemaakt.

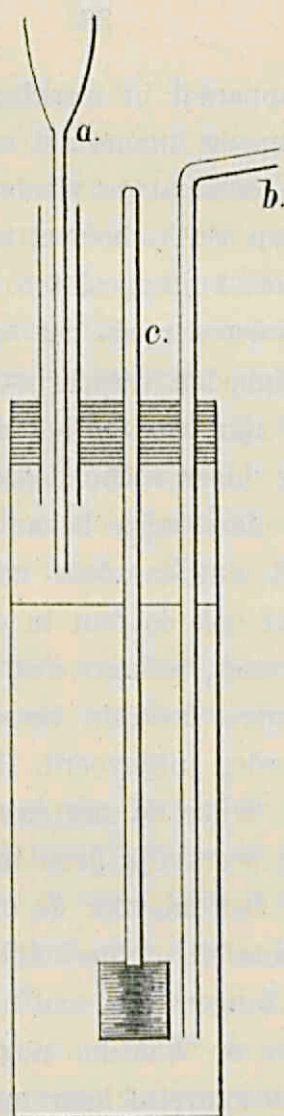
Gaat men de resultaten van de onderzoekers, die hier in het kort besproken zijn na, dan treft allereerst, dat de onregelmatigheden, die al deze onderzoekers waarnemen, tot 2 oorzaken kunnen worden teruggevoerd en wel:

1. de werking van de in het water aanwezige en omringende zuurstof;
2. de onvolkomen omzetting van het SnCl_2 door het oxydatiemiddel, bevorderd, of door de verdunning, of door het zuurgehalte van de oplossing.

Eerst achtte ik het noodig dit geschil, dat in de opgegeven litteratuur slechts op theoretische gronden is behandeld, langs proefondervindelijken weg uit te maken. Met dit doel deed ik de volgende proef. Een hoeveelheid SnCl_2 oplossing waaruit alle lucht was verdreven, en die in het besproken toestel onder paraffine en in een koolzuur atmosfeer was bewaard, werd sterk verdund met water, waaruit door middel van een luchtpomp zorgvuldig alle lucht was verwijderd. Door middel van pyrogalluszuren kalium werd aangetoond, dat werkelijk het water geen lucht meer bevatte. Deze oplossing bevond zich in een wijde

glazen buis, die gesloten was door een gutta-percha kurk, waarin 3 openingen in elk van welke openingen zich een glazen buisje bevond. Een dezer glazen buisjes was verbonden met een koolzuurapparaat, in het glazen buisje paste een glazen staaf met aan het onder einde een gutta-percha plaatje, zoodanig dat de staaf op en neder kon worden bewogen, zoodat de vloeistof hierdoor goed geroerd kon worden, het 3^{de} buisje was zoo wijd dat de kraan van een buret er in paste, doch nog ruimte genoeg overliet, om het koolzuur gelegenheid te geven, langs de kraan te ontwijken (*zie teekening*). De buret bevatte een J. oplossing, bereid met luchtvrij water. Uit de buret liet ik de Jodiumopl. toevloeien, totdat een geringe geelkleuring een geringe overmaat aan J aanwees. Was dus de eerste bewering waar, nl. dat het SnCl_2 en het Jodium naast elkander in verdunde oplossingen aanwezig zijn, dan moest in deze opl. zich een overmaat van SnCl_2 bevinden, want alle bepalingen in verdunde opl. geven een te geringe hoeveelheid Jodium aan voor het aanwezige SnCl_2 . Een gedeelte van de vloeistof met een pipet voorzichtig uit de buis gezogen, gaf niet de geringste reactie met een kakothelin oplossing. (1) De buis werd daarop, terwijl voortdurend

1) Een reactie door vroegere onderzoekers ongebruikt gelaten; hun eenige reactie op SnCl_2 is het sublimaat, een reactie die wel zeer gevoelig is, doch hier niet kan gebruikt worden, door het aanwezige JK.



a. = Kraan der buret.

b. = Koolzuurapparaat.

c. = Roerstaaf.

het koolzuur apparaat in werking bleef, in een waterbad geplaatst en de inhoud tot een gering volume ingedampt. Ook toen gaf de vloeistof niet de geringste reactie meer op SnCl_2 hoewel toch alle gelegenheid tot oxydatie was buitengesloten.

Deze proef bewees reeds het ongelijk van hen, die de onregelmatigheden toeschrijven, aan het naast elkaar aanwezig zijn van SnCl_2 en J in verdunde oplossingen. Nog meer afdoende echter is het feit, dat de titratie op deze wijze behandeld, werkelijk juiste resultaten geeft, dus dat door buiten werking stellen van de zuurstof ook de fout in de titratie verdwijnt. Een aantal titraties, telkens met het zelfde aantal cc der tinoplossingen, doch in verschillende graden van verdunning werden uitgevoerd. Het bleek dat als men op zorgvuldige wijze de zuurstof weet uit te sluiten de verdunning werkelijk geen invloed meer heeft op de hoeveelheid Jodium voor de oxydatie benodigd.

Toch bleef het feit, opmerkelijk, dat een SnCl_2 opl. waardoor men langen tijd lucht heeft doorgevoerd haar titer handhaafde en was dus nog niet uitgemaakt op welke wijze de zuurstof haar invloed doet gelden en welke omstandigheden dien invloed begunstigen. Vorige onderzoekers hebben vastgesteld den invloed der verdunning en ook dien van het zuurgehalte. Hoe de hoeveelheid water de afname der J opl. bevordert, is duidelijk. Een grootere hoeveelheid water, bevat een

grootere hoeveelheid zuurstof, die in plaats van het J. het SnCl_2 oxydeert. Hoe het zuurgehalte hierop echter van invloed is, is echter geenszins duidelijk, tenzij men met Lenssen aanneemt een actief worden van de opgeloste zuurstof door katalytische werking van het oxydatiemiddel bevorderd door een hoeveelheid HCl . Deze onbewezen verklaring bevredigde mij niet en daarom poogde ik langs anderen weg tot een verklaring te geraken, in de hoop door de kennis der oorzaken een gemakkelijker weg te vinden tot een juiste titratie dan de hierboven beschrevene.

Titreert men een SnCl_2 opl. met een JJK opl. dan heeft de verdunning met zuurstofhoudend water de volgende invloed:

100CC eener SnCl_2 opl. die 13,100 gr. per L. bevat en verdund werd met 100CC water, dat zuurstof vrij was en getitreerd op de vroeger beschreven wijze, zoodat alle werking der zuurstof was buitengesloten met een JJK opl. $\frac{1}{20}$ N. en bereid met luchtvrij water, had noodig ter oxydatie 43,9CC der J opl. 10CC derzelfde SnCl_2 opl. en verdund met zuurstofhoudend water en getitreerd met de JJK opl. $\frac{1}{20}$ N. bereid met luchthoudend water, doch zoo dat de werking der omringende lucht zich niet kon doen gelden had noodig 41,8CC $\frac{1}{20}$ N Jopl. Als dus het verschil der beide uitkomsten 43,9 en 41,1 te wijten is aan de

werking der zuurstof in het water opgelost dan moet de hoeveelheid zuurstof in de vloeistof opgelost omgerekend in kubiek centimeters J opl. gelijk of grooter zijn dan dit verschil.

1CC water bevat 0,00396 mgr. zuurstof. De hoeveelheid vloeistof die in aanmerking komt als zuurstofhoudende is 100CC toegevoegd water + 42CC water uit de JJK gl. = 142CC. Deze bevatten dus $142 \times 0.00396 = 1,27$ mgr. zuurstof. Deze 1,27 mgr. zuurstof is in staat, daar 16 deelen zuurstof overeenkomen met $2 \times 127 = 254$ mgr. J., een hoeveelheid J te vervangen van 20,1 mgr. J of 3,1CC eener $\frac{1}{100}$ N J opl. De proef leert dus dat de in de vloeistof aanwezige zuurstof ruimschoots voldoende is, tot het veroorzaken van het verschil in de beide uitkomsten. KESSLER, wiens berekening hier reeds is besproken berekende dus ten eerste foutief de hoeveelheid opgeloste zuurstof, maar ook verzuimde hij in rekening te brengen, de zuurstof die opgelost was in de vloeistof waarmee hij titreerde.

Dat ook het zuurgehalte een sterken invloed heeft bewijzen de volgende proeven.

10 CC der SnCl ₂	onverdund hadden nodig	25.1 CC J opl.
10 CC " " + 1 CC H Cl. (10%)	" "	25, " " "
10 CC " " + 2 " "	" "	24.81 " " "
10 CC " " + 5 " "	" "	24.73 " "
10 CC " " + 10 " "	" "	24.7 " " "
10 CC " " + 20 " "	" "	24.7 " " "

Om den invloed van het HCl nauwkeuriger na te gaan trachtte ik onder de paraffine laag het HCl zooveel mogelijk af te distilleeren, door het SnCl_2 tot droog uit te dampen en daarna met water te verdunnen. Bij de verdunning met water echter ontstond een praecipitaat. Dit praecipitaat trachtte ik in oplossing te krijgen en deed met dat doel proeven met verschillende stoffen, zooals oxalas ammonicus, acetas ammonicus, tartrasKNatr., tartras ammoniae. Het beste voldeed citras ammoniae. Een opzettelijk ingestelde proef bewees dat als het ammoniak bij de bereiding van het citrasammoniae volkomen is verwijderd, Jodium hierop niet inwerkt. Een met het afgewogen tin overeenkomende hoeveelheid citroenzuur werd dus afgewogen, met overmaat van ammonia uitgedampt, en aan de SnCl_2 opl. toegevoegd. Daarvan werd het HCl uitgedampt en met zuurstofhoudendwater verdund. Met deze oplossing werd verder den invloed van het HCl nagegaan en wel met hetzelfde resultaat, nl. dat de toevoeging van het HCl bij toenemende hoeveelheden in den beginne een sterken invloed heeft, doch na een bepaalde hoeveelheid dien invloed door meerdere toevoeging niet wordt versterkt. De werking van het HCl is dus geheel verschillend van die van zuurstofhoudend water.

Geschiedde de titratie bij uitsluiting van de zuurstof, dan weken de resultaten, slechts zeer weinig van

elkander af, hoeveel HCl ik ook toevoegde.

Duidelijk werd mij dit vreemde gedrag van het HCl, toen ik, wat andere onderzoekers verzuimd hebben, trachtte na te gaan, of het Joodkalium, dat bij de titratie gebruikt wordt, om het J op te lossen, ook van invloed was.

De volgende proeven bewijzen dat het JK een zeer belangrijken invloed heeft; hier natuurlijk J in spiritueuse opl. indicator alleen gele verkleuring.

10CC SnCl ₂ opl. (HCl 10%) hadd. nood. 7.1 CC. J. opl. in spiritus.							
10CC	"	"	+ 0.1CC JK opl.	"	"	6.8	" " "
10CC	"	"	+ 0.2CC	"	"	6.6	" " "
10CC	"	"	+ 0.4CC	"	"	6.5	" " "
10CC	"	"	+ 0.6CC	"	"	6.4	" " "
10CC	"	"	+ 1CC	"	"	6.4	" " "
10CC	"	"	+ 10CC	"	"	6.35	" " "
10CC + 5CC HCl			+ 10CC	"	"	6.1	" " "

Men ziet uit deze tabel, dat het JK samen met HCl het aantal CC J opl. vermindert.

Om deze werking van het JK nauwkeuriger te leeren kennen, ging ik na hoedanig het SnCl₂ zich gedraagt tegenover het JK. Voegt men een JK opl. bij een SnCl₂ opl. dan kleurt de vloeistof zich geel. Deze gele verkleuring kon door de vorige onderzoekers, die steeds JJK toevoegden, niet worden waargenomen; bij meerdere toevoeging van JK, wordt de vloeistof

geheel vast en de reageerbuis is geheel gevuld met gele naalden.

Om nu de werking van het JK in verband met de zuurstof uit het water na te gaan, werd dezelfde proef van LÖWENTHAL ⁽¹⁾ herhaald, voor SnCl_2 na toevoeging van het JK. Het bleek, dat als men lucht doorvoert door een SnCl_2 opl. waarin JK aanwezig is, wel degelijk de titer verandert en het gehalte aan SnCl_2 afneemt. Waarschijnlijk oxydeert de zuurstof van het water de JH en oxydeert de vrij geworden J het SnCl_2 . Zoo is ook verklaard de werking van het HCl, waarvan de invloed ophoudt als de aanwezige JK is omgezet tot JH.

Een groote verbetering bij de titratie van het SnCl_2 door middel van J verwachtte ik dus reeds door in plaats van JJK te nemen spiritueuse J opl.

Mijne proeven in deze richting vervolgende bleek mij echter al spoedig dat bij gebruik van spiritueuse J opl. de hulp van het amyllum als indicator mij ontviel. De J amyllumreactie nl. treedt niet op in spiritueuse vloeistoffen, zelfs wordt een door de Joodamyllumreactie gekleurde vloeistof ontkleurd door spiritus. Deze ontkleuring is niet afhankelijk van de hoeveelheid J doch van de hoeveelheid spiritus. Eerst een zeer sterke verdunning met water doet in de ont-

1) Zie pag. 31.

kleurde vloeistof de blauwkleuring weer te voorschijn treden.

Bij gebrek dus aan een geschikt oplosmiddel voor het J probeerde ik het Jodium als zoodanig toe te voegen. Een SnCl_2 opl. lost J zeer gemakkelijk op. Eerst bij groote concentratie van het SnCl_2 krijgt men een rood kristallijn praeparaat, dat in spiritus oplosbaar is. Aan een tinoplossing voegde ik dus Jodium in overmaat, zonder oplosmiddel toe en titreerde terug met Natriumthiosulfaat opl. Deze methode gaf echter geen goede resultaten.

Ik besloot dus wederom tot de spiritueuse J opl. terug te keeren, maar naar een anderen indicator als het amyllum om te zien. Wederom nam ik mijn toe- vlucht tot het kakothelin en wel allereerst door te trachten bij een Jodiumoplossing een weinig kakothelin te voegen en bij deze vloeistof zoolang SnCl_2 opl. te laten vloeien totdat de violette amethystenreactie optrad. Deze wijze van handelen gaf geen goede resultaten.

Ik had opgemerkt dat een vloeistof door de amethys- tinreactie gekleurd, ontkleurd werd door verschillende oxydantia FeCl_3 , KMO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ en J. doen allen in bepaalde hoeveelheid toegevoegd de violette kleuring verdwijnen. Alleen bij J echter heeft de verdwijning der kleuring plotseling en zonder overgangen plaats. Ook FeCl_3 zou dezelfde diensten kunnen doen, doch

de overgang van het violet in het bruin van het FeCl_3 is moeilijk waar te nemen.

Allereerst maakte ik uit, dat het J in verdunde oplossingen niet den minsten invloed op het kakothelin heeft, zoodat hieruit geen fouten konden ontstaan. Ik gebruikte nu het kakothelin als indicator op de volgende wijze.

De tinoplossing werd bedeed met eenige druppels van een kakothelin opl. in water en daarna liet ik uit de buret spiritueuse J opl. toevloeien. De kleur-overgang had plotseling en door 1 druppel J opl. overmaat plaats.

De hoeveelheid kakothelin, die toegevoegd was, had geen invloed, zooals opzettelijke proeven leerden.

Toen ik echter proeven instelde om na te gaan van welken invloed verdunningen met water waren, bleek mij dat de invloed der verdunning nog niet was opgeheven, doch in tegengestelde richting werkte. Nam bij alle vroegere titraties het aantal ccJ opl. af bij grootere verdunning, thans bleek mij, dat integendeel bij verdunning met water het aantal ccJ opl. toenam, zooals uit de volgende cijfers zal blijken.

5cc	SnCl_2	opl.	hadden	noodig	tot	ontkleuring	31.4cc	J	opl.
5cc	"	"	+ 10cc	water	"	"	31.8	"	"
5cc	"	"	+ 20cc	"	"	"	32.4	"	"
5cc	"	"	+ 30cc	"	"	"	32.4	"	"
5cc	"	"	+ 40cc	"	"	"	32.4	"	"

Opmerkelijk was, dat de verdunning tot met 20cc water een grooten invloed heeft, doch dat daarna de verdunning haar invloed verliest. Na lang zoeken naar de verklaring van dit verschijnsel en telkens herhalen der proefneming, doch met hetzelfde resultaat, kwam ik op het denkbeeld na te gaan, hoe andere indicatoren zich onder denzelfde omstandigheden gedragen. Van J AMYLUM had ik reeds gezien, dat zijn geschiktheid als indicator opgeheven werd door de toevoeging van spiritus. Ik besloot daarom phenolphtaleïne in dit opzicht te onderzoeken. Ik constateerde dat ook op phenolphtaleïne de spiritus een niet onbelangrijke storing te weeg bracht. Ik titreerde een zwavelzuuroplossing met spiritueuze Natriumloog en het bleek mij dat de storende invloed van den spiritus van denzelfden aard was, als bij het kakothelin.

Evenals bij het kakothelin houdt de storing op bij genoegzame verdunning. De oorzaak van dit verschijnsel hoop ik later nauwkeuriger na te gaan. (Waarschijnlijk berust de werking van het phenolphtaline op een splitsing van ionen, die door spiritus verhinderd wordt.)

Het kakothelin is dus evenals het phenolphtaleïne zeer goed te gebruiken als indicator in spiritueuze vloeistoffen, doch alleen bij sterke verdunningen, de invloed van den spiritus doet zich dan niet meer

gelden en men verkrijgt bij welke toevoeging van water ook geheel gelijke uitkomsten.

Herhaalde bepalingen van tin volgens deze methode gaven zeer bevredigende uitkomsten. De cijfers varieerden tusschen 0.6 en 0.27% te weinig. Deze geringe fout kan men echter gerust toeschrijven aan verlies bij de bewerking, die voor men het tin kan titreeren langdurig en omslachtig is.

Ten slotte nog een enkel woord over de door MOHR en LENNEN, aanbevolen titratie van tin in alkalische oplossing, door toevoeging van NaHCO_3 en tartaras natronatus. Zooals ik reeds vermeldde lijdt deze methode aan dezelfde fouten als de titratie in zure oplossing. Dat werkelijk MOHR betere uitkomsten verkrijgt door te titreeren in alkalische oplossing vindt zijn oorzaak hierin, dat de uit het NaHCO_3 ontstaande CO_2 , de lucht in en boven de vloeistof verdrijft en zodoende zonder verdere verdunning een beter resultaat geeft. Verdere verdunning met zuurstofhoudend water roept echter wederom dezelfde onregelmatigheden te voorschijn.

Het onderzoek hier vermeld, had dus geleid tot een nauwkeurige bepaling van het tin en met dit verkregen resultaat werd verder het onderzoek doorgezet.

Het tin werd bij de volgende proeven, in de vloeistoffen die aan de inwerking van tin waren blootgesteld op de volgende wijze bepaald.

Na verwijdering en afwassching van de tinplaatjes waaraan de stoffen waren blootgesteld, werden de buizen, waarin de vloeistof zich bevond in een waterbad geplaatst en de vloeistof tot een klein vol. ingedampt. Hierna werd de vloeistof zwak zuur gemaakt en zwavelwaterstof doorgeleid tot het precipitaat van tinsulfide zich volledig had afgezet. Het sulfide werd opgelost in sterk zoutzuur en vervolgens een stukje zink toegevoegd om alle tin in SnCl_2 in te zetten. Tijdens de aanwezigheid van het zink werd de buis van een veiligheidsbuisje voorzien, zoodat met de waterstof geen tin ontsnappen kon. De buizen werden daarna zoolang in het waterbad gehouden, dat in de vloeistof een volkomen oplossing had plaats gehad en de waterstof verdreven was. Een ingestelde onderzoek leerde dat opgeloste waterstof geen invloed had op de titratie, wel waterstof in statu nascendi. De vloeistof werd daarna sterk verdund, eenige druppelskakothelinoplossing toegevoegd en met spiritueuse J opl. getitreerd.

OVER DE WERKING VAN ORGANISCHE STOFFEN OP TIN.

Met behulp van de hier beschreven methode werd nu eene reeks proeven ingesteld, ten einde de werking van verschillende stoffen op tin na te gaan. Tot de keuze der stoffen, die in deze richting onderzocht werden, liet ik mij leiden door wat verschillende handboeken omtrent het voorkomen van organische stoffen in voedingsmiddelen meedeelen (¹) De volgende stoffen kwamen zodoende in aanmerking:

Gedistilleerd water.

Pompwater.

Koolzuur houdend water.

Mierenzuur komt in kleine hoeveelheden voor in de sappen van vele planten.

Mierenzure kalium.

Aziijnzuur deels vrij, deels gebonden aan Kalium en Calcium in sappen van planten.

Aziijnzure Kalium.

1) Voornamelijk zijn mij hierbij van dienst geweest:
 Schidt Pharm. Chemie,
 König Nahrungs und Genussmittel en
 E. Maré Les substances alimentaires, ook nog Ad. Renard Dictionnaire
 d'analyse des substances organiques, Paris 1895.

Boterzuur deels vrij, deels gebonden in vele dierlijke en plantaardige secretieproducten. Een der producten der rotting van eiwitlichamen. Verder in boter.

Boterzuur Kalium.

Valeriaanzuur oxydatieproduct van vele vetten en eiwitlichamen, ook product van rotting.

Capronzuur in boter en verscheidene andere vetten; ook product van rotting.

Laurinezuur in boter.

Stearinezuur " "

Oliezuur " "

Oxaalzuur zelden vrij, menigvuldig in zouten bijv. in *Spinacia Oleracea*, *Rheum palmatum* het Kaliumzout. Het Natriumzout in *Salsola* en *Salicornia*, het Calciumzout in bijna alle planten.

Kalium Oxalaat.

Appelzuur. Een der meest voorkomende plantenzuren, deels vrij, deels gebonden aan K.Na.Ca of Mg. Rijk aan appelzuur zijn de meeste eetbare vruchten.

Appelzure Kalium.

Barnsteenzuur in vele plantensappen, vooral in die plantendeelen die zich in het donker ontwikkeld hebben.

Barnsteenzure Kali.

Wijnsteenzuur één der meest verspreide plantenzuren deels vrij, deels gebonden aan K of Ca in vruchten, wortels bladen en bloemen het meest in bessen, waar het als zuur Kaliumtartraat aanwezig is.

Wijnsteenzure Kalium.

Zure wijnsteenzure Kalium.

Citroenzuur. Naast appel en wijnsteenzuur, zoowel vrij als aan K en Ca gebonden, zeer verbreid. In ruime hoeveelheden in de citroen, lemoen en bergamot ook in bessen, kersen enz. Wortels en bladen bevatten ook dikwijls citroenzuur, als zouten en lactuca sativa, aardappelen, alliums, erwten, boonen, als normaal bestanddeel ook in koemelk, zooals sommige schrijvers opgeven.

Citroenzuur Kalium.

Melkzuur (aethylideen) ontstaat door gisting als ontledingsproduct van suiker, meel en andere organische stoffen. Zoo in zure melk, zuurkool, augurken, ingemaakte vruchten. Hetzelfde melkzuur, (optisch inactief) komt ook voor in vleesch-extract en vleeschnat.

Aethyleenmelkzuur.

Looizuur De verschillende looizuren zijn in het

plantenrijk zeer verbreid. Zij dragen het karakter van zwakke zuren.

Vetten. Zeer verspreid zoowel in het planten- als dierenrijk. Er bestaat geen plant, die geen sporen vet bevat. Vooral de zaden en vruchten van sommige plantenfamiliën zooals Cruciferen, Papaveraceae, Lineae, Oleraceae, Amygdalaceae, Palmen enz. Alle dierlijke weefsels en daarin aanwezige vloeistoffen bevatten meer of minder vet. Als specimens van onderzoek boter, kunstboter en stearinezuur.

Eiwit. in planten en dieren.

Mosterdolie.

Manniet.

Verder werden nog verschillende anorganische zouten, die een normaal bestanddeel van voedingsmiddelen uitmaken, in het onderzoek betrokken. Hiervan kwamen in aanmerking:

Chloretum Natricum, Sulfas Natricus, Phosphaus Natricus en Nitras Natricus.

Ook werd een onderzoek ingesteld naar de gecombineerde werking van keukenzout en een organisch zuur (wijnsteenzuur),

De proeven werden zoo ingesteld, dat zij zooveel

mogelijk den gang van zaken bij het innemen in bussen gevolgd, nabij kwamen. In cylinderglazen van ongeveer 140CC inhoud werden de oplossingen aan de werking van tin blootgesteld. De oplossingen waren allen van een gelijke concentratie nl. 1%. Voor stoffen, die niet voor 1% in water oplossen, werd een verzadigde opl. genomen, zoo bijv. tartras-kalic. Natricus. Het tin werd aan de oplossingen blootgesteld in den vorm van plaatjes. Deze plaatjes hadden een afmeting van 10 : 3¹/₂ CM.

Vóór het gebruik werden zij goed afgewasschen, met spiritus en aether van alle aanklevend vet bevrijd en daarna in een luchtbad gedroogd. Na weging werden zij dan in de vloeistoffen gedompeld, zoodanig dat de vloeistof ze geheel bedekte. Daarna werden de cylinders in kokend water geplaatst en 1 uur lang op een temperatuur van 100° gehouden. Na een uur werden de cylinders uit het waterbad genomen en de cylinders met een horlogeglas gesloten. Deze wijze van handelen komt overeen met de wijze waarop de voedingsmiddelen in bussen worden ingemaakt.

Hadden de vloeistoffen zoo 8 dagengestaan, dan werden de tinplaatjes er voorzichtig uitgehaald, afgespoeld en gedroogd in een luchtbad en wederom gewogen.

In de vloeistof werd dan het opgenomen tin bepaald

1) Deze plaatjes werden voor dit doel geplet op de fabriek van den Heer J. Wefers Bettink, firma J. Schoonenberg en Zoon, wien ik op deze plaats hier-voor mijn hartelijken dank breng.

en de uitkomst vergeleken met het gewichtsverlies der plaatjes. Gaven deze twee uitkomsten te groote verschillen dan werd de proef herhaald en zoodoende de uitkomst geredificeerd. De resultaten waren als volgt :

Aqua distillata	had niets opgenomen.
Aqua communis	" " "
Koolzuur houdend water	" " "
Mierenzuur	24.5 mgr.
Mierenzure kali	1 mgr.
Aziijnzuur	18 mgr.
Aziijnzure kali	geen tin opgenomen
Boterzuur	9,5 mgr.
Boterzure kali	geen tin opgenomen
Valeriaanzuur	8.2 mgr.
Stearinezuur	1.7 mgr.
Oxaalzuur	44.1 mgr.
Bioxalas kalicus	17.3
Appelzuur	19.4 mgr.
Appelzure kali	8.1 mgr.
Barnsteenzuur	8 mgr.
Barnsteenzure kali	geen tin opgenomen
Wijnsteenzuur	46.2 mgr.
Wijnsteenzure kali	15.3 mgr.
Tartras kalicus acidus	20.9 mgr.
Citroenzuur	29.5 mgr.
Citras kalicus	8 mgr.

Melkzuur	29.2 mgr.
Tannine	geen tin opgenomen
Boter	2.3 mgr.
Eiwit	geen tin opgenomen
Manniet	" " "
Mosterdolie	" " "
Keukenzout	7 mgr.
Sulfas Natricus	1 mgr.
Nitras Natricus	1 mgr.
Phosphas Natricus	geen tin opgenomen
Melk (gedurende 1 dag)	2 mgr.
NaCl + acid tartar.	19,3 mgr.

Deze lijst leert, dat door verschillende stoffen niet onbelangrijke hoeveelheden tin in korten tijd worden opgelost. Vooral sommige organische zuren als acid tactaricum, acid oxalicum, acid citricum, acid lacticum en acid malicum brengen een vrij aanzienlijke hoeveelheid tin in oplossing, doch ook zure zouten dragen het hunne er toe bij.

Zure wijnsteenzure kali staat in dit opzicht boven aan, maar ook Bioxalas kalicus en appelpzure kali komen in aanmerking. Niet zure zouten lossen weinig of geen tin op. De toevoeging van NaCl bij een organisch zuur schijnt een oplossing van tin te verhinderen, in plaats van zooals ik verwachtte, te bevorderen.

Opmerking verdient nog, dat het tin in verschillende

modificaties in oplossing schijnt over te gaan. Het praecipitaat door H_2S ontstaan in de azijnzuuroplossing was bijv. donkerbruin. Hier was dus het tin als Stanno-verbinding aanwezig. Zoo ook het praecipitaat van acid citricum. De praecipitaten van acid oxalic, acid tartaricum, acid Malicum en anderen waren licht geel, dus bevatten het tin in de Stanni-verbinding. De plaatjes zelf waren in die vloeistoffen, waar tin in oplossing was gegaan, meest sterk aangetast. Voornamelijk gedurende den tijd dat de vloeistoffen aan hooge temperatuur en toetreding van lucht blootstaan schijnt het tin in oplossing te komen.

Werd het koken achterwege gelaten en de lucht direct afgesloten dan waren de hoeveelheden opgenomen tin zeer veel minder. Onder die omstandigheden loste wijnsteen zuur in denzelfden tijd in plaats van 46 mgr. slechts 8,1 mgr. op, azijnzuur slechts 2,2 mgr. en appelzuur slechts 7,3 mgr.

OVER DE WERKING VAN ORGANISCHE STOFFEN OP
ALLIAGES VAN TIN EN LOOD.

Het bekleedsel der bussen, bij de fabricatie van verduurzaamde levensmiddelen in gebruik is geen zuiver tin. Alle soorten van blik bevatten meer of minder

lood en al kan door een vernuftig procédé verhinderd worden, dat de inhoud der bussen in aanraking komt met het soldeersel, dat veel lood bevat, toch blijft het gevaar, dat lood wordt opgenomen uit het blik bestaan.

Het blik dat uit Engeland in ons land wordt ingevoerd, wordt onderscheiden in 2 soorten, de zgn. „Bright plate en Terne plate. Bright plate wordt, zoo wordt opgegeven, alleen vertind met zuiver tin. Er bestaan verscheiden soorten van, al naar gelang van de dikte en de qualiteit van het tin en de qualiteit van het ijzer, dat de basis van het tin vormt, maar bij al deze soorten wordt ondersteld, dat zuiver tin gebruikt is. Terne plate daarentegen bevat, zoo wordt opgegeven, groote hoeveelheden lood. Voorwerpen voor de huishouding in bussen worden vervaardigd uit „Bright plate, terne plate wordt gebruikt voor dakbekleedsel. Wel is het voorgekomen, dat terne plate voor bussen gebruikt werd, doch waarschijnlijk zeer zelden. Terne plate is veel te zwaar voor dat doel. De terne plate met het grootste loodgehalte bevat daarvan 27^o/_o, doch uit een ingesteld onderzoek op verschillende soorten Bright plate is gebleken, dat ook deze soorten lood bevatten hoewel de goede soorten, de soorten die voor ons leger gebruikt worden, zeer weinig daarvan bevatten (1).

1) Zoo onderzocht ik 3 verschillende monsters Gokesblik, die een vrij belangrijke hoeveelheid lood en monsters Charcoalblik die zeer weinig lood bevatten. Alleen de 2 beste soorten Charcoalblik mogen voor dit doel gebruikt worden; deze hebben inderdaad een zeer gering loodgehalte.

De omstandigheid, dat zelfs de beste soorten van blik een geringe hoeveelheid lood bevatten, noodzaakten mij mijn proeven ook uit te strekken tot de werking van de genoemde stoffen op alliages. Reeds zeer lang geleden werden in deze richting proeven gedaan.

In 1799 reeds werd door de commissie voor maten en gewichten der Fransche republiek aan VAUQUELIN⁽¹⁾ opgedragen te onderzoeken in hoeverre alliages van lood en tin gevaarlijk voor het gebruik zijn. VAUQUELIN verklaarde alliages van minstens 82% tin voor geheel zonder gevaar.

PROUST⁽²⁾ houdt in 1806 alliages van $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{4}$ loodgehalte nog voor ongevaarlijk en GUMMI⁽³⁾ vond dat wijnazijn gekookt in een pan die uit 4 deelen tin en 1 deel lood bestond slechts tin oploste; zoo ook PFAFF⁽⁴⁾ in 1814: KLAPROTH en HERMBSTEDT⁽⁵⁾ vonden, dat azijn zelfs uit 1 deel tin en 4 deelen lood geen lood oploste en dat tin uit een oplossing van loodacetaat lood neerslaat, zooals ook reeds PROUST opmerkte. De Pruisische regeering hief tengevolge van deze uitspraken in 1813 het politietoezicht op vertind keukengereedschap op. Ook N. W. FISCHER⁽⁶⁾ beweert dat uit een alliage van gelijke deelen tin en lood geen lood

1) Annales de Chemie T 32, pag. 243.

2) Annales de Chemie T 57 pag. 73.

3) Schweigger's Journ. für Phys. und Chemie Bd. 6 S 225.

4) Schweigger's Journ. f. Ph. und Chem. Bd 11 S. 14.

5) Preussische medicinal verfassung Bd. I S 179.

6) Schweigger's Journ. Bd 20. S 51.

in oplossing komt. Evenzoo BUCHNER in 1820 (1) en POHL in 1851 (2) Algemeen beschouwde men toen alliages met niet meer dan $\frac{1}{3}$ lood voor ongevaarlijk. Een hooger gehalte van lood keurde men af.

In 1862 kwam echter PLEISCHL (3) met de meening voor den dag, dat zelf alliages van 3—5 $\frac{0}{100}$ lood gevaar opleveren en dat tin uit zijn zoutoplossing geheel door lood wordt neergeslagen. PLEISCHL verzuimt bij deze proef, de oplossing zuur te maken. In neutrale oplossingen heeft PLEISCHL gelijk, dat tin lood niet neerslaat, in zure oplossing echter wel. Zoo ook REICHELT in 1864 (4) en ROUSSIN in 1876 (5). Op nieuw droeg toen de Normal-Eichungscommission van het Duitsche rijk aan Dr. FREESE (6) op de invloed van azijn op tin- en loodalliages na te gaan, om met het oog op de algemeene gezondheid een vasten grondslag te verkrijgen; ook Dr. FREESE vond dat lood werd opgenomen.

In 1879 werd de zaak op nieuw onderzocht door RUD. WEBER (7) Ook hij vond lood opgenomen door azijn. Zoo ook in 1883 FRANCIS P. HALL (8).

1) Dingler's Polytechn. Journ. Bd 3 pag. 225.

2) Dingler's Polyt. Journ. Bd 122 pag. 62.

3) Dingler's Polyt. Journ. Bd 164 S 200.

4) Dingler's Polyt. Journ. Bd 172 S 155.

5) Dingler's Polyt. Journ. Bd. 220 S 447.

6) Dingler's Polyt. Journ. Bd 232 pag. 154.

6) Dingler's Polyt. Journ. Bd 232 Pag. 154.

8) Chemical News. Vol. 47 p. 300.

Uitvoerig werd de oorzaak van deze tegenstrijdige resultaten nagegaan door Prof. E. A. VAN DER BURG (¹). Bij deze proeven gaf VAN DER BURG acht op alle omstandigheden die hierbij van invloed kunnen zijn, de temperatuur, de concentratie der zuren, aanwezigheid van andere metalen, toetreding der lucht en werkelijk bleek dat al deze omstandigheden hun invloed doen gelden dus dat de kwestie zeer gecompliceerd is.

In het kort komen de resultaten van VAN DER BURG op het volgende neer.

Voorwerpen bestaande uit alliages van tin en lood bleken na 24 uur blootgesteld te zijn aan water, melk azijn, NaCl, thee en olie slechts tin in oplossing te hebben gebracht.

Azijn van 4.17%, die gedurende 24 uur in een ver-tind vat was bewaard bevatte alleen tin, geen lood.

Een stukje lood geplaatst in een SnCl₂ oplossing, had na eenigen tijd wel loodchoride aan de oppervlakte, doch het tin had zich niet op het lood afgezet.

Plaatste VAN DER BURG daarentegen een stukje tin in een oplossing van acetas plumbi dan nam hij het volgende waar. Tin komt niet in oplossing, en lood

1) Nieuw Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland 1878, pag. 65.

Zie verder ook Fordos in Journal de Pharm. et de Chemie 1874 p. 433, 1875 p. 19.

Ambühl in de Schweiz. Wochenschrift f. Pharm. J. 1878 p. 590 en Knapp. Dingler's Poly. J. B 220 p. 446 [1876.]

zet zich niet af op het tin. Na toevoeging van een weinig zuur echter, ging tin in oplossing over en het lood zette zich af op het tin. Deze proef werd door mij herhaald en volkomen bevestigd gevonden. Een loodacetaat oplossing die eenigszins zuur was en waarin een tinnen plaatje zich bevond, was na 24 uur geheel loodvrij en bevatte een aequivalente hoeveelheid tin. Verschillende alliages stelde VAN DER BURG bloot aan azijn en vond dat alliages, die van 1—75% lood bevatten, geen lood aan den azijn afslaan.

De invloed der lucht bleek als volgt te zijn. Zonder toetreding der lucht was nog na 1 uur noch na 24 uur lood in den vloeistof aan te toonen. Zijn de plaatjes in aanraking met de lucht dan vond hij na 1 uur bij de vloeistoffen met de alliages van boven de 50% lood.loodreactie, die echter na 24 uur verdwenen waren. Uitgemaakt is dus dat bij geheele onderdompeling geen lood in oplossing komt. Lost lood op, dan is het de werking van den oxydeerenden invloed van de lucht, later echter wordt het lood wederom neergeslagen en vindt men alleen tin in de oplossing, onder voorwaarde echter dat de oplossing zuur reageert.

Het is dus uit de proeven van VAN DER BURG gebleken, dat het aantoonen van lood in vloeistoffen, die met alliages in aanraking zijn geweest afhankelijk is van den invloed der lucht en van het oogenblik waarop zij onderzocht werden. Behalve de genoemde onder-

zoekers hebben nog verschillende anderen zich omtrent deze quaestie uitgesproken.

Zoo beweert KLETZINSKY ⁽¹⁾ dat verdunde zuren uit lood en tinalliages, die minder dan 30% lood bevatten dat metaal niet in oplossing brengen, alkalisch oplossingen lood zelfs niet oplossen bij gehalte van 70% lood.

GUNNING ⁽²⁾ houdt lood en tinalliages, die minder dan 10—15% lood bevatten nog voor onschadelijk voor de gezondheid.

Merkwaardig zijn ook de onderzoekingen van FORDOS ⁽³⁾. FORDOS komt tot de dezelfde resultaten als VAN DER BURG, dat alleen lood wordt opgenomen bij aanwezigheid van de lucht en dat dit lood later weer praecipiteert. Toch vond hij het voorzichtig dit metaal voor dit doel te verbieden.

In de annales d'hygiène publique van 1876 komt een verslag van de „Recherches sur les ématages et en particulier sur ceux destinés à la marine door GIRARDIN, RIVIÈRE en CLOUET. Daaruit blijkt hoe de tinnegieters in Frankrijk gebruik maken van tin, dat van 25—50% lood bevatten, dat de vergiftigingsverschijnselen, naar aanleiding waarvan hun onderzoek plaats had, veroorzaakt waren door het gebruik van loodhoudend tin voor het distilleerapparaat.

1) Dr. Ali Cohen, Handboek der openbare gezondheidsregeling Bladz. 330.

2) Leerboek over de beginselen der algemeene scheikunde.

3) Journal de Pharmacie et de Chemie 1879, p. 433 en 1875 p. 19 (IIIe part.)

Zooals reeds beschreven is, waren mijn proeven speciaal hierop gericht, om na te gaan, hoe in omstandigheden, die zooveel mogelijk met de praktijk van het conserveeren overeen kwamen, verschillende stoffen zich tegenover alliages van tin en lood gedragen. Voor dit doel werden er door mij 3 soorten van alliages gereed gemaakt een met $1\frac{1}{2}\%$ lood, een met 5% en een met 20% lood. De 2 metalen werden met dat doel samengesmolten, met een glazen staaf goed gemengd en daarna uitgegoten. Op de fabriek van den heer J. WEFERS—BETTINK werden de alliages daarna geplet in plaatjes van dezelfde afmeting als die vroeger beschreven zijn, geknipt. Om na te gaan, of het tin en lood goed was gemengd, werd van verschillende plaatjes het SG. bepaald, dat met dit opgegeven SG. overeenkwam. Na zorgvuldige reiniging, na gedroogd te zijn en gewogen, werden zij dan in de vloeistoffen geplaatst en verder behandeld als vroeger, nl. 1 uur op kooktemperatuur en daarna na afsluiting van de lucht 8 dagen bewaard. Daarna werden de plaatjes er wederom uitgehaald, gedroogd en gewogen.

In de vloeistoffen werd daarna het tin bepaald en onderzocht of lood aanwezig was.

Om de omstandigheden geheel gelijk te houden aan die, waaronder de tinnen plaatjes aan de werking der vloeistoffen waren blootgesteld geweest, werden de afmetingen even groot genomen, nl. $10:3\frac{1}{2}$ cM. De

gewichtshoeveelheden tin, die door de vloeistoffen waren opgenomen, werden echter voor de aanwezige hoeveelheid tin in het alliage omgerekend, zoo bijv. werden de uitkomsten bij het alliage van 1½ % vermenigvuldigd met $\frac{100}{98.5} \times \frac{7.293}{7.328}$ ($\frac{7.293}{7.328} = \frac{\text{SG van tin [1]}}{\text{SG van tin met } \frac{1}{2} \text{ lood}}$)

die van 5% met $\frac{100}{95} \times \frac{7.293}{7.432}$

die van 20% met $\frac{100}{80} \times \frac{7.293}{7.927}$

In de vloeistoffen, die aan de alliages waren blootgesteld geweest, werd geen lood gevonden. Om lood op te sporen werd als volgt te werk gegaan. Het neerslag door zwavelwaterstof ontstaan, werd met zwavelammonium gedigereerd en daarna gefiltreerd. Het filter werd daarna met HNO_3 opl. uitgewasschen en dit tot een klein volume ingedampt, met acetat natricus en azijnzuur bedeed. In deze vloeistof werd met bichromas kalicus op lood gereageerd (3). Toch schijnt het gehalte aan lood een grooten invloed te hebben op de oplosbaarheid van het tin, daar in de vloeistoffen meer tin werd gevonden bij grooter loodgehalte van het alliage.

1) Deze SG zijn bepaald door Van der Burg, die van 20 pct door Mathiesen, en kwamen met de SG der alliages, hier gebruikt overen

2) Een vergelijkende proef bewees dat op deze wijze lood in uiterst geringe hoeveelheden wordt aangetoond.

3) Geheel onwaarschijnlijk is het niet, dat de omstandigheid, dat een oplossing van stannochloruur met azijnzure Natrium met kaliumbichromaat een groen, geleig praecipitaat doet ontstaan, van invloed is geweest op het vinden van lood onder verschillende omstandigheden. In een oplossing van stannochloride moet eerst het tin verwijderd wezen wil men met goed gevolg op lood reageren, zoo geeft ook Joodkalium een praecipitaat bij aanwezigheid van tin, ook al is lood afwezig.

De volgende lijst geeft een overzicht van de opgenomen hoeveelheden tin.

	zuiver tin.	1½ ‰		5 ‰		20 ‰	
		niet omge- rekend.	omge- rekend.	niet omge- rekend.	omge- rekend.	niet omge- rekend.	omge- rekend.
Aqua destillata . . .	—	—	—	—	—	—	—
Aqua communis . . .	—	—	—	—	—	—	—
CO ₂ houdend water .	—	—	—	—	—	—	—
Acid. formicum . . .	24,5	27,8	27,1	26,6	27,5	24,4	28,6
Mierenzure kalium. .	1	—	—	—	—	—	—
Aziijnzuur	18,1	21	21,2	23,2	24	35,1	40,4
Aziijnzuur kalium. .	—	—	—	—	—	—	—
Boterzuur	9,5	14,3	14,4	16,9	17,5	26,5	30,5
Boterzure kalium. .	—	—	—	—	—	—	—
Valeriaanzuur	8,2	10,3	10,4	11,7	12,1	17,2	19,8
Stearinezuur	1,7	2	2	1,8	1,9	1,9	2,3
Oxaalzuur	44,1	45,5	46	63	65	65	74,7
Bioxalas Kalicus . .	17,3	18,5	18,7	18	18,6	24,1	—
Appelzuur	19,4	33,5	33,8	34,7	35,8	41	47,1
Appelzure kalium. .	8,1	23,5	23,7	—	—	—	—
Barnsteenzuur . . .	8	15,3	15,5	18,2	19,8	27,5	31,6
Barnsteenzure kalium	—	—	—	—	—	—	—
Wijnsteenzuur	46,2	46,5	47	48,9	50,5	47,7	54,8
Wijnsteenzure kalium	15,3	15,3	15,5	15,5	16	23,5	27,2
Tartras kalicas acid.	20,9	23,5	23,7	29,5	30,5	33	37,9
Citroenzuur	29,5	29,8	30,1	31,1	32,1	36,6	42,7
Citras kalicus	8	9,1	9,2	10	10,3	12,5	14,3
Melkzuur	29,2	30,6	30,9	33,5	34,6	31,6	36,3
Tannine	—	—	—	—	—	—	—
Boter	2,3	3	3	3,4	3,5	4,5	5,1
Eiwit	—	—	—	—	—	—	—
Manniet	—	—	—	—	—	—	—
Mosterdolie	—	—	—	—	—	—	—
Keukenzout	7	7,3	7,4	8,1	8,4	8,3	9,5
Sulfas Natricus . . .	1	—	—	—	—	—	—
Nitras Natricus . . .	1	—	—	—	—	—	—
Phosphas Natricus .	—	—	—	—	—	—	—
NaCl + acid. tactar .	19,3	16,3	16,5	22,7	23,4	28	32,2

Men ziet dus welken grooten invloed het loodgehalte van het alliage op het oplossen van het tin heeft. Overal neemt de hoeveelheid opgenomen tin met het loodgehalte van het alliage toe. Dat in al deze vloeistoffen geen lood is opgenomen komt geheel overeen met de uitkomsten van VAN DER BURG, daar alle voorwaarden waaronder volgens VAN DER BURG gevaar voor lood-opname bestaat hier zijn buitengesloten.

Wat den toestand der plaatjes betreft, na het eindigen der proefneming kan worden medegedeeld, dat alle blikjes min of meer waren aangetast. De glans was bij allen verdwenen. Bij enkele vloeistoffen was de aantasting zeer duidelijk, zoo bij acid oxalixum en acid aceticum. Bij acid. citricum en acid. tartaricum waren de plaatjes vrij intact gebleven.

De vloeistoffen waren meestal troebel geworden, zoo bij mierenzuur, melkzuur, barnsteen zuur en anderen; bij wijnsteen zuur, citroenzuur, appelzuur, oxaalzuur en azijnzuur was de vloeistof helder gebleven.

Het bleef echter nog een open vraag, of deze vloeistoffen gedurende de 8 dagen geen lood hadden bevat, dat later weer was geprecipiteerd op de plaatjes. Na 8 dagen was het alle in deze vloeistoffen niet meer aan te toonen, doch in de praktijk heeft men geheel andere verhoudingen. In voedingsmiddelen, die worden ingemaakt, zijn namelijk tal van stoffen aanwezig, die

het lood als het eenmaal in oplossing is overgegaan praecipiteeren en het dus verhinderen zich wederom te verwijderen. Door tal van onderzoekere was waargenomen, dat kort na het instellen der proef kleine hoeveelheden lood in oplossing gingen. Verschillende proeven werden daarom gedaan, door direct nadat de cylinderglazen 1 uur in het kokend waterbad waren geweest, de inhoud op lood te onderzoeken, doch het gelukte mij niet lood aan te toonen. Een anderen weg werd daarom ingeslagen en de proef herhaald door een stof toe te voegen, die het lood dat in oplossing kwam, direct zou praecipiteeren, nl. looizuur. Looizuur werd gekozen, omdat dit gebleken was indifferent te zijn tegen het alliage en omdat het ook een bestanddeel van voedingsmiddelen uitmaakt.

Doch ook thans gelukte het mij niet lood aan te toonen. Deze proeven werden voortgezet door ook enkele groenten aan de alliages bloot te stellen, 3 groenten werden op deze wijze onderzocht, andijvie, snijboonen en princessenboontjes. Het gebruikte alliage was van 20% lood.

Het opgenomen tin werd hierin bepaald door het gewichts verlies der plaatjes en op lood onderzocht, door de groenten te verbranden en daarna met salpeterzuur uit te trekken; alleen in andijvie werd een zeer geringe hoeveelheid lood gevonden, zoo gering dat het niet in aanraking kwam voor quantitatieve

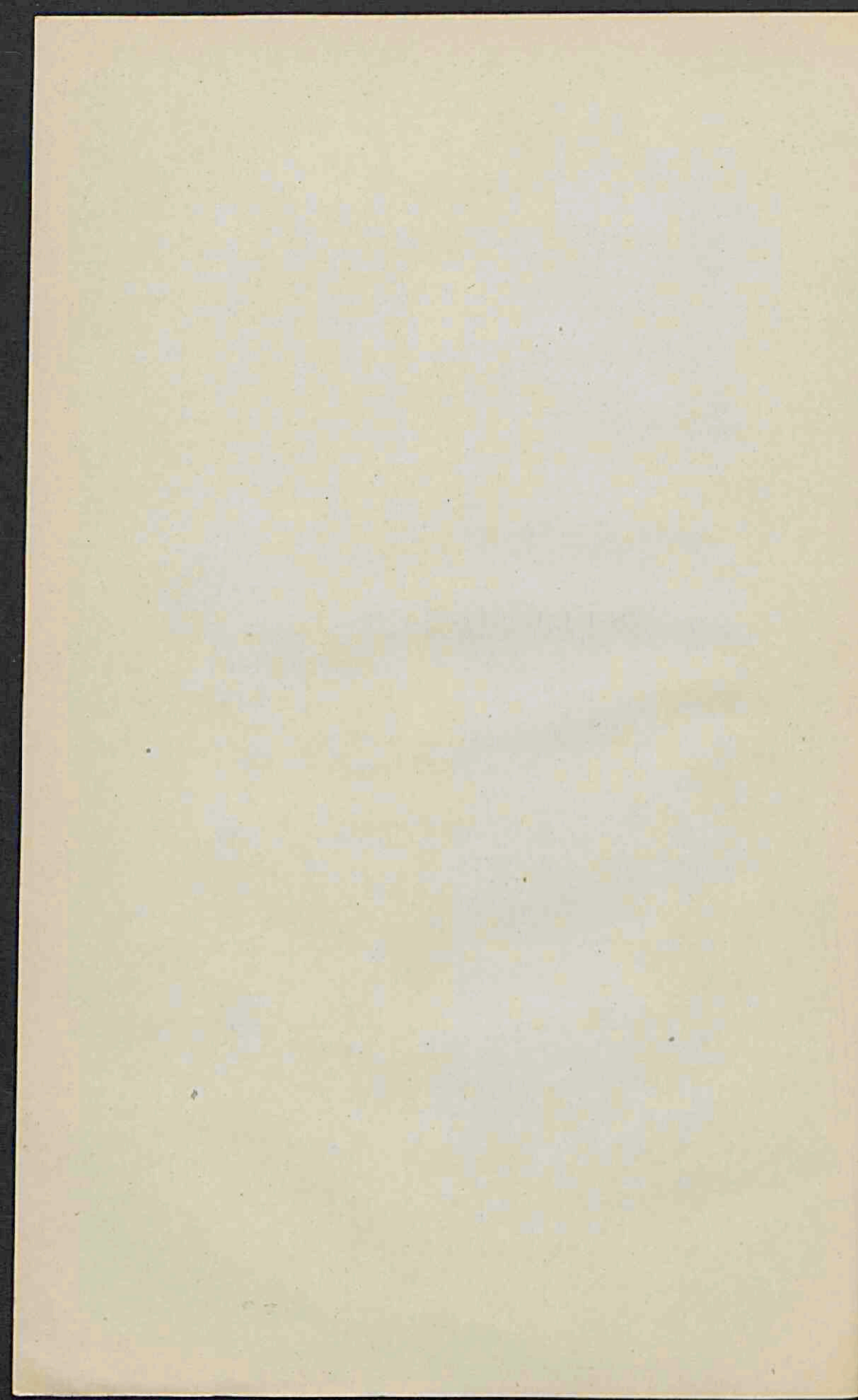
bepaling. De opgenomen hoeveelheden tin waren gering. Zoo was het gewichts verlies van het plaatje bij andijvie 11.8 mgr. bij snijboonen 7.4, bij prinsessenboonen 6.9 mgr.

Deze proeven zijn echter van weinig waarde, daar het jaargetijde belette met verse groenten te opereeren. Wil men in deze richting proefnemingen doen, dan dient men te beschikken over verse groenten en den tijd, om gedurende lange tijdsruimte den invloed na te gaan. Later evenwel als het jaargetijde en andere omstandigheden medewerken, hoop ik de uitkomsten die deze proeven hebben opgeleverd aan te vullen door verschillende groenten en andere spijzen onder mijn toezicht te laten innemen in bussen vervaardigd uit blik met een bekend loodgehalte en dan na bepaalde tijden te bepalen de opgenomen hoeveelheid van de metalen lood en tin. Voor zoover de beschreven proefnemingen recht geven de waarschijnlijke uitkomsten van deze verdere proeven te voorspellen, schijnen de bepaalde omstandigheden, waaronder de conserveering plaats heeft, een oplossing van lood te verhinderen. De gezamenlijke werking van metaal en lucht is toch slechts zeer kort en bovendien werkt de aanwezigheid van zuren gunstig in deze richting. Doch al sluit men de opname van lood geheel uit, aan nog blijft de opname van tin belangrijk genoeg om de aanraking van de inhoud der bussen met

het tin van het blik geheel te verhinderen. Verschillende gevallen van tinvergiftiging hebben geleerd, dat tin bij lange nu niet zoo onschadelijk is als waarvoor het tot voor korten tijd doorging en dat tin niet indifferent tegen verschillende stoffen is, vooral bij aanwezigheid van lood, dat hebben voorgaande proeven ruimschoots bewezen.

Ik kan dit proefschrift niet eindigen, alvorens een woord van dank gebracht te hebben aan den Heer J. van Eyk, assistent aan het Pharmaceutisch Laboratorium voor zijn kundigen en welwillende steun bij deze onderzoekingen van hem ondervonden en aan den Heer K. VERLAAN militair apotheker te Utrecht voor de inlichtingen, die hij mij met groote bereidwilligheid verschaftte.

STELLINGEN.



STELLINGEN.

I.

De onregelmatigheden, opgemerkt bij de titratie van SnCl_2 met verschillende oxydantia zijn toe te schrijven aan de werking van de zuurstof van het water en de omgevende lucht.

II.

Het conserveeren van spijzen in blikken bussen is af te keuren.

III.

Verdunde zuren lossen van alliages bestaande, uit tin en hoogstens 20% lood, slechts tin op.

IV.

In den strijd tusschen DUMAS en LIEBIG aan den eenen kant en BERZELIUS en MULDER aan den anderen over de chemische samenstelling van de atmosfeer hebben de beide laatste geleerden, het gelijk aan hun zijde. Zuurstof is niet altijd in de atmosfeer aanwezig geweest, doch oorspronkelijk een gevolg van plantaardig leven; de toename van het atmosferisch zuurstofgehalte heeft gelijken tred gehouden met de ontwikkeling van het plantaardig en dierlijk leven.

V.

Metalisch koper lost gemakkelijk in zoutzuur op.

VI.

De beste reactie op suiker in urine is die met phenylhydrazine.

VII.

Het verdient aanbeveling bij onderzoek op urinesedimenten niet te sedimenteeren, doch te centrifugeeren.

De eiwitbepaling van ESBACH noch de phosphorzuurbepaling van GENTIL wordt door het gebruik van de centrifuga verbeterd.

VIII.

Ten onrechte zegt De BARIJ in zijn Vergleichende Anatomie over de lengte der vaten in het hout, dat er niets tegen pleit, dat hun lengte gelijk is aan die van de geheele plant.

IX.

Het verdient aanbeveling, voor het conserveeren van plantenobjecten, formaldehijde in plaats van spiritus aan te wenden.

X.

Zonder nadere waardebeplating zijn de Narcotische extracten onbetrouwbare praeparaten.

XI.

De beste bereiding van zuiver Silicium is door destillatie van een mengsel van Siliciumdioxide en graphiet bij hooge temperatuur.

XII.

De voorstelling, dat bij sommige soorten van Rad. Sarsaparillae het amyllum pap is geworden tengevolge van het drogingsproces is onjuist.

XIII.

De eischen van de Pharm. Germ. voor Semen Strophanti zijn onvoldoende.

XIV.

Het gebruik van phenol tot desinfecteeren van voorwerpen wanden van vertrekken enz. heeft slechts waarde als Suggestief middel, om het personeel, hiermede belast, tot grootere reinheid aan te sporen.



A.
1