Utrecht University Library
Partner in Science
Universiteit Utrecht

Bijdrage tot de bepaling van alcohol in maaginhoud

https://hdl.handle.net/1874/253979

A 40192

Phys. 10 Juli 1902

Bijdrage tot de bepaling van Alcohol in Maaginhoud.

W. MIDDELVELD VIERSEN.

A. qu.
192

BIJDRAGE TOT DE BEPALING

VAN

ALCOHOL IN MAAGINHOUD.

BIJDRAGE TOT DE BEPALING

VAN

ALCOHOL IN MAAGINHOUD

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN

DOCTOR IN DE SCHEIKUNDE

AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE UTRECHT

NA MACHTIGING VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS

DR. A. A. W. HUBRECHT

HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE

VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAT DER UNIVERSITEIT

TEGEN DE BEDENKINGEN VAN DE

FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE

TE VERDEDIGEN

op Donderdag 10 Juli 1902 des namiddags te 3 uren

DOOR

WESSEL MIDDELVELD VIERSEN

geboren te NIJMEGEN

UTRECHT
J. VAN BOEKHOVEN
1902

Aan Mijne Ouders.

Gaarne grijp ik de gelegenheid aan, U, Hoogleeraren der Wis- en Natuurkundige Faculteit, te danken voor het onderwijs, dat ik van U heb mogen genieten.

Jegens U, Hooggeleerde MULDER, *Hooggeachte Promotor, gevoel ik mij zeer verplicht, ook voor de vele nuttige wenken, die ik bij de samenstelling van dit proefschrift mocht ontvangen.*

De vele jaren, die ik het voorrecht had, Hooggeleerde PEKELHARING, *Uw assistent te zijn, hebben zeer veel bijgedragen tot mijne practische ontwikkeling. Uwe groote werkkracht zij mij steeds ten voorbeeld.*

U, Dr. A. W. K. DE JONG, *mijn hartelijken dank voor den krachtigen steun, dien ik gedurende de laatste weken van mijnen arbeid zoo vriendschappelijk mocht ondervinden.*

INHOUD.

Bladz.

INLEIDING 1

EXPERIMENTEEL GEDEELTE 5

I. Bereiding van het zilverbioxyde. 7

II. Inwerking van zilverbioxyde op aethylalcohol . . 13

Bij gewone temperatuur. 13

Bij 30° 14

Bij kookhitte 14

III. Bereiding van de kleurlooze naalden. 18

IV. Bepaling van de samenstelling der kleurlooze naalden 21

V. Quantitatieve bepaling van aethylalcohol 25

VI. De afscheiding van het zilver. 31

a. In betrekking tot de concentratie van den alcohol 31

Bij gewone temperatuur. 31

Bij 40° 32

Bij 70°—75° 33

Bij 100°. 34

b. In betrekking tot de hoeveelheid zilverbioxyde. 36

c. In betrekking tot zilveracetaat. 38

Bladz.

VII. De vorming van het azijnzuur 40

VIII. De vorming van het acetaldehyde. 42

IX. De werkzaamheid van het zilverbioxyde. 46

X. De werking van zilverbioxyde op aceton 55

XI. Bepaling van alcohol in maaginhoud 58

XII. Uitkomsten 62

STELLINGEN 67

INLEIDING.

Tot dit onderzoek heeft aanleiding gegeven het vraagstuk over het aantoonen van alcohol in maaginhoud.

Door tweemaal te destilleeren, de eerste maal onder toevoeging van een weinig alkali en de tweede maal onder toevoeging van zwavelzuur, is men in staat den alcohol van de zuren en basen te scheiden welke in den maaginhoud voorkomen.

Voor het aantoonen van den alcohol in het destillaat kan gebruik gemaakt worden van de navolgende methoden:

Methode van A. LIEBEN [1]). De waterige oplossing wordt in een reageerbuisje verwarmd; bij de warme vloeistof voegt men een korreltje jodium en eenige druppels kaliloog en wel zooveel loog, als noodig is om een kleurlooze oplossing te vormen. Is de

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Suppl. Band 7, 218, 1870.

hoeveelheid alcohol niet te klein, zoo ontstaat dadelijk een troebeling; er vormt zich een citroengele neerslag, die uit mikroskopische kristallen van jodoform bestaat. Bij $^1/_{2000}$ alcohol in water kan men nog met zekerheid een, zij het dan ook geringen, neerslag van jodoform verwachten; evenwel moet men dan ongeveer twaalf uur laten staan, om het resultaat waar te nemen. Bij aanwezigheid van andere stoffen verliest deze reactie veel van hare waarde, omdat er nog vele andere organische stoffen zijn, die op deze wijze ook jodoform geven, zooals bijv. aceton, aldehyde, gemengde ketonen, enz. Zoo geven, volgens LIEBEN, alle lichamen, welke de groep $CH_3.CO.C\equiv$ of $CH_3.CH.OH.C\equiv$ bevatten, de jodoformreactie.

Methode van J. C. THRESH [1]). Om kleine hoeveelheden alcohol aan te toonen en te bepalen, gaat deze onderzoeker op de volgende wijze te werk:

Van 100 cc der te onderzoeken vloeistof worden, onder toevoeging van 2 cc eener verzadigde oplossing van kaliumbichromaat, 8 cc verdund zwavelzuur (1 : 1) en eenige stukjes puimsteen, 20 cc langzaam afgedestilleerd. Het destillaat wordt met 3 cc geconcentreerde natronloog eenige seconden gekookt en dan afgekoeld.

---

[1]) Chem. News 38 251; Z. f. An. Chem. 1879, XVIII. 487.

Was 0,1 % alcohol in de oorspronkelijke vloeistof, zoo verkrijgt men een gele oplossing, waarin zich aldehydhars afzet. Bij een gehalte van 0,05 % is de vloeistof donkergeel gekleurd en opaliseerend, terwijl bij 0,01 % de gele kleur nog even is waar te nemen. Langs colorimetrischen weg kan hier dan de hoeveelheid alcohol bepaald worden.

Methode van E. BAUMANN [1]). Hierbij wordt gebruik gemaakt van benzoylchloride als reagens. BAUMANN bedient er zich van om meerwaardige alcoholen, als glycerine en suikers, uit hunne waterige oplossing als benzoylesters te praecipiteeren. Als noot vindt men aan zijne mededeeling toegevoegd, dat hij gebruik maakt van benzoylchloride en natriumhydroxyde om bij het gerechtelijk onderzoek aethylalcohol aan te toonen.

BERTHELOT [2]) heeft de gevoeligheid van deze reactie nagegaan. Hij vindt dat de reuk naar den benzoëzuuraethylester nog sterk is bij eene hoeveelheid van 1 cgr. alcohol in 20—25 cc water; bij 1 mgr. in eenige cc oplossing is de reuk nog goed waarneembaar. Hij beveelt deze reactie aan, omdat er weinig tijd voor noodig is en zij zonder destillatie

---

[1]) Ber. 19. 3218.
[2]) C. R. 73. 496.

kan geschieden. Men voegt benzoylchloride toe, waardoor dadelijk de ester ontstaat, en vervolgens kaliumhydroxyde tot blijvend alkalische reactie; de overmaat van benzoylchloride wordt ontleed en bij aanwezigheid van aethylalcohol wordt de reuk van benzoëzuuraethylester waarneembaar.

In de volgende bladzijden zal een andere methode worden beschreven ter opsporing van aethylalcohol, waarbij als reagens wordt gebruik gemaakt van zilverbioxyde.

Het doel van mijn onderzoek is om na te gaan, wat er gebeurt bij de inwerking van zilverbioxyde op aethylalcohol en dan verder te trachten deze reactie dienstbaar te maken aan een qualitatief en quantitatief onderzoek op aethylalcohol.

EXPERIMENTEEL GEDEELTE.

I.

Bereiding van het zilverbioxyde.

Het zilverbioxyde, voor de proeven te gebruiken, werd verkregen door ontleding van peroxysalpeterzuurzilver: $N Ag_7 O_{11}$. Deze stof, wier samenstelling bepaald is door Prof. E. MULDER [1]), ontstaat bij electrolyse van zilvernitraat en zet zich aan de anode af in den vorm van glinsterende zwarte naalden.

De electrolyse werd uitgevoerd in een cylindrisch glazen vat van ruim 1 Liter inhoud. Als electroden werd gebruik gemaakt van platinadraden, die in glazen buisjes waren ingesmolten, zoodanig dat er als electrode ± 3 c.M. vrij bleef. De draad, die dienst moest doen als kathode, was eenmaal rechthoekig omgebogen, waardoor het vrije uiteinde horizontaal op den bodem midden op het vat kon gebracht

[1]) Rec. d. trav. chim. d. Pays-Bas T XV p. 1.

worden. Boven de kathode was een glazen schaaltje geplaatst op een glazen drievoet en daarboven bevond zich in vertikalen stand de anode. Als electriciteitsbron diende eene batterij van twee cellen van GROVE. Bij het doorvoeren van den stroom vormde zich aan de anode het peroxysalpeterzuurzilver, dat bij het loslaten opgevangen werd in het daaronder geplaatste schaaltje. Aan de kathode scheidde zich het zilver af in kristallen, welke zich in fraaie boomvormige vertakkingen over den bodem van het vat uitbreidden. Nadat de stroom eenige uren was doorgegaan werd het gevormde peroxysalpeterzuurzilver uit het vat genomen, op een filter gebracht en met gedestilleerd water gewasschen, totdat het afloopende vocht niet meer zuur reageerde; daarna werd het in een wijde reageerbuis gebracht en verwerkt op zilverbioxyde, volgens het voorschrift door E. MULDER [1]) gegeven. Door verhitting in tegenwoordigheid van water wordt deze stof namelijk ontleed in zilvernitraat, zilverbioxyde en zuurstof volgens de vergelijking:

$$NAg_7O_{11} = AgNO_3 + 3\,Ag_2O_2 + O_2.$$

Men ziet de zuurstof in groote bellen ontwijken; het zilvernitraat gaat in oplossing en het zilverbioxyde

---

[1]) Rec. d. trav. Chim. d. Pays-Bas T XVII p. 129 et 148.

blijft als een dof grauw-zwart gekleurde massa achter, in denzelfden vorm als de oorspronkelijke glinsterende zwarte naalden. De reageerbuis met het peroxysalpeterzuurzilver wordt geplaatst in een waterbad, eerst gedurende eenige uren bij 60°—70° en vervolgens bij 70°—80°, totdat er geen gas meer vrijkomt.

Het zilvernitraat moet nu uitgewasschen worden; om dit eenigszins snel te kunnen doen, werd in het oorspronkelijke voorschrift een kleine wijziging gebracht. Na een verhitting van ± 12 uur werd het bioxyde uit de reageerbuis genomen, in een mortier fijn gewreven, daarna weer in de reageerbuis gebracht en verder met water verhit in het waterbad van ± 75°. Door herhaald omschudden en ververschen van het waschwater was ten slotte al het zilvernitraat verwijderd. Om dit te onderzoeken, maakte ik gebruik van het reagens op nitraten, nl. diphenylamine + sterk zwavelzuur; dit bleek noodig te zijn, omdat door verdund zoutzuur steeds weer in de afgeschonken en gefiltreerde vloeistof de zilverreactie verscheen, ook wanneer de nitraatreactie achterwege bleef. Onderzoekt men nu eene zilvernitraatoplossing, zoodanig verdund, dat de zilverreactie niet zoo sterk is, als bij de hierboven afgeschonken vloeistof ten slotte werd verkregen (nl. een zwakke maar duidelijke opalescentie), met het nitraatreagens, dan treedt de

blauwe kleur na een paar minuten nog duidelijk op. De opgeloste stof, die ten slotte de zilverreactie geeft, is dus geen zilvernitraat.

Wordt de heldere, afgeschonken en gefiltreerde vloeistof in een schaaltje op een waterbad tot droog verdampt, zoo blijft er een dun bruin beslag achter, dat in sterk salpeterzuur onmiddellijk kleurloos oplost.

Die bruin gekleurde stof is dus geen zilverbioxyde, daar dit in salpeterzuur oplost onder optreden van een zeer donker bruine verkleuring [1]). De zilverreactie wordt waarschijnlijk gegeven door opgelost zilveroxyde [2]), wellicht ontstaan door splitsing van zilverbioxyde onder vrijkomen van zuurstof.

Laat men 't Ag_2O_2 dan ook gedurende eenige uren in een wijde reageerbuis met water in een waterbad van ± 75° rustig staan, na vooraf, als het water in de buis de temperatuur van het waterbad heeft aangenomen, de opgeloste lucht door schudden verwijderd te hebben, zoo ziet men bij schudden steeds verscheidene gasbelletjes ontwijken.

Om hieromtrent eenige zekerheid te verkrijgen werd een kleine hoeveelheid zilverbioxyde (± 2 gram) met water gekookt en de afgeschonken oplossing

---

[1]) Rec. d. trav. chim. d. Pays Bas. T XVII p. 149.
[2]) Rec. d. trav. chim. d. Pays-Bas. T XVII p. 152.

na filtratie in een gewogen schaaltje op een waterbad verdampt. Daar er telkens maar weinig stof in oplossing ging, moest deze bewerking vele malen herhaald worden. Ten slotte waren in 't schaaltje 31 mgr. bruine stof, die met verdund salpeterzuur en na indampen tot droog 42 mgr. van eene witte zoutmassa gaven. Op dezelfde wijze gaven 27,5 mgr.: 37 mgr. en 30,5 mgr.: 40,3 mgr. In de onderstelling dat de bruine stof Ag_2O was, hadden deze drie gewichten resp. 45,6 mgr., 40,3 mgr. en 44,7 mgr. moeten zijn, dus alle hooger.

Dat hier de gevonden gewichten te klein waren, kan verklaard worden uit de omstandigheid, dat niet alle bruine stof in verdund salpeterzuur oploste, zelfs niet op het waterbad.

Wanneer het zilverbioxyde aldus van zilvernitraat gezuiverd was, werd toch voor alle zekerheid het verhitten en het ververschen van het water nog een paar uren voortgezet en daarna het bioxyde na bekoeling op een filter gebracht. Het meeste water kon door afzuigen op eene onderlaag van filtreerpapier verwijderd worden. Het bioxyde werd ten slotte op het filter in een zwavelzuurexsiccator gedroogd beschut tegen het licht. Soms ook werd het bioxyde in een schaaltje gespoeld en na wegschenken van het bovenstaande water in den exsic-

cator gebracht. Aangezien het drogen op deze wijze veel meer tijd vorderde, gaf ik aan de eerste methode meestal de voorkeur.

Uitgaande van een neutrale oplossing van zilvernitraat van 20 %, kon bij een electrolyse van 6 tot 8 uur een hoeveelheid peroxysalpeterzuurzilver worden verkregen, die na ontleding bij aanwezigheid van water 20 tot 25 gram zilverbioxyde gaf.

II.

Inwerking van zilverbioxyde op aethylalcohol.

Bij gewone temperatuur. Brengt men zilverbioxyde in een reageerbuis met absoluten alcohol in aanraking, zoo heeft zich den volgenden dag op de glaswand een zilverspiegel gevormd op de plaats waar het bioxyde ligt. Na 2 à 3 dagen heeft de spiegel zich uitgebreid over het geheele buisje voor zoover dit met vloeistof is gevuld. Laat men de reactie plaats grijpen in een glazen buisje, dat gesloten is door een ingeslepen glazen stopje, dan kan men den volgenden dag bij het wegnemen van het stopje duidelijk den reuk van acetaldehyde waarnemen. Met alcohol van 50 % ontstaat ook na eenige dagen een zilverspiegel, die echter alleen fraai is in de nabijheid van het bioxyde.

Verdunde alcohol, van ± 1 %, gaf bij de gewone temperatuur na twee weken een flauwen spiegel, ook hier alleen daar waar zich het bioxyde bevond.

Bij 30°. Met absoluten alcohol heeft zich den volgenden dag reeds een zeer fraaie spiegel gevormd tot aan het niveau van de vloeistof; het eerst vormt hij zich onder in de reageerbuis bij het bioxyde en is daar ten slotte ook het zwaarste.

Bij alcohol 50 % ontstaat de spiegel eerder, dan bij de gewone temperatuur het geval was, en is ook meer uitgestrekt.

Bij alcohol van 1 % was de spiegel ook den volgenden dag gevormd, maar alleen onmiddellijk bij het bioxyde.

Deze reacties werden gedaan in reageerbuisjes, die geplaatst waren in een glazen waterbad, dat met behulp van een thermostaat op temperatuur werd gehouden.

Bij kookhitte. Neemt men alcohol van 1 % of hooger concentratie tot absoluten alcohol, zoo vormt zich bij verwarming met bioxyde op de vrije vlam tot kookhitte een zilverspiegel, die het snelste ontstaat en het fraaiste is bij de alcohol van de hoogste concentratie. Binnen een minuut begint de spiegel zich dikwijls reeds te vormen.

De reuk van acetaldehyde is hier duidelijk waarneembaar. Wordt de alcohol met het bioxyde in een destilleerinrichting gekookt, zoo kan men met hetgeen 't eerst overgaat aldehydreacties verrichten. Door verhitting met een sterke oplossing van natriumhydroxyde ontstaat bijv. eene gele verkleuring wegens de vorming van aldehydhars; een ammoniakale zilveroplossing wordt gereduceerd en met trimethylamine en nitroprussidnatrium ontstaat een blauwe verkleuring. (Reactie van Louis Simon).

Het ontstaan van den zilverspiegel zal elders in dit proefschrift besproken worden bij de afscheiding van het zilver in verband met de concentratie van den alcohol, de temperatuur en de hoeveelheid zilverbioxyde. Het feit evenwel, dat hij ontstaat, wijst er op, dat hier eene opgeloste zilververbinding gereduceerd wordt. De reduceerende stof is acetaldehyde, ontstaan door oxydatie van den aethylalcohol door het zilverbioxyde. Dit aldehyde zou zuurstof kunnen onttrekken aan het zilveroxyde, dat door ontleding van het bioxyde ontstaat en in oplossing gaat. Het hierbij afgescheiden zilver zou dan den spiegel kunnen vormen. Het aldehyde gaat over in azijnzuur, dat met nog aanwezig zilveroxyde zilveracetaat kan vormen, zoodat men, indien deze onderstelling juist is, mag verwachten dat bij de

reactie tusschen zilverbioxyde en aethylalcohol zich zilveracetaat in oplossing zal bevinden. Ook kan men zich voorstellen, dat het gevormde azijnzuur inwerkt op het zilverbioxyde onder afsplitsing van zuurstof, terwijl zilveracetaat gevormd wordt. Voor deze meening is misschien meer te zeggen, omdat het bioxyde door verdunde zuren gemakkelijk ontleed wordt onder vrijkomen van zuurstof en vorming van de zilverzouten.

De vloeistof in de reageerbuisjes, waarin zich de zilverspiegel had gevormd, werd afgeschonken en gefiltreerd. Het filtraat gaf met zoutzuur eene zilverreactie en wel veel sterker als zou ontstaan, wanneer in de vloeistof alleen zilveroxyde opgelost was. Bij verdamping in een chloorcalciumexsiccator bleef er een kleurlooze in naalden gekristalliseerde verbinding achter. De kristalvorm kwam overeen met dien van azijnzuurzilver. In water opgelost gaven de naalden met een zeer verdunde oplossing van ferrichloride een roode verkleuring, die natuurlijk een weinig verbleekt was door het tegelijk gevormde chloorzilver, terwijl bij koken een bruine neerslag ontstond, die tevens door het meêneergeslagen Ag Cl niet zoo bruin was, als bijv. bij azijnzuurnatrium het geval is, wanneer dit op dezelfde wijze wordt behandeld. Verder gaven de kristallen de *kakodyl-*

reactie en bij verhitting met alcohol en sterk zwavelzuur den reuk van *aethylacetaat.*

Ook werd van de naalden het gehalte aan zilver, koolstof en waterstof bepaald. Hiertoe was het noodig meer stof te bereiden, hetgeen in het volgende hoofdstuk zal worden besproken.

III.

Bereiding van de kleurlooze naalden.

Bij de reacties in het vorige hoofdstuk meegedeeld bedroeg de hoeveelheid bioxyde 1—2 gram, het volumen van de vloeistof was meestal ongeveer 5 cc. Voor de bereiding werd een grootere hoeveelheid bioxyde (± 40 gram) in een kolfje met platten bodem (kolfje naar ERLENMEIJER) gebracht; waardoor een groot aanrakingsoppervlak aanwezig was voor den aethylalcohol. De concentratie van den alcohol was ongeveer 25 %. Na eenige dagen bij eenigszins verhoogde temperatuur (37°) gestaan te hebben werd de vloeistof afgeschonken en gefiltreerd. 't Achterblijvende bioxyde werd een paar maal met water uitgewasschen; de verzamelde afgeschonken vloeistoffen werden, na filtratie, in een chloorcalcium exsiccator verdampt. 't Bleek zeer noodig het bioxyde eenige malen uit te wasschen, daar bij het eerste

afschenken de grootste hoeveelheid der witte naalden in het kolfje terugbleef. Dit kon nagegaan worden bij een vooraf genomen proef door vergelijking van de neerslagen van chloorzilver in de opvolgende afgeschonken vloeistoffen met verdund zoutzuur verkregen. Na het eerste afschenken zag ik ook meestal een groote hoeveelheid naalden tusschen het zwarte bioxyde uitsteken. Voor het geval dat we hier te doen hebben met zilveracetaat, is dit ook niet te verwonderen, aangezien deze stof in water slechts voor 1 % oplost en in aethylalcohol zeer moeielijk oplosbaar is.

De naalden, die bij verdamping in den chloorcalcium-exsiccator terugbleven waren geheel kleurloos en werden direct gebruikt voor de zilverbepaling. Aangezien 't verdampen bij de gewone temperatuur in den exsiccator eenige dagen duurde, werd getracht de naalden uit hare oplossing te praecipiteeren door toevoeging van absoluten alcohol, wat met het twee- à drievoudig volumen zeer goed gelukte. Deze naalden waren, na filtratie en uitwasschen met absoluten alcohol, in den chloorcalcium-exsiccator spoedig droog.

Een anderen keer werd de oplossing op een waterbad ingedampt, totdat aan de oppervlakte zich naalden begonnen af te scheiden, en hierna warm gefiltreerd;

filtratie was noodig omdat bij de verdamping zich zilveroxyde afscheidde. Na afkoeling was een groote hoeveelheid naalden uitgekristalliseerd, welke op een filter werden verzameld en in een zwavelzuur-exsiccator gedroogd. De van de kristallen afgefiltreerde vloeistof werd nog meermalen op dezelfde wijze behandeld, totdat bijna al het water verdampt was; de opvolgend verkregen naalden werden bij elkaar gevoegd.

IV.

Bepaling van de samenstelling der kleurlooze naalden.

Bepaling van het zilvergehalte.

Van al de praeparaten, bereid op de verschillende wijzen, in het vorige hoofdstuk vermeld, is het zilvergehalte bepaald.

In een vooraf gegloeide en gewogen porceleinen kroes werd een hoeveelheid naalden gebracht en daarna op een kleine vlam voorzichtig geruimen tijd verhit, totdat de ontleding was afgeloopen. Ten slotte werd de kroes even gegloeid en na bekoeling gewogen.

De verkregen cijfers vindt men in de volgende tabel:

N°.	Gewichtshoeveelheid van de kleurlooze naalden in mgr.	Gevonden gewicht van het zilver in mgr.	Zilvergehalte °/₀.
I	248,8	160,5	64,5
II	494,8	319,2	64,5
III	525,8	339,9	64,6
IV	520,6	335,6	64,4
V	423,1	273,0	64,5
VI	383,7	247,3	64,4
VII	590,8	381,0	64,4
VIII	479,4	311,0	64,8
IX	592,1	382,2	64,5

Bij I—VI waren de naalden verkregen door verdamping bij de gewone temperatuur in een chloorcalcium-exsiccator.

Bij VII en VIII door praecipitatie met alcohol.

Bij IX door indamping op een waterbad, zooals vroeger is beschreven.

Bij I—IV werden de naalden, na in den kroes gebracht te zijn, gedroogd tot constant gewicht in een vacuum-exsiccator.

Bij V—VII geschiedde dit drogen in een filterweegfleschje in den vacuum-exsiccator; de inhoud werd daarna overgebracht in den kroes en het filterweegfleschje teruggewogen (V en VI zijn naalden van één bereiding).

Bij VIII en IX werden de naalden in een filterweegfleschje op constant gewicht gebracht in een oliestoof, die een constante temperatuur van 110° had.

Deze laatste bewerking gaf een groote tijdsbesparing, terwijl vooraf gebleken was, dat door deze behandeling de naalden geen ontleding ondergingen. Naalden, die in den vacuum-exsiccator tot constant gewicht waren gebracht, ondergingen ook geen gewichtsvermindering meer in de stoof van 110°, als ze twee uren daarin gestaan hadden.

De verkregen cijfers stemmen voldoende overeen met het zilvergehalte van azijnzuurzilver, dat 64,67% bedraagt.

Ten overvloede werd bij VIII en IX het gevormde zilver nog omgezet in zilvernitraat; bij VIII ontstond uit 311 mgr. zilver, 488,5 mgr. zilvernitraat, wat volgens berekening 489,5 mgr. had moeten zijn en bij IX 598,6 mgr. in plaats van 601,5 mgr.

Bepaling van het gehalte aan koolstof en waterstof.

Hierbij werden de volgende cijfers verkregen:

I 0,6457 gr. gaven 0.3397 gr. CO_2 en 0,1119 gr. H_2O.
II 0,6752 gr. gaven 0,3545 gr. CO_2 en 0,1146 gr. H_2O.
III 0,6948 gr. gaven 0,3628 gr. CO_2 en 0,1179 gr. H_2O.
IV 0,7016 gr. gaven 0,3706 gr. CO_2 en 0,1211 gr. H_2O.

Gevonden:					Berekend voor:
I.	II.	III.	IV.		CH_3COOAg.
14,34	14,32	14,24	14,41	C	14,37
1,92	1,88	1,88	1,91	H	1,79

Op grond van deze bepalingen meen ik te mogen aannemen, dat de kleurlooze naalden uit zilveracetaat bestaan. Tevens kan hieruit de gevolgtrekking gemaakt worden, dat zilveracetaat het eenige in water oplosbare zout is, dat bij de inwerking van zilverbioxyde op aethylalcohol ontstaat, daar toch bij de zilverbepalingen uitgegaan was van kleurlooze naalden op de drie beschreven wijzen verkregen.

Wanneer men nu nagaat, dat er acetaldehyde ontstaat, metallisch zilver wordt afgescheiden en zilveracetaat gevormd wordt, kan men de verschillende reacties, die bij de inwerking van zilverbioxyde op aethylalcohol plaats grijpen, voorstellen door de volgende vergelijkingen:

$$Ag_2O_2 + CH_3CH_2OH = CH_3COH + H_2O + Ag_2O$$
$$CH_3COH + Ag_2O = Ag_2 + CH_3COOH$$
$$4\,CH_3COOH + 2\,Ag_2O_2 = 4\,CH_3COOAg + 2\,H_2O + O_2.$$

V.

Quantitatieve bepaling van aethylalcohol.

Wanneer het mogelijk is aethylalcohol door inwerking van zilverbioxyde quantitatief om te zetten in zilveracetaat, zoo kan men na bepaling van het zilvergehalte het alcoholgehalte berekenen. Voor de zilverbepaling bestaat de zeer gevoelige titreermethode van VOLHARD, zoodat men op die wijze in staat zou zijn, ook een kleine hoeveelheid alcohol door titratie te bepalen.

Evenwel, ik mocht er niet in slagen, alle aethylalcohol, dien ik met het zilverbioxyde samenbracht, te oxydeeren.

De eerste proeven werden genomen in een kolfje van ERLENMEIJER, voorzien van een opgaanden afkoeler. In het kolfje waren ongeveer 35 gram bioxyde, waarbij men uit een pipet een zeker volumen van een verdunden alcohol liet vloeien. Na verhitting

op een kokend waterbad gedurende eenigen tijd, werd de oplossing van het gevormde zilveracetaat afgeschonken en gefiltreerd, het kolfje eenige malen met kokend water uitgewasschen en de verzamelde vloeistoffen na afkoeling getitreerd met eene oplossing van ammoniumrhodanaat, onder toevoeging van salpeterzuur en ijzeraluin.

Van het gevonden aantal cc moet worden afgetrokken het volumen titreervloeistof, verkregen, wanneer de proef geheel op dezelfde wijze genomen werd, maar zonder alcohol, dus alleen met water. Deze blinde proef, bij herhaling genomen, gaf een constant cijfer. Het titre der rhodaanoplossing was gesteld op zuiver zilver (701 mgr. zilver gaven 1,1054 gram zilvernitraat, welk getal volgens berekening moest zijn 1,1033) en daar één atoom zilver bij deze titratie beantwoordt aan één molecule alcohol, kon de gevonden hoeveelheid alcohol gemakkelijk bepaald worden.

Toen bij de eerste proef, na een verhitting van 2 uur, maar een gedeelte van den alcohol was geoxydeerd bevonden, werd langer verhit. Een overzicht van de drie eerste proeven vindt men in de volgende tabel:

Duur van verhitting. Uren.	Hoeveelheid alcohol. Mgr.	Volumen der rhodaan oplossing bij titratie gevonden cc.		Titre der rhodaanoplossing 1 cc = mgr. alcohol.	Gevonden hoeveelheid alcohol. Mgr.	%
		na verhitting met alcohol.	blinde proef.			
2	110	8,15	1,1	8	56,4	51
3	110	11,5	1,1	8	83,2	75
6	112,5	12,2	1,1	8	88,8	79

Het is niet zoo geheel vreemd, dat hier niet alle alcohol wordt teruggevonden, omdat het zilverbioxyde als onoplosbare stof maar weinig in contact komt met den alcohol; de groote zwaarte van het bioxyde is hieraan ook niet bevorderlijk; bovendien verdampt er wat alcohol, wel veel verminderd door den opgaanden afkoeler, maar niet geheel tegengegaan. De grootste fout zal wel ontstaan door de verdamping van het acetaldehyde. Door zijn laag kookpunt (20,8°) zal deze stof na zijne vorming gaarne de vloeistof verlaten en zich als damp in het kolfje boven de vloeistof en in den afkoeler bevinden. Door het terugvloeiende water zal het wel voor een deel mee teruggevoerd worden, maar steeds zal er eenige damp blijven, die niet aan de reacties deelneemt.

Toen werd een ander toestel gekozen voor de bepaling en, hiermede geen gewenscht resultaat verkrijgende, weer een ander. Bij de nieuwe inrichtingen moest de alcohol zooveel mogelijk met het zilverbioxyde in contact gebracht worden. Het toestel kreeg daarom den vorm van een buis, waardoor de alcohol moest stroomen. De buis was U vormig gebogen en kon zoo in een bekerglas met water geplaatst worden, dat op een asbestplaat stond en op een temperatuur van 90°—95° werd gehouden. Op het eene been der U buis was met behulp van een caoutchouc kurk een opgaande afkoeler geplaatst; het andere been was zijdelings afgebogen en stond in verbinding met een Woulfsche flesch met drie halzen, die weer verbonden was met een waterstraalluchtpomp. In den derden hals der Woulfsche flesch was een glazen buis met kraan geplaatst, waardoor de toestel kon geregeld worden. Nadat de U buis, met bioxyde gevuld, op temperatuur was gekomen, liet ik den alcohol uit een pipet (meestal 5 cc alcohol van ± 0,5 %) door dien afkoeler toevloeien en spoelde na met een weinig water. Na eenigen tijd te hebben laten inwerken, werd de vloeistof afgezogen in de Woulfsche flesch, de U buis, na den afkoeler weggenomen te hebben, eenige malen met kokend water uitgewasschen en

dit waschwater ook in de Woulfsche flesch gezogen. In de verzamelde vloeistoffen werd na filtratie de hoeveelheid zilver volgens de methode van VOLHARD bepaald.

Ook heb ik bepalingen gedaan in een dubbele U buis, om meer zilverbioxyde te kunnen gebruiken. Ten slotte bevonden zich ongeveer 60 gr. in den toestel. De bedoeling was hierbij, de verhouding tusschen het bioxyd en de vloeistof zoo te krijgen, dat de alcohol overal eenigen tijd met het bioxyde in aanraking was, zoodat het bioxyde met de alcoholische vloeistof slechts gedrenkt was.

Om het bezwaar van de verdamping te ontgaan, dienden eenige proeven, waarbij de alcohol dadelijk na het inbrengen langzaam door den toestel gezogen werd, met kokend water nagespoeld, enz. enz.

Bij alle bepalingen was de gevonden hoeveelheid alcohol steeds te klein; de cijfers variëerden tusschen 30 % en 80 % van den ingebrachten alcohol. Ook waren de cijfers niet constant, wanneer een proef op dezelfde wijze herhaald werd. Ik heb 23 bepalingen gedaan. In het algemeen was bij de proeven, waar de inwerking een half uur duurde, meer alcohol in azijnzuur omgezet, dan bij de proeven, waar de alcohol direct werd doorgezogen. Toch is eenmaal bij directe doorzuiging 60 % gevonden en bij een

half uur inwerking 44 %. Tusschen een half uur en één uur inwerken was het verschil meestal niet groot. De U buis bleek sneller te werken dan het kolfje van ERLENMEIJER. De resultaten waren dus gering.

Ook werd een proef genomen in een toegesmolten buis. In een dikwandige glazen buis werden gebracht 3,3 gr. zilverbioxyde en 5 cc van een waterige oplossing van alcohol, bevattende 21,25 mgr. alcohol. Na toesmelting en verhitting gedurende 6 uren bij 70° werd de buis geopend en de inhoud overgebracht in een bekerglas, gefiltreerd en in het filtraat met verdund zoutzuur het zilver neergeslagen. Ten slotte werd verkregen 55,8 mgr. chloorzilver, wat overeenkomt met 17,88 mgr. alcohol, daar 143,5 mgr. chloorzilver correspondeeren met 46 mgr. alcohol. Teruggevonden was hier dus 84 % van den ingebrachten alcohol, een resultaat volgens de andere methoden ook verkregen.

VI.

De afscheiding van het zilver.

In het tweede hoofdstuk zijn eenige voorloopige mededeelingen gedaan over het ontstaan van den zilverspiegel. In dit hoofdstuk vindt men de feiten, aangaande de afscheiding van het zilver, meer nauwkeurig nagegaan:

a. In betrekking tot de concentratie van den alcohol.

1°. *Bij de gewone temperatuur.*

De proeven werden genomen in reageerbuizen. Elk buisje werd voorzien van 2 gr. zilverbioxyde en 5 cc van een waterige oplossing van aethylalcohol van een bepaalde concentratie. Als concentraties waren gekozen de percentages 2, 1, 0,5, 0,05 en 0,01.

Na de vulling werden de buisjes toegesmolten.

In het buisje met alcohol 2 % was den volgenden dag reeds een spiegel zichtbaar, die na een week een zilverglanzend aanzien had verkregen, maar overigens zwak was.

Bij alcohol 1 % begon de spiegel eerst na twee dagen zichtbaar te worden, maar bereikte na een week dezelfde sterkte als bij de vorige concentratie.

Bij alcohol 0.5 % was na een week een zwarte aanslag aan den glaswand te zien met slechts geringe spiegeling.

Ook na twee maanden was bij de buisjes met de percentages 0,1, 0,05 en 0,01 geen verandering waar te nemen.

2°. *De afscheiding van het zilver bij 40°.*

In reageerbuizen, door glazen dopjes afgesloten, was 1 gr. zilverbioxyde gebracht. De concentraties van den alcohol waren de percentages 0,5, 0,1 0,05 en 0,01. Ook hier werd telkens 5 cc vloeistof genomen.

Bij alcohol 0,5 % begint na ½ uur de spiegel te komen, die na een paar uur reeds gelijkmatig en zilverglanzend is.

Bij alcohol 0,1 % komt de spiegel na ± 2 uur en is den volgenden dag zeer fraai, hoewel niet zoo sterk als bij de vorige concentraties.

Alcohol 0,05 % geeft na een dag slechts een gering zilveren beslag op den glaswand boven het bioxyde.

Alcohol 0,01 % vertoont ook na dagen niets.

Deze proeven werden ook genomen in toegesmolten buizen met de concentraties 0,05 %, 0,01 %, 0,005 %

en 0,001 %, waarbij de alcohol van 0,05 % na 12 uur een geringe spiegeling gaf, terwijl bij de andere concentraties ook na 14 dagen niets was waar te nemen.

3°. *De afscheiding van het zilver bij 70°—75°.*

De proeven werden genomen in een wijde reageerbuis, waarboven een opgaande afkoeler, met een doorboorde caoutchouckurk in de buis sluitend, was geplaatst. De reageerbuis, waarin zich 2 gr. bioxyde bevonden, werd in een bekerglas met water, dat op een asbestplaat stond, verwarmd. De hoeveelheid vloeistof, die bij het bioxyde werd gebracht, bedroeg steeds weer 5 cc.

Alcohol van 1 %. De vloeistof is na 10 minuten reeds donkerbruin; daarna komt er een grijze tint bij; tevens begint het zilver zich aan de glaswand af te zetten; na 2 uur is er een gelijkmatige spiegel gevormd; de vloeistof is ontkleurd.

Alcohol van 0.1 %. Binnen $^1/_4$ uur is de vloeistof bruin, waarschijnlijk, evenals bij de vorige proef, tengevolge van opgelost zilver; na $^3/_4$ uur is de vloeistof ontkleurd en heeft het zilver zich aan den glaswand afgezet als een spiegel.

Alcohol van 0,05 %. Na $^1/_2$ uur heeft de vloeistof een bruine tint aangenomen; na 2 uur is er een donker beslag op den glaswand te zien, terwijl de kleur der vloeistof is verdwenen.

Alcohol van 0,01 %. Na een $^1/_4$ uur is een gele tint aanwezig, die in het volgende $^1/_4$ uur iets donkerder wordt, maar dan blijft. Hierbij zet zich geen zilver af.

Ook werden wederom proeven genomen in dichtgesmolten buizen met de percentages 0.01, 0,005 en 0,001.

Bij alcohol 0,01 % was binnen 10 minuten de vloeistof geel, welke kleur bij voortgezette verhitting niet veranderde.

Bij alcohol 0,005 % en 0,001 % was niets te zien, ook niet als de proef genomen werd in de reageerbuis met afkoeler.

4°. *De afscheiding van het zilver bij 100°.*

In de reageerbuis met opgaanden afkoeler werd gereageerd met alcohol 1 %. 5 cc hiervan met 2 gr. bioxyde gaven na eene verhitting van 3 minuten een zilverspiegel bij het bioxyde, die zich na 5 minuten door de geheele buis, voor zoover deze met vloeistof gevuld is, had uitgebreid. In het begin was het afzetsel tegen den wand bruin gekleurd; de vloeistof zelf bleef kleurloos.

5 cc alcohol 0,1 %, op dezelfde wijze behandeld, hadden na $^1/_4$ uur een licht gele tint aangenomen. Na $^1/_2$ uur was de kleur verdwenen en zweefden in de vloeistof kleine zwarte deeltjes, waarschijnlijk

van afgescheiden zilver; een spiegel was niet gevormd.

Op de vrije vlam gekookt, was bij alcohol van 1 % aanvankelijk geen zichtbare verandering waar te nemen, wel de reuk van acetaldehyde. Na 3—4 minuten begint een zilverspiegel te komen bij het bioxyde en breidt zich vandaar snel uit over het buisje voor zoover dit vloeistof bevat. Bij alcohol 0,1 % was, ook na verhitting gedurende 10 minuten, geen verkleuring en geen spiegel.

Uit de vermelde proeven blijkt, dat door de temperatuur een groote invloed wordt uitgeoefend, wat betreft het ontstaan van den zilverspiegel. Kwam bij de gewone temperatuur de spiegel nog bij een verdunning van den alcohol van 0,5 %, bij 40° en 70° was 0,05 % de onderste grens. Evenwel werd bij 40° fraaier spiegel verkregen dan bij 70°, waaruit volgt dat de snellere afzetting bij hoogere temperatuur niet bevorderlijk was aan de spiegelvorming; zoodat het dan ook niet te verwonderen was, dat bij 100° bij alcohol van 0,1 % geen spiegel ontstond. Bij 70° deed zich nog de bijzonderheid voor, dat de vloeistof bij elke concentratie zich geel tot bruin kleurde, bij de hoogere concentraties voorbijgaand, bij de lagere blijvend. Deze verkleuring is wellicht een gevolg van de vorming van colloïdaal zilver.

Bij 100° had de zilverafscheiding te snel plaats, waardoor de verkleuring slechts voorbijgaand optreedt; bij verhitting op de vrije vlam in een open reageerbuis waren de omstandigheden voor een zichtbare zilverafscheiding wel het ongunstigst, daar toch het acetaldehyde alle gelegenheid had om te ontwijken.

b. In betrekking tot de hoeveelheid zilverbioxyde.

Deze proeven worden genomen bij 70°, in toegesmolten buizen.

10 mgr. bioxyde gaven met 5 cc alcohol 0,01 % na 10 minuten aan de vloeistof een gele kleur, die na verloop van een half uur een weinig donkerder was geworden, maar daarna, ook als de verhitting drie dagen voortgezet werd, niet meer veranderde.

25 mgr. bioxyde en 5 cc alcohol 0,01 %; na ½ uur was de vloeistof geelbruin geworden, welke kleur bij voortgezette verhitting bleef.

25 mgr. bioxyde en 5 cc alcohol 0,1 %; de kleur was na 30 minuten ook geelbruin evenals bij de vorige proef; na 2 dagen had zich een geringe aanslag van zilver aan den glaswand afgezet en de vloeistof was ontkleurd.

50 mgr. bioxyde en 5 cc alcohol 0,1 %; na ½ uur begon de verkleuring, die toenam tot donkerbruingeel; ook hierbij afscheiding van zilver als een spiegelende rand bij het niveau van de vloeistof.

100 mgr. bioxyde en 5 cc alcohol 0,1 %; dezelfde verkleuring trad op als bij de vorige proef, maar daarna begon het zilver zich af te zetten in den vorm van fijne zwarte deeltjes gepaard gaande met ontkleuring der vloeistof. Een zeer geringe spiegel was hier gevormd.

200 mgr. bioxyde en 5 cc alcohol 0.1 %; de kleur der vloeistof was ook nu weer na 10 minuten geel, en daarna spoedig donkerbruin. Toen begon het zilver zich af te zetten, waarbij de vloeistof bij opvallend licht een grijs aanzien had, met sterke opalescentie. Bij doorvallend licht werd de kleur steeds minder bruin. Is de kleur verdwenen, dan is het zilver samengepakt en begint te bezinken als kleine zwarte deeltjes; ook hierbij een geringe spiegel.

200 mgr. bioxyde en 5 cc alcohol 1 %; de vloeistof bleef volkomen kleurloos; na 1 uur was er een zilverspiegel gekomen op de plaats waar het bioxyde lag en na $\frac{1}{2}$ uur ook een zilveren rand langs het niveau van de vloeistof.

Zooals we zien, is reeds een zeer geringe hoeveelheid bioxyde in staat, aanleiding te geven tot zilverafscheiding, wellicht in colloïdalen toestand; bij 25 mgr. zien we reeds een spiegel optreden, als de hoeveelheid alcohol niet te gering is.

c. In betrekking tot zilveracetaat.

Het kwam ons gewenscht voor, de werking van acetaldehyde na te gaan op zilveracetaat, daar aan het aldehyde de afscheiding van het zilver moet worden toegeschreven en zilveracetaat ook een van de bestanddeelen is, in de oplossing aanwezig. De resultaten waren merkwaardig genoeg om ze hier mede te deelen.

Een waterige oplossing van zilveracetaat werd met eenig acetaldehyde bij 70° verhit. Na een paar minuten is de vloeistof *rood*, maar wordt weldra zwart, waarschijnlijk tengevolge van de afscheiding van zilver; ook vormt zich hierbij een *zilverspiegel.*

Bij 40° volgden de verschijnselen elkaar niet zoo snel op. Na $^1/_2$ uur is de vloeistof zacht rood gekleurd; de tint wordt daarna nog een weinig donkerder, maar maakt dan plaats voor een zwarte; na 2 uur is de roode kleur verdwenen en begint er een fijne, zwarte neerslag te bezinken.

Wanneer men bij de gewone temperatuur een oplossing van zilveracetaat met acetaldehyde in aanraking laat, heeft na $^1/_2$ uur de vloeistof een zeer geringe roode tint gekregen, die na 1 uur verdwenen is. In de vloeistof zweven nu een groot aantal zeer fijne zwarte deeltjes, die met de loupe goed zijn waar te nemen.

Hieruit blijkt, dat het zilveracetaat, zoo het al geen overwegende rol speelt, toch bijdraagt tot de afscheiding van het zilver en de spiegelvorming.

Verder bleek ook hier, dat de temperatuur van 70° zeer gunstig was voor de vorming van gekleurde zilveroplossingen.

VII.

De vorming van het azijnzuur.

Bij alle proeven, in het vorige hoofdstuk onder *a* en *b* vermeld, werd na afloop in de afgefiltreerde vloeistof op azijnzuur gereageerd, met behulp van een zeer verdunde oplossing van ferrichloride. Bijna bij alle proeven werd bij koken het vlokkig neerslag van basisch ferriacetaat verkregen. Alleen bij alcohol 0,001 % kwam er geen of een uiterst gering neerslag. Bij alcohol 0,005 % was het praecipitaat wel klein, maar zeer goed waarneembaar. Bij de hoogere concentraties van den alcohol was het praecipitaat naar evenredigheid grooter, tenminste bij een voldoende hoeveelheid bioxyde. Zoo gaf de alcohol van 0,01 % met 1 gr. bioxyde een duidelijke azijnzuurreactie, maar met 10 mgr. bioxyde een zeer geringen neerslag.

Uit deze reacties blijkt, dat de azijnzuurvorming

verder is te vervolgen, dan de zilverafscheiding. Voor elke onderzochte temperatuur was nog bij alcohol van 0,005 % het gevormde azijnzuur aan te toonen, terwijl een zichtbare zilverafscheiding bij 70°—75° door alcohol 0,01 %, bij 40° door alcohol 0,05 %, bij de gewone temperatuur door alcohol 0,5 % nog gegeven werd.

Waar de kleur van de vloeistof blijvend geel of geelbruin was, bleef na filtratie de kleur gelijk.

Bij verhitting met ferrichloride was, na de vorming van het vlokkig praecipitaat, de vloeistof ontkleurd, maar had het praecipitaat een zeer donkere tint, waarschijnlijk door het meeneergeslagen zilver.

VIII.

De vorming van het acetaldehyde.

Reeds meermalen is in de vorige bladzijden bij de beschreven proeven opgemerkt, dat de reuk van acetaldehyde was waar te nemen; in het tweede hoofdstuk is beschreven hoe het aldehyde werd aangetoond. In dit hoofdstuk wordt vermeld bij welke concentratie van den alcohol het gevormde aldehyde nog kon worden aangetoond. Het aldehyde moest daartoe na zijne vorming aan de vloeistof worden onttrokken, opdat er onder invloed van zilververbindingen geen azijnzuur ontstond; het werd dus afgedestilleerd.

In een kolfje van ERLENMEIJER van 200 cc inhoud waren 10 gr. zilverbioxyde gebracht, die den bodem geheel bedekten. Daarbij werden 10 cc gebracht van een waterige oplossing van aethylalcohol; nu werd het kolfje op een kleine vlam langzaam verhit

tot kookhitte. De ontwijkende gassen en dampen werden afgekoeld en gecondenseerd door een afkoeler en opgevangen in een buisje met een reagens op aldehyde. Hiervoor was gekozen een ammoniakale zilveroplossing, vermengd met een oplossing van natriumhydroxyde, door welke toevoeging de gevoeligheid van de reactie zeer verhoogd wordt (B. Tollens [1]). Het reagens moet zonder verhitting gebruikt worden.

Om geen aldehyde verloren te laten gaan, liet men de ontwijkende gassen door het reagens borrelen. In het buisje bevonden zich 5 cc reagens. Nadat door de verhitting de lucht uit het kolfje verdreven was, werd de destillatie nog eenige minuten voortgezet, totdat er ongeveer 2 cc waren overgegaan, waarna de proef werd geëindigd. Het buisje met reagens en aldehyde werd nu gesloten door een ingeslepen stopje en in het donker bewaard.

Bij de verschillende concentraties van den alcohol, op deze wijze behandeld, was het volgende op te merken:

Alcohol 0,1 %; reeds in het begin van de destillatie is het reagens geel gekleurd; na afloop begint het reeds zwart te worden; na 2 uren is een zwart

---

[1]) Z. f. An. Chem. 22, 1883, Pag. 260.

praecipitaat gevormd, dat na 18 uren geheel is bezonken.

Alcohol 0,05 %; in het eind van de destillatie is de kleur van het reagens geel; na $^1/_4$ uur begint zich een zwarte neerslag te vormen; na 2 uren is de gele kleur der vloeistof geheel in zwart veranderd; na 18 uren is de neerslag bezonken.

Alcohol 0,01 %; gedurende de destillatie is aan het reagens niets te zien. Na $^1/_2$ uur is er een gele kleur ontstaan, die na 2 uren meer roodachtig is, met een zwarte bijtint; na 18 uren is de vloeistof ontkleurd en een zwart praecipitaat bezonken.

Alcohol 0,005 %; ook hier was na $^1/_2$ uur het reagens geel gekleurd, hoewel minder dan bij de vorige concentratie; na 2 uren was de kleur iets donkerder met roode bijtint; na 18 uren is er een zwarte neerslag, wel gering, maar nog goed te zien.

Alcohol 0,001 %; ook na 18 uren was aan het reagens geen verandering te bespeuren.

Hoe kleiner de concentratie van den gebruikten alcohol was, hoe minder zwart praecipitaat er ontstond, zooals te verwachten was.

Ook werd van een ander reagens gebruik gemaakt ter aantooning van aldehyde in het destillaat, namelijk natriumhydroxyd. Bij verhitting moet dan de gele kleur van aldehydhars ontstaan. Deze reactie bleek

niet zoo gevoelig als de vorige. Werd het destillaat op de wijze, als boven is beschreven, opgevangen in een reageerbuis met een waterige oplossing van natriumhydroxyde, dan ontstond bij 10 cc alcohol van 0,1 % nog een duidelijke gele kleur na koken; bij alcohol 0.05 % echter niet meer.

Deze reactie kan evenwel, evengoed als de vorige, dienen ter aantooning van aethylalcohol, al is zij niet zoo gevoelig.

IX.

De werkzaamheid van het zilverbioxyde.

Bij de proeven, beschreven in hoofdstuk V, waarbij ik trachtte te geraken tot een quantitatieve bepaling van aethylalcohol, werd ten slotte de ontdekking gedaan, dat het zilverbioxyde niet meer oxydeerend werkte; bij de laatste bepalingen bleek dezelfde hoeveelheid zilver in oplossing te komen, als bij het doen van een blinde proef. Zilveracetaat werd dus niet meer gevormd.

Voor mijne bepalingen gebruikte ik steeds hetzelfde bioxyde; aan 't eind bleek het uitgewerkt te zijn. Toch was 't nog zilverbioxyde, want in salpeterzuur loste het op onder bruinkleuring. Ook heb ik bioxyde, dat tegenover alcohol onwerkzaam was geworden, omgezet in zilvernitraat, om na te gaan of de verkregen cijfers beantwoordden aan de vergelijking:

$$2\,Ag_2O_2 + 4\,HNO_3 = 4\,AgNO_3 + 2\,H_2O + O_2.$$

Het bioxyde werd in een Kjeldahlkolfje (om geen verlies te hebben door het spatten) opgelost in salpeterzuur onder verwarming tot de bruine kleur was verdwenen. De oplossing werd daarna overgebracht in een glazen schaaltje en daarin tot droog verdampt op het waterbad. Ten slotte werd verhit in de stoof van 110° tot constant gewicht.

De verkregen uitkomsten zijn in de volgende tabel vermeld.

	Zilver-bioxyde.	Zilvernitraat.		Zilvernitraat uit 1 gram zilverbioxyde.	
		Gevonden.	Berekend.	Gevonden.	Berekend.
1	2,5023	3,5295	3,445	1,4049	1,371
2	3,0188	4,2596	4,140	1,4110	„
3	3,0315	4,2762	4,158	1,4106	„

Bepaling 2 en 3 zijn van hetzelfde praeparaat.

Men ziet, dat hier meer zilvernitraat gevonden wordt dan uit de berekening volgt; dit was te verwachten, omdat bij de reactie tusschen zilverbioxyde en aethylalcohol zilver wordt afgescheiden, dat zich gedeeltelijk als spiegel aan den wand van het vat afzet, maar ook tusschen het nog aanwezige bioxyde wordt afgescheiden, en bij gelijk gewicht meer zilvernitraat geeft als zilverbioxyde.

Dat er werkelijk zilver afgezet is tusschen het bioxyde, daarvan kan men zich overtuigen, door het bioxyde, dat tegenover alcohol onwerkzaam is geworden met verdund salpeterzuur te behandelen bij de gewone temperatuur, waarbij het zwarte bioxyde oplost onder gasontwikkeling, terwijl het zilver als een grijze massa achterblijft, die in sterk salpeterzuur gemakkelijk oplost. In plaats van salpeterzuur kan ook azijnzuur gebruikt worden, wat te verkiezen is boven salpeterzuur, omdat daarmede gekookt kan worden, waarbij het zilver onveranderd blijft. Dat het werkelijk zilver is, bleek hieruit, dat, na affiltreeren, uitwasschen en drogen in den exsiccator, 101,8 mgr. bij gloeiing slechts 0,6 mgr. in gewicht verloren.

De eigenschap van het zilverbioxyde, om na eenigen tijd de oxydeerende werking op aethylalcohol te verliezen, zou met *het oxydeerend vermogen* kunnen noemen. Het kwam ons gewenscht voor van verschillende praeparaten het oxydeerend vermogen te bepalen.

Een zekere hoeveelheid bioxyde werd gebracht in een kolfje met ronden bodem van ongeveer 150 cc inhoud. De hals van het kolfje was gesloten door een caoutchouc kurk met één gat, waardoor de afvloeibuis van een opgaanden afkoeler gestoken was. De afkoeler werd gebruikt om het verdampende

vocht niet steeds behoeven aan te vullen. Het bioxyde werd nu eenige uren met verdunden alcohol op de vrije vlam gekookt. De concentratie van den alcohol was ± 2 %; hiervan werd telkens ongeveer 25 cc genomen. Nadat de vloeistof eenigen tijd ($^1/_2$—1 uur) gekookt had en er ondertusschen een fraaie zilverspiegel was gevormd, werd de oplossing van het gevormde zilveracetaat afgeschonken, een nieuwe hoeveelheid alcohol toegevoegd en weer gekookt. Dit werd eenige malen herhaald; de afgeschonken oplossingen werden in een flesch verzameld. Door een voorloopige proef werd bepaald, hoe dikwijls met 25 cc verdunden alcohol verhit moest worden om het oxydeerend vermogen van het zilverbioxyde uit te putten en het gevormde zilveracetaat uit te wasschen. Daartoe werd het opgeloste zilver volgens de methode van VOLHARD in elke afgeschonken 25 cc oplossing getitreerd, totdat hierbij hetzelfde getal verkregen werd, dat ook gegeven werd door een blinde proef (dus wanneer het bioxyde met 25 cc water eenigen tijd verhit werd). Bij 3,5 gram bioxyd en alcohol van 2 % was dit na tien maal meestal het geval. Voor alle zekerheid werd daarna steeds nog een paar maal verhit. Bij alle bepalingen volgde aan 't slot steeds de controle, of het getal van de blinde proef was verkregen, en steeds was dit ook

het geval. De hoeveelheid zilver werd nu in de verzamelde oplossingen bepaald volgens FRESENIUS 6e druk quant. analyse I 297.

De oplossing werd namelijk na filtratie in een bekerglas op een asbestplaat tot 70° C. verwarmd en het zilver na toevoeging van een weinig salpeterzuur met verdund zoutzuur als Ag Cl neergeslagen. Na twee uur op 70° C. gestaan te hebben was al het chloorzilver bezonken en kon op een aschvrij filter gebracht, daarna uitgewasschen en bij 100° gedroogd worden. Na het praecipitaat zooveel mogelijk van het filter te hebben gescheiden werd dit laatste in een gewogen porceleinen kroes verbrand. Het chloorzilver, dat aan het filter is blijven kleven, wordt hierbij tot zilver gereduceerd. Door een weinig salpeterzuur werd dit zilver weer opgelost, vervolgens door zoutzuur neergeslagen; door voorzichtige verhitting werden de zuren verdreven. 't Chloorzilver werd daarna ook in de kroes gebracht en even verhit tot de massa begon te smelten; na bekoeling gewogen.

Het volumen der verzamelde vloeistoffen was steeds bepaald, wat noodzakelijk was, omdat het gevormde Ag Cl niet alleen afkomstig is uit het opgeloste zilveracetaat, maar ook uit het zilveroxyde, dat uit het superoxyd is gevormd en in oplossing is gegaan.

Door twee blinde proeven werd die laatste hoeveelheid bepaald en bij een totaal volumen van 300 cc 30,5 mgr. Ag Cl, bij een totaal volumen van 400 cc 44,3 mgr. Ag Cl gevonden. Voor elke 100 cc werd dus 10 mgr. Ag Cl op rekening gesteld van het zilveroxyde. Uit het overblijvende chloorzilver kan nu de hoeveelheid alcohol bepaald worden, die geoxydeerd wordt, daar één molecule chloorzilver ontstaat uit een molecule zilveracetaat, dat zijn ontstaan dankt aan één molecule aethylalcohol. Aan 143,5 gr. Ag Cl beantwoorden dus 46 gram aethylalcohol. Om gemakkelijk te kunnen vergelijken zijn de hoeveelheden alcohol berekend op één gram bioxyde.

Van zeven bereidingen vindt men in de volgende tabel de resultaten meegedeeld van de bepalingen van het oxydeerend vermogen:

Nº.	Hoeveelheid zilver-bioxyde. Gr.	Totaal Ag Cl. Gr.	Volumen der afgefiltreerde zilveropl. cc.	Ag Cl uit opgelost zilveroxyde (blinde proef). Mgr.	Ag Cl uit zilver-acetaat. Mgr.	Ag Cl per gram bioxyd. Mgr.	Alcohol per gram bioxyde. Mgr.
I	2,7813	0,4776	325	32,5	445,1	160,1	51,3
	3,3454	0,5854	340	34	551,4	164,7	52,8
II	3,4841	0,5544	325	32,5	521,9	149,8	48
	3,5024	0,5466	325	32,5	514,1	146,4	46,9
III	3,5747	0,5187	300	30	488,7	136,4	43,7
	3,5131	0,5162	300	30	486,2	138,2	44,3
IV	3,5237	0,5473	300	30	517.3	146,8	47
V	3,5052	0,5349	380	38	496,9	141,7	45,4
VI	3,5078	0,4310	300	30	401	114,6	36,7
	3,5064	0,4277	400	40	387,7	110,6	35,4
VII	3,5134	0,3600	350	35	325	92,5	29,5
	3,5193	0,3833	300	30	353,3	100,3	32,1

Uit deze tabel blijkt, dat, waar van één bereiding dubbele bepalingen gedaan zijn, overeenstemmende cijfers verkregen werden, terwijl bij de verschillende bereidingen de verkregen waarden nogal uiteenliepen.

In eenige gevallen was ook bepaald de hoeveelheid bioxyde, die overbleef, waaruit kon berekend worden hoeveel bioxyde bij de reactie werd verbruikt. Nauwkeurig zijn deze cijfers niet, omdat bij het afschenken van de vloeistof, als de alcohol een tijd had ingewerkt, steeds wat bioxyde meeging; er werd voor gezorgd, dat het verlies zoo klein mogelijk was. Uit die cijfers bleek, dat het gewicht van het oorspronkelijke bioxyde bij de reactie met $^1/_3$ tot $^1/_4$ was verminderd.

Omdat bij de bepalingen van het oxydeerend vermogen het bioxyde verhit werd tot nagenoeg 100°, werd nog nagegaan, of door koken met water alleen dat vermogen ook verminderde. Van een praeparaat bleek vóór en ná het koken gedurende twee uur het oxydeerend vermogen hetzelfde te zijn.

Nagegaan werd of t. o. v. het oxydeerend vermogen ook invloed wordt uitgeoefend door de meer of minder fijne verdeeling van het bioxyde. Inderdaad bleken 1,058 gr. bioxyde, dat zoogenaamd onwerkzaam was geworden op aethylalcohol, na zeer fijn gewreven te zijn in een mortier van achaat, bij

koken met verdunden alcohol gedurende eenige uren, nog 36 mgr. chloorzilver te leveren, afkomstig uit zilveracetaat. Het achterblijvende bioxyde loste gemakkelijk in sterk salpeterzuur op met bruine kleur evenzoo grootendeels in verdund azijnzuur bij verwarming, waarbij gasontwikkeling werd waargenomen, onder achterlating van eenig zilver.

Het is zeer wel mogelijk, dat het bij de reactie afgescheiden zilver het bioxyde gedeeltelijk omhult en zoo onttrekt aan de inwerking van den alcohol.

In elk geval is deze eigenschap van het bioxyde een omstandigheid, waarop bij het gebruik er van dient gelet te worden.

X.

De werking van zilverbioxyde op aceton.

Van het gezuiverde aceton, dat ik voor de proeven gebruikte, werden 40 mgr , aanwezig in 5 cc waterige oplossing, in de reageerbuis met opgaanden afkoeler gedurende 2 uren met het bioxyde bij 70° verhit. Er ontstond een gering bruin beslag op den wand van de buis (40 mgr. alcohol geven onder dezelfde omstandigheden een zeer fraaien zilverspiegel).

5 cc waterige oplossing, waarin 40 mgr. aceton, werden gedurende 6 uren in een toegesmolten buis met 2 gram bioxyde bij 70° verhit. Na afloop was er geen zilverspiegel ontstaan. De inhoud der buis, na filtratie ingedampt, bleek 18,5 mgr. vaste stof achter te laten, welke bestond uit een zwartbruine massa, vermengd met eenige kleurlooze naaldjes. Deze naaldjes losten in water op en gaven met

ferrichloride de azijnzuurreactie. Dezelfde proef werd herhaald met 0,8 gr. aceton in 6 cc waterige oplossing en 2 gr. bioxyde. Na eene verhitting van één uur bij 70° was er een fraaie zilverspiegel gevormd. De oplossing liet na filtratie bij verdamping op het waterbad 98 mgr. vaste stof achter, welke grauwzwart gekleurd was en ook weer kleurlooze naaldjes bevatte, die na oplossing in water en filtratie een sterke azijnzuurreactie gaven. De zwarte massa, die in water niet oploste, was in zoodanige hoeveelheid aanwezig, dat ze niet alleen afkomstig kon zijn van het zilveroxyde, dat bij verdamping ook achter moet blijven; bovendien was er van de bruine kleur van het zilveroxyde niet veel waar te nemen. Reeds gedurende het verdampen nam de oplossing een donkere kleur aan.

Wanneer we onderstellen dat zilverbioxyde in staat is aceton te oxydeeren tot azijnzuur en mierenzuur, dan zijn de waargenomen verschijnselen wel te verklaren. In oplossing komen dan zilveracetaat en zilverformiaat, waarvan het zilveracetaat bestendig is, terwijl het formiaat ontleedt onder afscheiding van zilver. Die ontleding, welke bij 70° blijkbaar niet snel verloopt, wordt voortgezet bij indamping op het waterbad en geeft daar de grauwzwarte massa, die dus waarschijnlijk zilver is.

Van welken aard de reactie tusschen zilverbioxyde en aceton is, kon hier niet worden nagegaan. Er was gehoopt, dat aceton zich niet zou gedragen als alcohol t. o. v. het zilverbioxyde; integendeel was er groote overeenstemming. Een verschil bestond hierin, dat aceton, zooals boven reeds is vermeld, voor het geven van dezelfde verschijnselen in veel grooter concentratie moet aanwezig zijn dan aethylalcohol.

XI.

Bepaling van alcohol in maaginhoud.

Bij een patient, met retentie van maaginhoud, werd de maag leeggeheveld. Een gedeelte van den inhoud liet men eenigen tijd rustig bezinken. De bovenstaande vrij heldere vloeistof werd nu zwak alkalisch gemaakt en voor de helft afgedestilleerd. Het destillaat reageerde ook alkalisch en was geel gekleurd. Na toevoeging van verdund zwavelzuur tot zure reactie verdween de gele kleur en werd opnieuw gedestilleerd. De eerste c c, die overgingen, waren nu te onderzoeken op aethylalcohol.

5 cc met $^1/_2$ gr. zilverbioxyde bij 70° verhit, gaven in een paar minuten een bruine vloeistof en na een half uur een zwarten neerslag; tevens was er een zilverspiegel ontstaan. Na het meegedeelde over de inwerking van het bioxyde op aceton, kon deze reactie niet meer als bewijs gelden voor de aanwezigheid van alcohol, al kon men ook onderstellen dat aceton niet in zoodanige concentratie zou aanwezig zijn om een dergelijke reactie te geven.

Een ander gedeelte van het destillaat werd nu behandeld op de wijze, zooals in hoofdstuk VIII is meegedeeld. De aldehydreactie trad duidelijk op. Onder het destilleeren nam het reagens van TOLLENS een gele kleur aan, die weldra plaats maakte voor den zwarten neerslag.

Nu moest het gedrag van aceton onder deze omstandigheden worden nagegaan. Van een waterige acetonoplossing (1 c c gezuiverd aceton in 100 c c oplossing) bracht men 10 c c in het kolfje van ERLENMEYER. Na destillatie was het reagens zwak geel gekleurd, na 1½ uur iets sterker geel, terwijl den volgenden dag een gering zwart bezinksel aanwezig was; dus dezelfde reactie als door alcohol gegeven wordt, alleen met veel minder intensiteit. De proef werd herhaald met een sterkere oplossing van aceton, nl. 1 c c aceton + 9 c c water. Deze hoeveelheid in het kolfje gebracht, maakte het reagens onder het destilleeren geel; na 2 uren was de kleur zwart; na 18 uren had zich een *spiegel* gevormd. Het reagens van TOLLENS, met eenige druppels aceton vermengd, werd na een paar uren zwart, terwijl den volgenden dag een spiegel gevormd was; bij verhitting ontstond de spiegel zeer spoedig. De spiegel in de vorige proef werd dus gegeven door het aceton, dat in het destillaat was overgegaan. Het

reagens van TOLLENS was dus hier onbruikbaar. Aanvankelijk werd gedacht aan verontreiniging van het aceton, maar aangezien het kookpunt 56,5° was en ook een ammoniakale zilveroplossing (*zonder natriumhydroxyde*) bij verhitting niet gereduceerd werd, moest deze gedachte op zij gezet worden.

Verhitting met natriumhydroxyde, voor de vorming van aldehydhars, kon hier ook niet toegepast worden, omdat aceton, met natriumhydroxyde verwarmd, ook geel wordt, al is bij aceton onder gelijke omstandigheden en gelijk percentage de reactie ook veel minder sterk dan bij alcohol.

Ten slotte bleek de ammoniakale zilveroplossing hier een onderscheidingsmiddel te zijn. Het destillaat van den maaginhoud, op de wijze als in hoofdstuk VIII behandeld, gaf bij verhitting met ammoniakale zilveroplossing een zwarte verkleuring.

Werd een acetonoplossing 1 : 10 op dezelfde wijze behandeld, zoo bleef het reagens bij verhitting kleurloos.

Omdat het hier de vraag is aldehyde te onderscheiden van aceton, zou men ook van andere reagentia kunnen gebruik maken, die gevoeliger zijn dan de ammoniakale zilveroplossing. Zoo wordt door W. WINDISCH [1]) aanbevolen een versch bereide,

---

[1]) Z. f. An. Chem. 27, 1888, Pag. 514.

waterige oplossing van zoutzure metaphenyleendiamine, die met aldehyde een gele verkleuring geeft, nog zichtbaar bij eene verdunning van 1 : 200000.

Bij vergelijking van alcohol met aceton bleek het volgende:

10 cc alcohol 1 % in het kolfje met zilverbioxyde verhit en afgedestilleerd gaven binnen 10 minuten aan het reagens een gele kleur.

10 cc alcohol 0,5 % gaven ook een gele kleur, niet zoo sterk als bij de vorige concentratie, maar zeer goed te zien.

10 cc alcohol 0,1 % gaven na twee uren een zeer geringe verkleuring, evenwel waarneembaar, vooral bij vergelijking met het reagens, dat een zeer zwakke roodgele tint had.

10 cc aceton 10 % op deze wijze behandeld, maakten het reagens geel, hoewel niet zoo sterk als de alcohol van 1 %. Aceton, bij het reagens gevoegd, maakt dit ook geel, zoodat het niet te verwonderen is, dat die kleur hier optrad.

10 cc aceton 1 % gaven geen kleursverandering aan het reagens, ook zelfs niet den volgenden dag.

Op te merken was ook hier weer het groote verschil in intensiteit van de verkleuring bij alcohol en aceton.

XII.

Uitkomsten.

1°. Door inwerking van zilverbioxyde op aethylalcohol ontstaat acetaldehyde, dat door reductie van zilververbindingen, die in oplossing zijn gekomen, aanleiding geeft tot de afscheiding van zilver, daarbij zelf overgaande in azijnzuur (Bl. 15—17). Het azijnzuur vormt met zilveroxyde of zilverbioxyde, zilveracetaat (Bl. 24). Tot de zilverafscheiding zal in het eerste begin van de reactie aanleiding worden gegeven door het opgeloste zilveroxyd, daarna wordt ook door het gevormde zilveracetaat hieraan deelgenomen (Bl. 38).

2°. Het is nog niet gelukt, op deze wijze aethylalcohol quantitatief om te zetten in azijnzuur. Bij de genomen proeven bedroeg de grootste hoeveelheid, die omgezet was, 80 % van de hoeveelheid alcohol, waarvan was uitgegaan (Bl. 25—30).

3°. De reactie met zilverbioxyde kan zeer goed gebruikt worden, om aethylalcohol in zeer verdunde

waterige oplossing aan te toonen. Bij eene verdunning van 1 : 10000 is de zilverafscheiding bij 70°—75° nog zeer goed waar te nemen (Bl. 34), terwijl bij eene verdunning van 1 : 20000 de azijnzuurreactie nog positief uitvalt (Bl. 41). Voor het aantoonen van het acetaldehyde zijn hoogere concentratie van den alcohol noodig, behalve wanneer gebruik gemaakt wordt van het reagens van TOLLENS, waarbij de aldehydevorming even ver kon vervolgd worden als de vorming van het azijnzuur (Bl. 44).

4°. Het zilverbioxyde is reeds in zeer geringe hoeveelheid in staat met aethylalcohol aanleiding te geven tot zilverafscheiding en azijnzuurvorming (Bl. 36).

5°. Het zilverbioxyde blijkt een beperkte oxydeerende werking op aethylalcohol uit te oefenen, welk oxydeerend vermogen voor verschillende praeparaten uiteenloopend is bevonden (Bl. 52) het is wellicht afhankelijk van meer of minder fijne verdeeling van het bioxyde en van de omhulling van deze stof door het gevormde zilver (Bl. 54).

6°. Bij de inwerking van zilverbioxyde op aceton werden, evenals bij aethylalcohol, de zilverspiegel en de azijnzuurvorming waargenomen. Evenwel was voor gelijke intensiteit bij aceton een veel hooger percentage noodig, dan bij aethylalcohol (Bl. 55).

7°. Bij het gebruik van zilverbioxyde, ter aantooning van alcohol in het destillaat van maaginhoud, blijkt het aceton een zeer storenden invloed te kunnen uitoefenen. Evenwel, wanneer men nagaat, dat aceton dezelfde verschijnselen geeft als aethylalcohol, eerst bij eene concentratie zoo hoog, als in het destillaat van maaginhoud wel nooit zal voorkomen, kan men de aangegeven reacties zeer goed gebruiken. Zoo zal hier het optreden van den zilverspiegel aan den aethylalcohol moeten worden toegeschreven, vooral wanneer deze spiegel optreedt als een rand vlak onder het niveau van de vloeistof, daar gevormd door het terugvloeiende aldehyde. Bij aceton begint de spiegel bij het bioxyde en breidt zich van daar slechts langzaam uit, evenwel (het zij hier nog eens herhaald) bij eene concentratie die 1 % ver te boven gaat.

Als werkelijk onderscheidingsmiddel kan de ammoniakale zilveroplossing gebruikt worden. Wegens haar meerdere gevoeligheid zal de zilverafscheiding de voorkeur verdienen, welke reactie kan uitgevoerd worden in een toegesmolten buis of in een buis met opgaanden afkoeler. Van de onderzochte temperaturen is 70°—75° het gunstigst gebleken voor deze reactie (Bl. 31—35).

STELLINGEN.

STELLINGEN.

I.

Het is wenschelijk, dat de inwerking van zilverbioxyde op aceton nader onderzocht wordt.

II.

Zilverbioxyde is wellicht een uitstekend oxydatiemiddel, dat gebruikt kan worden om te komen tot de kennis van de structuur van eene verbinding.

III.

Tellurium heeft de meest geschikte plaats in het periodiek systeem tusschen Antimonium en Jodium.

IV.

Als secundaire oorzaak van een vulcanische uitbarsting behoeft men niet aan te nemen het indringen van water uit Oceanen, Binnenzeeën of Meren.

V.

Het is beter, in die leerboeken, welke geschreven zijn voor leerlingen, wier bevattingsvermogen nog niet groot genoeg is, om de theorie der limieten te kunnen begrijpen, het bewijs, dat $0{,}\overline{3}$ gelijk is aan $^1/_3$, geheel weg te laten, dan dat men, door het te geven, bij deze leerlingen de later zeer lastig weg te nemen gedachte doet post vatten, als zou $0{,}\overline{3}$ niet precies, maar slechts bij benadering gelijk zijn aan $^1/_3$.

VI.

De synthese van kaneelzuur volgens BERTAGNINI kan men verklaren zonder aanname van atoomverschuiving.

VII.

Het gebruik van exsiccatoren met kwikafsluiting is af te keuren.

VIII.

De verklaring van het ontstaan van zwavelzuur, uitsluitend door middel van de loodkamerkristallen (LUNGE), schijnt minder juist te zijn.

IX.

Het is verkeerd, tot de invoering der negatieve getallen te komen, door uit te gaan van de beschouwing van $a-b$, waarin a en b rekenkundige getallen zijn en $a < b$. Aan bovenstaande uitdrukking kan nooit eenige beteekenis worden toegekend.

X.

Een beter inzicht in de reacties zal er toe leiden het aantal als atoomverschuivingen verklaarde chemische processen te verminderen.

XI.

De Geneefsche nomenclatuur heeft geen waarde voor het onderwijs.

XII.

De beste methode, om bij het experimenteel onderwijs in de Natuurkunde het begrip electrische weerstand in te voeren, is die, waarbij men het potentiaalverschil langs verschillende draden meet met den kwadrant-electrometer.

XIII.

Natuur- en Scheikunde behooren examenvakken te worden op Gymnasia.

XIV.

Handenarbeid is een uitnemend opvoedingsmiddel voor ieder zonder onderscheid en verdient in hooge mate den algemeenen steun.

XV.

Huishoudonderwijs kan bij verstandige leiding een zeer gunstigen invloed hebben op hygiënische en economische toestanden.

XVI.

De wetenschap moet het onderwijs dienen, mag het niet overheerschen.

XVII.

De opleiding van leeraren bij het middelbaar en Gymnasiaal onderwijs laat nog zeer veel te wenschen over.