



De verhouding van amyllum en dextrine tegenover chemische agentia

<https://hdl.handle.net/1874/273290>

5

DE VERHOUDING VAN AMYLUM EN DEXTRINE

TEGENOVER

CHEMISCHE AGENTIA.

ACADEMISCH PROEFSCHRIFT,

NA MAGTIGING VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS

Dr. J. J. VAN OOSTERZEE,

GEWOON HOOGLEERAAR IN DE GODGELEERDHEID,

MET TOESTEMMING VAN DEN ACADEMISCHEN SENAAAT

EN

VOLGENS BESLUIT VAN DE WIS- EN NATUURKUNDIGE FACULTEIT,

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN

Doctor in de Wis- en Natuurkunde,

AAN DE HOOGESCHOOL TE UTRECHT,

TE VERDEDIGEN

OP ZATURDAG DEN 4 JULIJ 1868, DES NAMIDDAGS TEN 6 URE,

DOOR

OTTO JOHANNES ADRIAAN DE HAART,

GEBOREN TE UTRECHT.



UTRECHT,

J. GREVEN.

1868.

DE VERBODING VAN VERKOPING EN VERLEENING

1800

CHYMISCHE ABHANDLING

ACADEMISCH PROFFESORIE

DR. J. VAN GOETTEREN

DEEL TWEEDE VAN DE VERBODING VAN VERKOPING EN VERLEENING

WELKE BEGRIJPT VAN DE WET EN VERBODING VAN VERKOPING EN VERLEENING

WELKE BEGRIJPT VAN DE WET EN VERBODING VAN VERKOPING EN VERLEENING

WELKE BEGRIJPT VAN DE WET EN VERBODING VAN VERKOPING EN VERLEENING

WELKE BEGRIJPT VAN DE WET EN VERBODING VAN VERKOPING EN VERLEENING

WELKE BEGRIJPT VAN DE WET EN VERBODING VAN VERKOPING EN VERLEENING

WELKE BEGRIJPT VAN DE WET EN VERBODING VAN VERKOPING EN VERLEENING



1 FEBRUARIJ 1800

De scheikundige stoffen met den naam van koolhydraten gewoonlijk bestempeld, zijn ontegenzeggelijk van groot belang in de huishouding der natuur. Het is dus wel waard ze van naderbij te leeren kennen.

Het moge al niet in theoretisch opzicht zoo belangrijk zijn hieromtrent onderzoekingen te doen, als omtrent andere, die men kan zamenstellen, toch zijn zij practisch van hoog gewigt. Daarenboven, al stond ook voor mij de gelegenheid open om mij op synthetische scheikunde toe te leggen, is het voor den beginnende moeilijk op dat gebied tot eenig gunstig resultaat te geraken.

Het kan zoo ligt voorkomen, dat zelfs gegronde gissingen niet waar bevonden, of niet boven allen twijfel verheven kunnen worden.

Voor een academisch proefschrift is niet altijd ruimschoots tijd en gelegenheid beschikbaar, om bij mislukking een ander onderwerp te gaan behandelen.

Daarentegen zijn op practisch terrein vele vraagpunten, die eene gemakkelijke oplossing beloven.

Waar verschillende geleerden zich reeds met een vraagstuk hebben bezig gehouden, kan het zijn dat voor het oogenblik geen beter resultaat te verkrijgen is; maar toch, ook zoo licht valt ons iets in het oog wat hun ontsnapte, of bemerken wij, dat in deze of gene rigting eene bepaalde omstandigheid, daarop betrekkelijk, niet is onderzocht, en die beter toegelicht ons tevens verder op den weg helpt.

Zoo was het onder anderen met de onderzoekingen van den laatsten tijd omtrent de verandering, die amyllum ondergaat door chemische agentia.

Omtrent dit onderwerp zijn in de laatste jaren door Musculus en Payen belangrijke onderzoekingen gedaan, die tot nieuwe gezigtspunten aanleiding geven. Dit spoorde mij aan hunne onderzoekingen méér van nabij te beschouwen, en het resultaat daarvan in mijn academisch proefschrift open te leggen.

De stellingen van Musculus in 1860 in de *Annales de chimie et de physique* bekend gemaakt, luiden aldus:

1°. Wanneer amyllum door chemische agentia wordt ontleed, zoodat het overgaat in dextrine en druivensuiker, dan wordt het gesplitst in twee equivalenten dextrine en één equivalent druivensuiker, onder toetreding van twee equivalenten water.

2°. Diastase zet dextrine niet om in druivensuiker.

3°. Bij de bereiding van alcohol uit granen gaat dus twee derde der grondstof verloren.

Na de argumenten voor en tegen deze stellingen nauwkeurig te hebben nagegaan, scheen het mij

toe, dat door Musculus en Payen de twee volgende vragen niet genoeg op den voorgrond zijn gezet:

1°. Welke zijn de eigenschappen van dextrine?

2°. Hoe wordt dextrine uit amyllum?

Is de beantwoording van deze twee vragen, welke ik mij meer als hoofddoel voorstel eens gegeven, dan zal het niet mocijelijk zijn ook omtrent het punt in geschil het een en ander toe te voegen.

Wat dan de eerste vraag aangaat, zoo is het al dadelijk niet te miskennen dat de naam dextrine niet scherp genoeg bepaald is.

Er zijn vier stoffen, of liever mengsels, van verschillende ligchamen, die den naam van dextrine dragen.

1°. Dextrine verkregen uit amyllum door inwerking van een verdund zuur.

2°. Roostingsgom of Leyocom.

3°. Dextrine van Payen, Gommeline.

4°. Mout-dextrine.

Dextrine verkregen door inwerking van een verdund zuur.

Musculus verstaat onder dextrine eene stof, die op de volgende wijze wordt verkregen. Amylum wordt met verdund zwavelzuur gekookt, zoolang totdat de oplossing met jodium geene verkleuring hoegenaamd meer geeft; het zwavelzuur wordt dan aan baryt vastgelegd en de gevormde sulfas barytae verwijderd. Men heeft dan in oplossing druivensuiker en de stof die Musculus dextrine noemt. Maar wij moeten de dextrine alleen hebben. De suiker moet dus worden verwijderd. Musculus doet dat door ze te ontleden, en wel door alcoholische gisting. Bij het mengsel van druivensuiker en dextrine dat hij verkreeg, voegt hij met water uitgespoelde biergist, waarvan het zuur vooraf is geneutraliseerd; wanneer het gistingsproces is geëindigd filtreert hij en dampt de vloeistof uit. Het residu wordt herhaaldelijk met absoluten alcohol uitgekookt en vervolgens in een goed gesloten flesch bewaard. De op deze wijze verkregen dextrine beschrijft Musculus op de volgende wijze: Deze stof is gomachtig; sterk hygroscopisch en

zeer oplosbaar in water ¹⁾); alcohol evenwel slaat haar uit de waterige oplossing grootendeels neder, slechts een gedeelte blijft opgelost. In de waterige oplossing ontstaat geen neerslag door subacetat plumbi, noch door jodium eenige verkleuring; zij behoudt na toevoeging van jodium dezelfde kleur als gedestilleerd water. Zij doet het polarisatievlak sterk naar rechts draaien; het draaiingsvermogen is ongeveer driemaal grooter dan dat van Glucose. Deze dextrine reduceert koperproefvocht niet. Door koken met verdund zwavelzuur gaat zij over in glucose, maar zeer langzaam. Door verhitting met verdund zwavelzuur in toegesmolten buizen bij 108° gedurende vier uren, wordt zij geheel in suiker omgezet. Diastase oefent geen werking op deze dextrine uit.

Volgens het voorschrift van Musculus werkende bekwam ik eene stof, die in alle opzigten beantwoordde aan de gegevens door hem opgegeven en door hem ter aangehaalde plaatse vermeld. Alleen had zij eene andere verhouding tegenover koperproefvocht. Ik trachtte dus mijne verkregen stof nog te zuiveren. Daarom werd zij niet alleen met alcohol uitgekookt, maar bovendien nog herhaaldelijk door alcohol uit de waterige oplossing neêr-geslagen; ik bekwam echter steeds eene stof, die koperproefvocht bij 55°—60° zeer spoedig en tamelijk sterk reduceerde. En er zijn redenen waarom het zich ook niet laat verwachten, dat men eene zuivere onvermengde stof zal verkrijgen. Waarschijnlijk toch

¹⁾ Annal de Chem. et de Phys., 4^e Serie, Tome VI, 1865.

verliest op deze wijze behandelde gist veel van hare werkzaamheid:

1°. omdat het azijnzuur en phosphorzuur, welke zuren in biergist nooit ontbreken, ten minste gedeeltelijk geneutraliseerd en verwijderd zijn, wat de gisting niet bevordert, daar volgens Gerhard (Lehrbuch der org. chem. deutsche originalausgabe von Dr. R. Wagner, 2^{de} deel, pag. 623) de tegenwoordigheid van een zuur eene noodzakelijke voorwaarde is voor het intreden van alcoholische gisting;

2°. omdat door het uitspoelen een gedeelte der eiwitstoffen van de gist verloren gaat;

3°. worden cindelijk bij alcoholische gisting niet alleen alcohol en CO^2 , maar bovendien verschillende nevenproducten gevormd, welke, gelijk bekend is, steeds daarbij optreden en verontreiniging veroorzaken.

Na verschillende vergeefsche pogingen in het werk te hebben gesteld om eene gelegenheid te vinden tot het bereiden van de dextrine volgens Musculus, bereikte ik dat doel door de welwillendheid van den heer van Lunteren te Utrecht, die mij toestond gedurende eenige dagen in zijne uitnemend ingerichte broeikas voor tropische planten een kolf, gevuld met het mengsel van dextrine, druivensuiker en gist (volgens de opgave van Musculus), te plaatsen, en bovendien de goedheid had de temperatuur van dat met circuleerend heet water verwarmd lokaal zooveel mogelijk op 25° te houden. De oplossing der stof, die ik op deze wijze verkreeg, reageerde zuur en reduceerde koperproefvocht bij 55° — 60° , zelfs na herhaalde praecipitatie uit de waterige oplossing door alcohol.

De ongunstige uitslag na zorgvuldige proef verkregen deed het mij onnoodig voorkomen langer hierbij te verwijlen, te meer daar Musculus zelf (op pag. 183 van de anal., de chem. et de phys. 4e Serie Tom. VI) er van zegt: Le procédé que j'ai employé, qui est celui de M. Payen, donne les meilleurs resultats et cependant on n'obtient jamais un corps chimiquement pur, il reste légèrement sucré, aigre au gout et réduit un peu la liqueur bleue.

Vervolgens werd beproefd om door praecipitatie van de dextrine uit de waterige oplossing door alcohol een zuiver product te verkrijgen, doch te vergeefs; zelfs na het neerslaan 10—12 maal herhaald te hebben, werd altijd nog kop-rproefvocht bij 55°—60° gereduceerd. Een groot bezwaar tegen deze methode is bovendien, dat men daarbij zeer veel verliest, en ten slotte weinig, en dan nog een suiker houdende, stof overhoudt. Of het ongunstige resultaat moet worden toegeschreven aan het geringe verschil in oplosbaarheid van suiker en dextrine in wijngeest, òf in den aard van het gomachtige neerslag, òf aan eene scheikundige verbinding tusschen druivensuiker en dextrine, is moeielijk uit te maken.

Wij moeten de oorzaken nog in het midden laten, en intusschen trachten door andere scheidingsmiddelen de vraag te beslissen.

Aan het beginsel van Musculus vasthoudende, namelijk ontleding der druivensuiker, heb ik nog op verschillende wijzen beproefd om dextrine van druivensuiker te scheiden.

Het mengsel van dextrine en druivensuiker werd

eerst eenige malen door alcohol uit de waterige oplossing neergeslagen, daarna verdunde potasch-oplossing toegevoegd. Zoo werd het gedurende eenigen tijd op een waterbad gedigereerd, vervolgens de potasch aan azijnzuur vastgelégd, met alcohol neergeslagen, de oplossing in water door dierlijke kool ontkleurd, en op nieuw door alcohol neergeslagen.

Aanvankelijk scheen deze poging met goed gevolg bekroond te worden, want op deze wijze gelukte het mij kleine hoeveelheden eener stof over te houden, die in sneeuw witte vlokken uit de waterige oplossing door alcohol werd neergeslagen. Door verwarmen of droogen werd zij wel is waar geel gekleurd, maar dat geel worden hield na herhaald oplossen en ontkleuren met dierlijke kool op. De kleine hoeveelheid, die ik op deze wijze overhield, reduceerde koperproefvocht bij 55° — 60° niet dan na geruimen tijd. Toch moest ook deze methode opgegeven worden, omdat er ten slotte slechts zeer weinig overbleef. Deze poging berustte op het feit, dat druivensuiker door inwerking van KaO H_2O in glucinzuur en vervolgens in apoglucinzuur overgaat en de mogelijkheid bestond, dat dextrine onveranderd bleef.

De uitkomst leerde, dat dit niet het geval is. Wel is het waarschijnlijk dat dextrine door potasch minder wordt aangetast dan druivensuiker, omdat er ten slotte een weinig onveranderd overbleef; er is echter slechts een gradueel verschil bij de inwerking; hetgeen verder bleek door digereeren van een gedeelte van het residu met slappe potasch-oplossing, waardoor de vloeistof geel werd gekleurd.

Daarna werd beproefd door inwerking van Pb O^2 de druivensuiker te ontleden, waarbij, zoo als bekend is, koolzuur- en mierenzuur-loodoxyde wordt gevormd; ongelukkig wordt ook hierdoor dextrine aangetast: men verkrijgt een bruin vocht, waaruit men na verwijdering van het lood door HS, neerslaan met alcohol, en ontkleuren door dierlijke kool, wel een weinig van eene witte stof kan overhouden, die zich tegen over koperproefvocht anders verhoudt dan druivensuiker, maar ook hier is het verlies zoo groot, dat de methode moest worden opgegeven. Eindelijk werd nog beproefd, om koperoxydehydraat, verkregen door neerslaan van een oplossing van acetate cupri met potasch, met het mengsel van suiker en dextrine onder toevoeging van potasch te digereeren, maar weder werd de oplossing sterk bruin.

Daar de methoden die op het beginsel van ontleding der druivensuiker berusten, alle een onvoldoend resultaat gaven, liet ik dat beginsel varen, en trachtte de druivensuiker te verwijderen, zonder voorafgaande ontleding.

De schoone uitkomsten van Graham in andere dergelijke omstandigheden, schenen hier ook toepasselijk. Wellicht kon dialyse die stoffen scheiden!

Tot dat doel werd het mengsel van dextrine en druivensuiker gedialyseerd. Aanvankelijk geschiedde dat in een ossenblaas, omdat ik niet in het bezit was van eenen anderen dialysator. Na eenige dagen moest met de proef worden geëindigd, omdat de blaas begon te rotten, en de vloeistof zwak zuur reageerde, hetgeen zeer werd bevorderd door de heerschende zomer-temperatuur.

In weerwil der ongunstige omstandigheden, verkreeg ik na verdamping, ontkleuring met dierlijke kool en neerslaan met alcohol, dextrine die niet meer dan 8 a 9 procent druivensuiker bevatte. Dit gunstige resultaat deed mij besluiten om aan dialyse te blijven vasthouden.

Volgens Graham gaat van een oplossing van druivensuiker uit amyllum bercid in 24 uren 20 procent door perkament-papier, en van een dextrine oplossing in denzelfden tijd 1,7 procent; dus van een mengsel van dextrine en suiker ongeveer één deel dextrine tegen 12 deelen druivensuiker.

Ik meende dit verschil nog grooter te kunnen maken door de druivensuiker, die zoo als bekend is wratachtig of bloemkoolachtig kristalliseert, met een andere stof te verbinden, waarmede zij eene goed gevormde kristallijne verbinding vormt. Daartoe kwam mij voor toevoeging van keukenzout doelmatig te zijn, waarmede, zoo als bekend is, dextrine eene goed gevormde kristallijne verbinding aangaat, die tot zamenstelling heeft:



Bij het mengsel van druivensuiker en dextrine werd keukenzout gevoegd in overmaat; het werd daarop tot stroopdikte op een waterbad uitgedampt, waarbij het overtollige Na Cl werd afgescheiden; daarna door perkament-papier gedialyseerd onder voortdurend ververschen van het water; na eenige dagen ging geen suiker meer door; toen werd de vloeistof, die op den dialysator aanzienlijk was vermeerderd, uitgedampt. Er bleef nu niet, zoo als ik gehoopt had, zuivere dextrine over in groote hoeveelheid, maar eene betrekkelijk zeer ge-

ringe hoeveelheid van eene bruin gekleurde stof, die koperproefvocht sterk reducerde reeds bij 55° — 60° . Door nitras argenti ontstond in de oplossing dezer stof, in ruime mate, een kaasachtig neerslag; er schijnt dus een mengsel van druivensuiker, chlornatrium en dextrine terug te blijven. Waarin de oorzaak moet worden gezocht van dit verschijnsel heb ik niet kunnen uitmaken; het vermoeden bestond, dat dextrine met Na Cl eene min of meer kristallijne verbinding vormt, wat later moet worden onderzocht.

Daar de dialyse met keukenzout onbruikbaar was om dextrine van suiker te scheiden, werd de toevoeging daarvan nagelaten, en op de gewone wijze gedialyseerd; het product dat ik door middel van een dierlijke blaas verkreeg, en dat nog ongeveer 8 à 9 procent druivensuiker bevatte, had een soortelijk draaiingsvermogen van $156,95$ graden voor de streep D, dat is, $173,82$ voor het midden van het geel. Door dialyseren met perkament-papier en in een porseus aarden pot verkreeg ik dextrine, waarvan het S. D. V. $164^{\circ},5$ voor de streep D, dat is $182^{\circ},2$ voor het midden van het geel bedroeg, en die slechts sporen van suiker bevatte.

Uit deze cijfers blijkt, hoe onzuiver de dextrine was zooals men ze vroeger bereidde. Limpricht geeft daarvan op $\alpha = +138^{\circ},7$. Musculus geeft als soortelijk draaiingsvermogen van de door hem volgens de methode van Payen bereidde dextrine op, dat het driemaal zoo groot is als het S. D. V. van druivensuiker.

Dit laatste is volgens Limpricht $57^{\circ},6$; volgens Hoppe Seyler 56° . De door Musculus bereidde

dextrine heeft dus volgens deze getallen berekend als $SDV 168^{\circ}-172^{\circ},8$, dat is onder de gunstigste omstandigheden $9^{\circ},4$ minder dan de door mij bereide.

Zoo als later blijken zal is ook dit getal nog te laag. De methode is echter nog voor verbetering vatbaar, wanneer men het vocht op den dialysator, dat na eenige dagen zeer in volumen is toegenomen, indampt en op nieuw dialyseert, dit eenige malen herhaalt en eindelijk het laatste spoor suiker door uitkoken met alcohol of door ontleding verwijderd. Om door dialyse de dextrine geheel vrij van suiker te verkrijgen, moet men het mengsel langen tijd in slappe oplossing aan de lucht bloot stellen. Er treedt dan spoedig ontleding in, vooral daar ik deze proeven deed in April en Mei en het in dien tijd buitengewoon warm was; het volkomen zuiveren werd dus tot gunstiger gelegenheid uitgesteld, te meer daar ik in de met een spoor suiker verontreinigde dextrine genoeg gegevens vond, om ze als punt van uitgang te behouden en ze met dextrine op andere wijze bereid te vergelijken.

Behalve het hoogere draaiingsvermogen heeft de door dialyse bereide dextrine al de eigenschappen door Musculus opgegeven. De verhouding van dextrine tegenover koperproefvocht wordt echter door Musculus en door de meeste chemische handboeken onjuist opgegeven, want koperproefvocht wordt door dextrine zeer langzaam ontleed. Limp-richt geeft op, dat dextrine bij 85° in koperproefvocht eene afscheiding van $Cu^{\circ}O$ veroorzaakt. Ik vond dit bewaarheid, maar tevens dat het ook bij nog lager temperatuur kan geschieden.

Men kan zich hiervan op de volgende wijze over-

tuigen. Men voegt bij de oplossing van de door dialyse bereide dextrine, die slechts een spoor suiker bevat, zooveel van een getitreerd koperproefvocht als noodig is om een vierde van het gewicht der opgeloste dextrine aan suiker te ontleiden; vervolgens digereert men bij 55° — 60° gedurende $\frac{1}{4}$ uur. Er scheidt zich dan een spoor Cu^2O af. Dit wordt afgefiltreerd, en het helder blaauwe vocht op nieuw gedurende $\frac{1}{4}$ uur bij 55° — 60° verwarmd. De vloeistof blijft gedurende dien tijd volmaakt helder. Houdt men deze vloeistof gedurende een uur op dezelfde temperatuur, dan heeft zich een weinig Cu^2O afgezet; verhit men boven 80° , dan geschiedt de reductie van het koperoxyde veel sneller. Men kan zich van dat feit, zoo als men later zien zal, ook nog overtuigen door dextrine, langs geheel anderen weg verkregen, met koperproefvocht te digereeren.

Roostingsgom, Leyocom.

Deze wordt verkregen door verhitting van amyllum. Op verschillende wijzen kan dit geschieden. Fabriekmatig roost men zetmeel van granen in koperen of ijzeren trommels, die om een as draaibaar zijn en veel overeenkomst hebben met de trommels waarin men koffij brandt. Men heeft het nadeel, dat bij deze bewerking de temperatuur slechts bij schatting bepaald kan worden, en er licht aanleiding is tot te hooge verhitting en dientengevolge tot verkoling of donkere kleur; bovendien is deze methode volgens Wagner niet aanwendbaar voor aardappelmeel, omdat dit bij hoogere temperatuur tot poeder vervalst, stuift, zich aan de wanden van den trommel aanzet en gedeeltelijk verkoolt.

De overige methoden om fabriekmatig roostingsgom te bereiden, hebben allen hetzelfde gebrek, namelijk dat de temperatuur niet kan worden geregeld.

Alleen de bereiding van leyocom door verhitting van amyllum in een oliebad maakt hierop een uitzondering. In het groot wordt amyllum in een

koperen ketel met platten dubbelen bodem gebracht; de ruimte tusschen de bodems is gevuld met olie en een thermometer wijst de temperatuur aan tot welke de olie, en dus ook de bodem waarop het amyllum zich bevindt, verwarmd is. Het amyllum wordt gedurende de verwarming aanhoudend omgeroerd. De temperatuur, waartoe het oliebad bij deze bereidingswijze moet verhit worden, wordt door verschillende schrijvers zeer uiteenlopend opgegeven. Gerhardt geeft op 180° . Limpriecht schrijft voor het amyllum te verhitten op een metalen plaat, die tot 160° verwarmd is. Payen geeft op 200° voor het oliebad. Eindelijk geeft Wagner (Chem. Technologie) 225° — 260° aan. Voor aardappelmeel vond ik eene temperatuur van 240° voor het oliebad de beste; onder voortdurend omroeren gedurende twee uren verkrijgt men bij die temperatuur een product, dat bruingeel van kleur en volkomen in koud water oplosbaar is; terwijl een ander gedeelte van hetzelfde amyllum, gedurende twee uren op dezelfde wijze in een oliebad, dat tot 180° — 200° verhit was, behandeld, nagenoeg onveranderd bleef; slechts een klein gedeelte was in koud water oplosbaar geworden, dat door jodium sterk blaauw werd gekleurd.

De groote verschillen in deze temperatuur-opgaven zijn waarschijnlijk gelegen in de onzekerheid waarin men verkeert omtrent de temperatuur waarbij het amyllum zelf verwarmd is. De temperatuur van amyllum in een koperen vat met platten bodem, in een oliebad dat op 240° gehouden werd, steeg niet hooger dan 200° , wanneer het amyllum niet werd omgrocrod. Daar er nu door het omroeren

ongetwijfeld afkoeling plaats heeft, kan men veilig aannemen, dat de temperatuur waarop amyllum in eene stof overgaat die in koud water geheel oplosbaar is, beneden 200° ligt.

Wij behooren ons echter zooveel mogelijk van dergelijke onzekere schattingen onafhankelijk te maken en met meer juistheid de temperatuur te bepalen waarbij amyllum in roostingsgom overgaat. Daartoe bracht ik amyllum in een glazen kolf, waaraan van onderen een steel was geblazen; in den hals der kolf was met een dubbel doorboorde kurk een thermometer bevestigd en een buisje om waterdamp of andere gassen, die gevormd kunnen worden, te laten ontsnappen. De geheele toestel werd in een luchtbad gebracht, zoodat de steel der kolf in een busje geplaatst was, dat ongeveer op de helft der hoogte van het luchtbad was aangebracht, terwijl de thermometer door een gat in den wand van het luchtbad ging. Dit gat was een weinig hooger aangebracht dan het busje, zoodat de kolf een weinig helde; de thermometer was van onderen steeds met het amyllum in aanraking; de kolf werd gedurende twee uren voortdurend rondgedraaid; terwijl de thermometer, waarmede de toestel rondgedraaid werd, aanhoudend werd waargenomen. ¹⁾ Zoo alleen kon de temperatuur van het amyllum zelf, waarom het dan toch te doen is, worden afgelezen. Op deze wijze vindt ik dat amyllum gedurende een uur tot 180° — 190° verhit, in eene in koud water oplosbare bruingele stof overgaat. De

¹⁾ Zie plaat fig. 1.

op deze wijze verkregen leyocom is veel minder gekleurd dan die, welke in een oliebad bereid is. Wanneer men zeer lang onder voortdurend omroeren verhit, en men daarbij de temp. van 180° niet overschrijdt, kan de kleur zelfs tot een minimum worden gereduceerd. Het aanzetten aan den wand, waarvoor Wagner waarschuwt, werd door mij alleen dan waargenomen, wanneer het amyllum niet volkomen droog was; gebruikt men aardappelmee dat op 120° lang gedroogd is, dan zet zich aan den wand hoegenaamd niets aan. Het schijnt dus, dat het aankleven niet aan stuiven, maar aan vochtigheid moet worden toegeschreven.

De oplossing van Leyocom bij 180° — 190° bereid is donkergeel, en bevat minstens drie verschillende stoffen, waaronder eene bruingekleurde stof, die aan het mengsel door dierlijke kool kan worden onttrokken. De laatste sporen worden er echter moeielijk door weggenomen. Eerst door vijf of zes filtra met bevochtigde dierlijke kool boven elkander te plaatsen en de oplossing bij droppels van het eene filtrum op het andere te doen vloeien gelukt dit volkomen. Zoo verkrijgt men dan eene waterheldere en volkomen kleurlooze oplossing, die minstens nog twee stoffen bevat.

1°. Eene stof, die door barytwater in den vorm van een harsachtig neerslag wordt afgescheiden.

2°. Eene stof, die zich met baryt tot eene in water oplosbare verbinding vereenigt.

Om uit te maken in welke verhouding deze stoffen in roostingsgom voorhanden zijn, werden 2,15^g grm. niet ontkleurde leyocom in water opgelost en barytwater toegevoegd, zoo lang totdat er geen neerslag

meer ontstond. Daarop werd het neerslag, dat bijna al de gekleurde stof bevatte, afgefiltreerd en bij het filtraat SO^3HO gevoegd tot zure reactie. Vervolgens werd het met een weinig koolzure-baryt geschut, alcohol toegevoegd, totdat de BaO SO^3 en BaO CO^2 zich hadden afgescheiden, en weer gefiltreerd. Het mengsel van BaO CO^2 en BaO SO^3 werd nu goed uitgespoeld, en het filtraat tot droogwordens op een waterbad verdampt en bij 100° gedroogd. Het residu woog 1,125. In water opgelost ontstond door bijvoeging van barytwater nog een geringe hoeveelheid neerslag.

In ronde cijfers is er dus in de op bovengenoemde wijze bereide leyocom (bij 180° — 190° in een glazen kolf) 50 pct. van eene door baryt praecipiteerbare stof plus de bruingekleurde stof en 50 pct. van eene door BaO niet praecipiteerbare stof voorhanden.

De door dierlijke kool volkomen ontkleurde leyocom reduceert koperproefvocht bij eene temperatuur van 55° — 60° niet; ten minste niet dan na een geruimen tijd, en bevat dus geen druiven-suiker. Houdt men zeer lang het mengsel op een temperatuur van 55° — 60° , of laat men de temperatuur boven 80° stijgen, dan scheidt zich een weinig Cu^2O af; voegt men daarentegen bij niet ontkleurde leyocom koperproefvocht, dan wordt binnen korten tijd tusschen 55° — 60° eene merkbare hoeveelheid Cu^2O afgescheiden; het schijnt dus, dat de bruingekleurde stof in leyocom voorhanden, koperproefvocht reduceert; zij doet dit echter niet omdat zij suiker zou houden, want suiker is niet aanwezig; waartoe men ook à priori kan besluiten, omdat die bij 140° reeds wordt ontleed.

Het koperproefvocht dat voor dit onderzoek is gebruikt, en dat met goed gevolg reeds sedert geruimen tijd aan het scheikundig laboratorium te Utrecht is aangewend ter bepaling van suiker, is zamengesteld uit:

3	maten van een opl. van neutralen acet. cupri van 4,6 pct.	
1	» » » » » Wijsteeenzuur	» 17,8 »
3	» » » » » KaO HO	» 1,22 S.G.

Het was steeds versch bereid.

Het neerslag dat door baryt in leyocom-oplossing, die bij 180° — 190° bereid is, ontstaat, is niet geheel onoplosbaar in water en in barytwater. Voegt men bij leyocom-oplossing barytwater tot dat er geen neerslag meer wordt gevormd, en verzadigt men de afgefiltereerde vloeistof met zwavelzuur, dan verkrijgt men na verwijdering van den sulfas barytae, uitdamping en drooging eene stof, die in water opgelost met jodium eene roodbruine verkleuring oplevert. Aanvankelijk meende ik dat deze verkleuring met jodium aan de stof zelve eigen was, later bleek het dat die aan verontreiniging moest worden toegeschreven. De geconcentreerde oplossing in water geeft na toevoeging van baryt, op nieuw een gering neerslag; waaruit men door vastleggen der baryt aan zwavelzuur eene stof kan verkrijgen, die met jodium sterk wordt gekleurd.

Om de laatste sporen der stof die door BaO wordt neergeslagen uit de oplossing te verwijderen, voegt men na het verzadigen met zwavelzuur wijngeest toe, waardoor men een tweeledig doel bereikt. In de eerste plaats scheidt zich dan de gevormde sulfas barytae af en kan die gemakkelijk worden verwijderd,

dat zonder toevoeging van alcohol hoogst moeielijk, zoo niet onmogelijk is. Men gaat nu na verwijdering van den sulfas barytae, met het toevoegen van alcohol voort, totdat er zich vlokken uit de oplossing beginnen af te scheiden, die in water opgelost door jodium nog worden gekleurd; wanneer deze zich hebben afgezet filtreert men de vloeistof en dampt die tot een dunne stroop in; men slaat dan met sterken wijngeest neer, lost het neerslag weder in water op, ontkleurt met dierlijke kool, dampt in en droogt in het luchtledige boven zwavelzuur. De stof die men op deze wijze verkrijgt, geeft met jodium slechts een zeer geringe bruinachtige verkleuring, wanecr het behandelen met dierlijke kool lang genoeg is voortgezet. De verkleuring met jodium is dus niet aan deze stof zelve eigen, maar wordt veroorzaakt door verontreiniging met eene andere stof, die, zoo als later blijken zal, uit de oplossing door dierlijke kool kan worden verwijderd.

De eigenschappen van de stof die op bovengemelde wijze uit leyocom, die bij 180° — 190° bereid is, kan worden afgezonderd, zijn dezelfde als die van dextrine verkregen uit amyllum door koken met verdund zwavelzuur.

Uit de oplossing in water wordt zij in vlokken neergeslagen, die door roeren met een glazen staaf tot eene taac massa overgaan, welke schoon paarlmoerglanzend is. Deze eigenschap heeft zij zoo zeer gemeen met de dextrine ontstaan door het koken van amyllum met verdund zwavelzuur, dat men hierdoor alleen reeds geneigd is te vooronderstellen, dat de beide genoemde stoffen gelijksoortig zijn. De oplossing in water is kleurloos; hierin

ontstaat noch door barytwater noch door subacetat plumbi een neerslag; ook blijft zij na toevoeging van jodium nagenoeg ongekleurd en reduceert koperproefvocht bij 55° — 60° eerst na geruimen tijd in geringe mate.

Ten einde het S. D. V. te bepalen, bereidde ik deze stof tweemaal op dezelfde wijze. De eerste maal werd voor het S. D. V. gevonden $168^{\circ},88$ voor de streep D: dat is 187° voor het midden van het geel; de tweede maal $168^{\circ},5$ voor de streep D: dat is $186^{\circ},5$ voor het midden van het geel. Het vroeger gevonden S. D. V. van dextrine uit amyllum door koken met zwavelzuur bereid was $164^{\circ},5$ voor de streep D: dat is 182° voor het midden van het geel. Dit geringe verschil moet waarschijnlijk worden toegeschreven aan verontreiniging met sporen van druivensuiker, waarvan het S. D. V. ruim drie maal kleiner is dan dat van dextrine.

Zoowel de dextrine bereid uit amyllum door koken met verdund zwavelzuur, als de dextrine uit leyocom afgezonderd, mist onder bepaalde omstandigheden ééne eigenschap, die door Musculus wordt opgegeven. Hij noemt namelijk dextrine zeer hygroskopisch (*attirant fortement l'humidité de l'air*).

Dat is waar wanneer men dextrine uit de oplossing in water door alcohol neergeslagen aan de lucht blootstelt: doch dextrine die bij 100° , of in het luchtledig boven zwavelzuur volkomen gedroogd en tot poeder gebracht is, kan dagen aan de lucht liggen zonder te vervloeien.

Bij de vorming van het neerslag dat door barytwater in leyocom oplossing ontstaat, merkt men een eigenaardig verschijnsel op, dat terstond aanleiding

geeft tot het vermoeden, dat er in die oplossing behalve de gekleurde stof minstens nog twee stoffen voorhanden zijn. Door toevoeging van weinig barytwater ontstaat namelijk niet terstond een neerslag; voegt men echter meer en meer baryt toe, dan wordt eene harsachtige stof afgescheiden. Er ontstaat dus eerst eene barytverbinding, oplosbaar in water, en als deze gevormd is gaat de op nieuw toegevoegde baryt eene verbinding aan, met eene andere stof in leyocom aanwezig maar onoplosbaar. Op dezelfde wijze ontstaat met subacetat plumbi een neerslag in ruime mate. Dit neerslag laat zich een weinig langer wachten.

Deze laatste eigenschap van leyocom vond ik tot mijne bevreemding nergens opgegeven, doch wel het tegendeel.

Wanneer bij het neerslag, dat door barytwater in deze door dierlijke kool ontkleurde leyocom ontstaat, zooveel verdund zwavelzuur wordt gevoegd als noodig is om de baryt vast te leggen, dan kan men daaruit eene in koud water oplosbare stof afzonderen, die door toevoeging van weinig jodium blaauw, doch door toevoeging van meer jodium wijnrood wordt gekleurd.

Deze reactie gaf aanleiding tot de vooronderstelling, dat de stof die door barytwater uit deze roostinggom wordt neergeslagen een mengsel van twee lichamen is.

Om hierbij tot eenige zekerheid te geraken lag het voor de hand na te gaan, welke veranderingen amyllum ondergaat bij verschillende temperaturen, daar toch warmte het agens is, dat amyllum in leyocom omzet.

Om tot de oplossing dezer vraag te geraken werd amyllum gedurende twee uren in den vroeger beschreven toestel verhit bij verschillende temperaturen.

Bij 140° begint amyllum te veranderen; na twee uren op deze temperatuur gehouden te zijn is het voor een klein gedeelte in koud water oplosbaar geworden, maar heeft bovendien het vermogen om stijfsel te vormen voor een groot deel verloren. Om zich hiervan te overtuigen verwarmt men een gram amyllum dat gedurende twee uren tot 140° verhit is, met 25 gram water tot 72° , en tegelijker tijd een gram onveranderd amyllum op dezelfde wijze met eene gelijke hoeveelheid water; het laatste geeft een dikke stijfsel, terwijl het eerste slechts een stroopachtige vloeistof oplevert.

De eerste verandering die amyllum door warmte ondergaat, schijnt dus daarin te bestaan, dat het vermogen om stijfsel te vormen wordt opgeheven; even als dit met het amyllum uit gekiemde gerst het geval is; want, zooals bekend is, mist moutmeel het vermogen om stijfsel te vormen. Amyllum op dezelfde wijze tot 150° gedurende twee uren verwarmd, is iets meer oplosbaar geworden in koud water. Met 25 deelen water verkrijgt men bij 72° eene dunne stroopachtige vloeistof; doch over het geheel zijn de eigenschappen behalve het verlies van stijfselvorming weinig veranderd.

Amyllum gedurende twee uren tot 160° verwarmd lost geheel op in kokend water, en wanneer de oplossing sterk genoeg wordt genomen gelatineert zij; dat is na vier en twintig uren heeft zij zich tot een stijve gelei gevormd. De oplossing in water wordt

door toevoeging van jodium donker blaauw, en geeft met barytwater en subacetat plumbi een overvloedig neerslag; zij wordt ook door looizuur in ruime hoeveelheid neergeslagen, doch niet door nitras hydrargyrosus.

Voor het S D V vonden wij $202^{\circ},65$ voor de streep D, dat is $224^{\circ},43$ voor het midden van het geel. Neemt men 56° voor het S D V van druiven-suiker aan, dan is dit getal daarvan het viervoud. De oplossing in water opaliseert min of meer; wanneer echter de verhouding slechts $\frac{1}{5}$ wordt genomen is zij in een buis van twee palm lang doorschijnend genoeg om het S. D. V. te bepalen. Verder heeft de geconcentreerde oplossing de eigenschap om door acidum aceticum glaciale te worden neergeslagen; het gevormde neerslag lost echter door toevoeging van water weder op.

Volgens Limpricht kan men ook door inwerking van verdund zwavelzuur amyllum in een stof omzetten die bij bekooling gelatineert. Daartoe verhit men 30 gram amyllum, 15 gram zwavelzuur en 300 gram water, bij 90° , totdat het mengsel dun vloeibaar is geworden; door snelle afkoeling gaat de aldus verkregen vloeistof na een uur in gelei over. Ook door mout kan amyllum in eene gelatinerende stof worden omgezet, wanneer de inwerking van de mout niet te lang heeft plaats gehad en de oplossing sterk genoeg is.

Door verwarming van amyllum bij 180° — 190° gedurende twee uren verkrijgt men roostingsgom die in koud water geheel oplosbaar is. pag. 16.

De eigenschappen van deze roostingsgom zijn op pag. 17 beschreven; wij meenen daar te hebben

aangetoond, dat men er dextrine uit kan afzonderen geheel en al met dezelfde eigenschappen bedeed, als de vroeger besproken dextrine uit amyllum door inwerking van verdund zwavelzuur verkregen. Het neerslag dat in de oplossing door baryt ontstaat, werd voorloopig niet verder onderzocht. Reeds gaven wij ons vermoeden te kennen (pag. 22): dat daarin twee stoffen aanwezig zouden zijn, die elk voor zich met baryt eene in water onoplosbare verbinding vormen.

Wij gingen eerst op den ingeslagen weg voort om het amyllum aan steeds hoogere warntegraden te onderwerpen, en wel aanvankelijk verwarmden wij het gedurende twee uren bij 190° — 200° . De oplossing hiervan in water verkregen, werd door dierlijke kool ontkleurd en daarbij barytwater gevoegd, zoolang als een neerslag werd afgescheiden; het harsachtige neerslag werd daarop met water uitgespoeld, tusschen zuiver fijn linnen uitgeperst, daarna met verdund zwavelzuur behandeld om de baryt vast te leggen, terwijl wij door toevoeging van alcohol de afscheiding van den sulfas barytae bevorderden; eindelijk filtreerden wij, dampden de in oplossing gebleven stof eerst op een waterbad tot stroopdikte uit, om haar in het luchtledig boven zwavelzuur verder volkomen te droogen. Het droogen der stoffen in het luchtledige geschiedde steeds op de volgende wijze.

De stof wordt gebracht onder een glazen klok, waarvan de hals gesloten is met een kurk waardoor twee buizen gaan. De eene buis reikt bijna tot op de glazen plaat waarop de klok luchtdicht met lutum is bevestigd, de andere gaat even door

de kurk. De stof nu, die gedroogd moet worden, staat op een schaalte gevuld met natronkalk of stukjes potasch en dit op een glazen vat met zwavelzuur gevuld. De beide buizen zijn van boven met kranen voorzien. Door de lange buis wordt gedurende een half uur droog koolzuur ingevoerd, waardoor al de lucht in den toestel door dat gas wordt vervangen. Daarna worden de kranen gesloten, het koolzuur wordt door den potasch of natronkalk opgenomen en men verkrijgt een luchtledig, waarin zeer snel en volkomen kan worden gedroogd. Zie plaat fig. 2.

Van ongeveer 50 grammen leyocom die bij 190° — 200° bereid is, verkreeg ik slechts twee grammen van de stof die door baryt wordt neergeslagen. Er wordt dus eene aanzienlijke hoeveelheid door dierlijke kool terug gehouden. Deze stof heeft de volgende eigenschappen. De oplossing in water wordt door barytwater en door subacetat plumbi neergeslagen. In de geconcentreerde oplossing ontstaat door toevoeging van acidum aceticum glaciale een neerslag; zij wordt ook door nitras hydrargyrosus, doch slechts weinig door looizuur neergeslagen; door jodium wordt zij wijnrood gekleurd. Voor het SDV vonden wij $146^{\circ},10$ voor de streep D dat is $161^{\circ},70$ voor het midden van het geel.

De bepalingen van het SDV geschieden volgens de methode beschreven in de dissertatie van Dr. F. W. Krecke: Over de verhouding van wijnsteen-zuur tegenover gepolariseerd licht. Deze methode berust op de uitdooving van de natriumstreep.

Bij het doen dezer bepalingen had ik veel te danken aan de krachtige hulp van Dr. J. E. Dib-

bits, die zich reeds gedurende eenigen tijd met het bepalen van het SDV van verschillende stoffen had bezig gehouden, en zich daardoor de voor het doen van deze soort van proefnemingen zoo noodige geoefendheid had eigen gemaakt.

Eindelijk werd nog amyllum gedurende twee uren bij 200° verhit. De oplossing van de op deze wijze verkregen leyocom in water werd verder door dierlijke kool ontkleurd en door barytwater neergeslagen. Uit het neerslag werd op vroeger gemelde wijze door vastleggen van de baryt aan zwavelzuur eene stof verkregen, die met jodium bruin werd gekleurd. Daar de roostingsgom die door verhitting van amyllum tot 200° verkregen is, met eene donkerbruine kleur bedeed is, wordt zij zeer moeielijk door dierlijke kool ontkleurd, en gaat het ontkleuren met veel tijdverlies gepaard. Het afzonderen van de stof die uit deze roostingsgom door baryt wordt neergeslagen, moest daarom worden opgegeven daar de tijd, die mij voor het nemen van proeven overbleef, ten einde spoedde.

Om echter van de eigenschappen dezer stof kennis te bekomen werd de laatstgenoemde roostingsgom bij kleine hoeveelheden ontkleurd, en de verhouding van de geconcentreerde oplossing tegenover reagentia nagegaan.

Door jodium wordt zij, zoo als reeds gemeld is, bruin, zonder dat een spoor van blaauw is waar te nemen. Barytwater en subacetas plumbi veroorzaken een overvloedig neerslag. Door looizuur wordt zij echter slechts in geringe mate neergeslagen. Door toevoeging van acidum aceticum glaciale en van nitras hydrargyrosus ontstaat een

overvloedig neerslag. Het S. D. V. is vermoedelijk lager dan dat van onze vorige stof, welke uit die oplossing van leyocom bij 193° — 200° verkregen, door barytwater wordt neergeslagen.

De eigenschap van leyocom bij 180° — 190° verkregen, om door weinig jodium blaauw, en door toevoeging van eene grootere hoeveelheid van dat reactief wijnrood te worden gekleurd, gaf aanleiding tot het vermoeden, dat deze wijnroode kleur kan worden daargesteld door vermenging van de stof, waarin amyllum door verhitting tot 160° wordt omgezet met de stof, die uit de oplossing van bij 200° bereide leyocom door baryt wordt neergeslagen. En werkelijk werd in de waterige oplossing van mengsels van deze twee stoffen in verschillende verhouding, door jodium eene verkleuring te weeg gebracht, die afwisselde van violet af tot donker wijnrood, al naarmate een der beide stoffen de overhand had.

Het schijnt dus, dat de wijnroode kleur, door jodium in de oplossing van roostingsgom beneden 200° bereid veroorzaakt, niet eigen is aan eene derde aanwezige stof, maar haar ontstaan aan de tegenwoordigheid van een mengsel der twee genoemde stoffen verschuldigd is.

Uit de eigenschappen der stoffen verkregen door verhitting van amyllum bij verschillende temperaturen, schijnt dus te mogen worden afgeleid, dat amyllum door verhitting op de volgende wijze wordt veranderd.

Bij 140° verliest amyllum het vermogen om stijfsel te vormen.

Bij 160° gaat het over in een stof die in koud water moeielijk, in kokend water gemakkelijk op-

losbaar is, het vermogen bezit om te gelatineren en met Jodium blaauw wordt.

Bij 180° — 190° wordt deze laatste stof voor een groot deel omgezet in eene stof die door jodium bruin wordt, en een deel van deze laatste gaat in dextrine over, terwijl te gelijk een weinig dextrine wordt ontleed, waardoor de bruine kleur ontstaat. Bij 200° gaat alles in de stof, die door jodium bruin wordt gekleurd in dextrine over, terwijl eene grootere hoeveelheid van deze laatste is ontleed, waardoor de donker bruine kleur wordt te weeg gebracht.

De eigenaardige kleurveranderingen, die de stoffen welke uit roostingsgom kunnen worden afgezonderd door toevoeging van jodium ondergaan, met den hoogleeraar E. Mulder besprekende, maakte deze mij opmerkzaam op het feit, dat er ook in het dierlijk organisme zetmeelachtige stoffen voorkomen, die tusschen amyllum en dextrine instaan en met jodium soortgelijke kleursveranderingen ondergaan als de stoffen uit roostingsgom verkregen. Onder deze stoffen behoort het glucogeen in de eerste plaats. Bij het nagaan van de eigenschappen van deze stof werden zoo veel punten van overeenkomst aangetroffen, dat het der moeite waard scheen haar uit de lever te bereiden, teneinde de eigenschappen nog beter te kunnen nagaan.

Het glucogeen werd bereid volgens de methode van Dr. W. Kühne uit drie levers van konijnen, die eenige dagen van te voren met brood sterk gevoed waren. Dr. Thomas Place had de goedheid de levers voor mij uit deze dieren te nemen, welke bewerking, zooals bekend is, binnen twintig seconden moet afloo-

pen. De levers werden volgens het voorschrift van Dr. Kühne terstond nadat zij uit het ligchaam genomen waren in een metalen vijzel, die tot 100° verhit en waarvan de bodem met zand bedekt was, fijn gewreven; daarna gedurende tien minuten gekookt met eene hoeveelheid water twintigmaal zoo groot als het volumen der levers. Om de eiwitstoffen zooveel mogelijk af te scheiden werden eenige dropfels verdund zwavelzuur toegevoegd tot zwak-zure reactie. Daarna werd de kokende vlocistof gefiltreerd en het residu nog tweemaal met water uitgekookt. Het afkooksel werd vervolgens tot op de helft ingedampt en met een gelijk volumen alcohol van 90 procent vermengd, waardoor zich het glucogeen vermengd met lijm in vlokken afscheidde. Om het hiervan te bevrijden kookte ik het glucogeen met potasch, leide vervolgens den potasch aan azijnzuur vast en sloeg op nieuw door alcohol neer.

De aldus verkregen stof werd nu in water opgelost, en met acidum aceticum glaciale neergeslagen, en teneinde het van azijnzuur te bevrijden uit de waterige oplossing door alcohol neergeslagen, waarna zij boven gesmolten chlor calcium in het luchtledig gedroogd werd. Het zuiveren door neerslaan met sterk azijnzuur is eene kleine afwijking van de methode van Kühne; het geschiedde met het doel om de laatste sporen lijm weg te nemen.

Het op deze wijze verkregen glucogeen is eene amorphe witte stof, die langzaam in koud water oplost. De oplossing opaliscert sterk en kan door filtreeren niet helder worden verkregen. Zij neemt door toevoeging van jodium een wijnroode kleur aan, wordt door sub acetas plumbi en barytwater

neergeslagen en geeft ook met looizuur een neerslag; door toevoeging van nitras hydrargyrosus ontstaat echter geen praecipitaat. Na verbranding bleef geen weegbare hoeveelheid asch over. Ook kon bij verbranden met kalium volgens de methode van Lasaigne geen stikstof worden aangetoond. Het S D V dezer stof is volgens Dr. Kühne ongeveer vier maal zoo groot als dat van druivensuiker. De bepaling van het S D V gaat wegens de ondoorschijnendheid van de oplossing met groote moeielijkheden gepaard. Dr. Kühne zegt daaromtrent dat zij in weerwil daarvan in een buis van een palm lengte kan geschieden. Daar wij geen buis van een palm lengte tot onze beschikking hadden, werd beproefd om eene meer verdunde oplossing tot stand te brengen, die doorzichtig genoeg was om er hetzelfde doel mede te bereiken. Oplossingen van verschillende sterkten werden aan de proef onderworpen; een oplossing van een op 200 liet het licht der natrium vlam in de buis van twee palm voldoende door.

Door het aantal waarnemingen zeer groot te nemen bepaalden wij den draaiingshoek zoo nauwkeurig mogelijk.

Zoo vonden wij voor het S D V 185° voor de streep D, dat is 205° voor het midden van het geel.

De eigenschappen van het volgens de methode van Dr. Kühne bereide glucogeen komen in zeer vele opzichten overeen met de stof die uit amyllum door verhitting bij 160° wordt verkregen.

Voor zoover wij konden nagaan zijn er slechts twee punten van verschil, waarvan althans het eerste slechts schijnbaar. Immers de wijnroode

kleur, die jodium in de waterige oplossing veroorzaakt, zal wel aan een innemsel toe te schrijven zijn; gelijk wij dezelfde wijnroode kleur door jodium in oplossing van bij 180° — 190° bereide leijocom te weeg gebracht, met even veel grond mogten toeschrijven aan innemging van de stof die uit de oplossing van bij 200° bereide leijocom door baryt wordt neergeslagen en met jodium bruin wordt.

Zoo rijst met groote waarschijnlijkheid het vermoeden dat in al het bedoelde glucogeen ook dezelfde stof in kleine hoeveelheid aanwezig is. In deze meening werden wij nog versterkt door ons te herinneren, dat omtrent glucogeen zoo als het vroeger werd bereid, eene verkleuring door jodium violet, wijnrood, of bruin wordt opgegeven.

De vroegere bereidingswijze van het glucogeen verschilt in de hoofdzaak hierin van die van Dr. Kühne dat de stoffen in de lever, die amyllum kunnen omzetten, minder snel werkeloos worden gemaakt; de omzetting van het amyllum gaat dus naar die methode verder, en het glucogeen op deze wijze bereid is nu niet meer te vergelijken met de stof die ontstaat uit amyllum, wanneer dat gedurende twee uren bij 160° verwarmd wordt, maar komt meer overeen met de stof die verkregen wordt uit amyllum door verhitting bij 200° en waarvan de oplossing door jodium bruin wordt gekleurd.

Het glucogeen dat op het scheikundig laboratorie Utrecht voorhanden is, wordt na oplossing in water door toevoeging van jodium bruin, zonder dat een spoor van blaauw is waar te nemen.

Een tweede punt van verschil dat het glucogeen oplevert, is dat het sterk opaliseert, en dat ver-

schijnsel wordt in de oplossing van de stof, die uit amyllum door verhitten tot 160° wordt verkregen, slechts in geringe mate waargenomen. De geconcentreerde oplossing van laatstgenoemde stof gelatineert, zooals wij vroeger hebben vermeld, maar de gevormde gelei kan weder in water worden opgelost, terwijl de oplossing slechts in geringe mate opaliseert.

Maar amyllum kan ook door andere agentia oplosbaar worden gemaakt dan door warmte alleen; onder anderen door inwerking van verdund zwavelzuur bij 90° . De oplossing op deze wijze verkregen gaat door snelle afkoeling tot gelei over. De bereiding van de oplossing van deze gelatinerende stof is op pag. 24 beschreven. In dezelfde verhouding als daar ter plaatse is opgegeven, werden amyllum, zwavelzuur en water tot 90° verwarmd, tot dat een dun vloeibaar vocht was ontstaan. De helft hiervan was gefiltreerd, en het heldere filtraat in een koudmakend mengsel snel afgekoeld. Na eenigen tijd was de vloeistof tot gelei overgegaan. Deze gelei nu, is niet meer volkomen in water oplosbaar, maar vormt daarmede eene sterk opaliserende vloeistof. De andere helft werd met koolzure kalk verzadigd en gefiltreerd. Ook nu was het filtraat helder en gelatineerde het na bekoeling, terwijl een weinig van deze gelei in water gebracht hiermede insgelijks eene sterk opaliserende vloeistof vormde.

Het schijnt dus, dat wanneer amyllum door een ander agens dan warmte oplosbaar wordt gemaakt, men door dat agens werkeloos te maken eene stof verkrijgt, die in water opgelost opaliseert; neemt

men nu in aanmerking, dat bij het bereiden van glucogeen door het koken van de lever de krachtige agentia in dat orgaan voorhanden plotseling worden gecoaguleerd, dan heeft men daarin eenige gegevens om het opaliseren van het glucogeen van Rühne, de eenige wezenlijke eigenschap, waarin het van de stof uit amyllum door verhitting bij 160° verkregen verschilt, te verklaren.

Of de uit amyllum door verhitting bij 160° verkregen stof, volkomen identisch is met de stof verkregen uit amyllum door verwarming met verdund zwavelzuur bij 90° en met glucogeen, laten wij vooreerst in het midden, maar wij wagen het toch, op grond van ons onderzoek de meening uit te spreken, dat het glucogeen in de lever voorhanden uit zetmeel is ontstaan.

Dextrine van Payen. Gommeline.

Volgens het voorschrift van Payen worden fabriekmatig 1000 kilogram amyllum met 300 kilogram water en 2 kilogram salpeterzuur van 36° — 40° B dat is ongeveer 1,33—1,40 S G gekneed en vervolgens in een vorm tot schijven zamengeperst, daarna door vrijwillige verdamping aan de lucht gedroogd, totdat ze fijn gewreven kunnen worden, en vervolgens op een temperatuur van 110° — 120° gedurende een of anderhalf uur verhit.

In dezelfde verhouding werden amyllum van aardappelen, salpeterzuur van 1,34 S G en water onder elkander gekneed. Door persen in een vorm trachten dan daarvan schijven te vormen, hetgeen evenwel moeielijk kan worden verkregen. Het amyllum was niet vochtig genoeg. De schijven werden door vrijwillige verdamping aan de lucht, daarna bij 70° in een luchtbad gedroogd en vervolgens gedurende anderhalf uur op 110° — 120° verwarmd. Het is mij niet gelukt op deze wijze eene stof te verkrijgen, die in koud water geheel oplosbaar is. Welligt kan in het groot dat doel worden bereikt door het amyllum onder groote drukking tot schij-

ven te vormen, en daardoor de snelle verdamping van het vocht te beletten, zoodat het amyllum gedurende geruimen tijd met verdund salpeterzuur bij de gewone temperatuur der lucht in contact is; in het klein is het mij niet gelukt volgens genoemde methode *eene in koud water volkomen oplosbare stof* te verkrijgen.

In de meening dat volgens de methode van Payen geen in water volkomen oplosbare stof wordt gevormd, werd ik nog meer versterkt, omdat Payen in zijn *Précis de chimie industrielle* in het geheel niet van de oplosbaarheid spreekt. Van de twee dextrine soorten uit den handel, die ik tot mijne beschikking had, was er slechts een volkomen in water oplosbaar.

Er moest dus een andere weg worden ingeslagen.

Op de volgende wijze verkreeg ik eene in water oplosbare en ongekleurde stof. Aardappelmeel werd met water, dat $\frac{1}{2}$ procent salpeterzuur van 1,34 SG bevatte, bevochtigd, zoodat uit de gemakkelijk kneedbare en vochtige massa door drukking in een vorm schijven konden worden gevormd, die gedurende vijftien dagen aan zich zelven werden overgelaten, waarna ze sijn konden worden gewreven. Daarna werden deze nog gedurende 10 dagen door vrijwillige verdamping op een luchtdrooge plaats gedroogd, vervolgens bij 70° gedroogd en daarna gedurende 2 uren bij 120° verhit; het amyllum was volkomen in water oplosbaar geworden en niet gekleurd. Het amyllum schijnt dus, na langen tijd bij de gewone temperatuur der lucht met zeer verdund salpeterzuur in contract te zijn geweest, vat-

baar te worden gemaakt, om bij 120° in een in water oplosbare stof over te gaan.

De gebruikte hoeveelheid salpeterzuur bedraagt iets meer dan Payen opgeeft; ik heb mij aan die kleine hoeveelheid echter niet angstvallig gebonden, te minder, daar de grenzen die Payen voor het S G van het salpeterzuur opgeeft, namelijk 1,34 tot 1,40 een onzekerheid van meer dan $\frac{1}{4}$, van de aangevande hoeveelheid overlaten.

De oplossing van de verkregen gommeline van Payen wordt door subacetat plumbi en door barytwater neergeslagen, en wordt door weinig jodium blaauw, door toevoeging van grootere hoeveelheid donkerviolet tot wijnrood gekleurd.

Door barytwater wordt slechts een gedeelte uit de oplossing neergeslagen, een aanzienlijke hoeveelheid blijft echter aan baryt gebonden in oplossing.

Met koperproefvocht wordt bij 55° — 60° spoedig Cu_2O afgescheiden.

De dextrine van Payen schijnt dus uit vier stoffen te bestaan en wel uit:

1°. Dezelfde stof die men verkrijgt uit amyllum door verhitting bij 160° gedurende twee uren.

2°. De stof die uit de oplossing van amyllum dat gedurende twee uren tot 200° verhit is door baryt wordt neergeslagen.

3°. Dextrine.

4°. Een weinig suiker.

Mout-Dextrine.

Wanneer men stijfsel, dat is zetmeel met water tot 72° verwarmd, met een aftreksel van mout bij 50° digereert, dan wordt het amyllum eerst opgelost en men verkrijgt een dun vloeibaar vocht, dat kan worden gefiltreerd; voegt men hierbij jodium, dan wordt de vloeistof blaauw gekleurd. Door langere inwerking ontstaat met jodium eerst eene violette, daarna een wijnroode, eindelijk eene bruine verkleuring. Slechts door zeer langdurige inwerking van mout wordt alle verkleuring met jodium opgeheven, men heeft dan een mengsel van dextrine en druivensuiker in de oplossing. Het schijnt dus, dat de in gekiemde gerst aanwezige eiwitachtige stoffen, amyllum op dezelfde wijze omzetten, als zulks geschiedt door warmte. In deze meening wordt men nog versterkt, wanneer men in aanmerking neemt dat het amyllum in gekiemde gerst het vermogen heeft verloren om stijfsel te vormen.

Hoewel het mij verder onmogelijk was een nader onderzoek omtrent de inwerking van de omzettende stoffen uit mout op zetmeel in te stellen, meen

ik toch eene bewering door Musculus geuit te kunnen tegenspreken. Hij zegt namelijk (Annales de Chimie et de Physique 4e serie Tome VI pag. 182) sprekende van de dextrine verkregen uit amyllum door inwerking van mout, dat zij van leyocom en van dextrine, verkregen door inwerking van een zuur op amyllum, verschilt: *en ce qu'elle précipite avec le sousacetate de plomb ce qui indique la présence d'une matière étrangère provenant de l'orge de la gomme peut-être.*

Maar dextrine verkregen door inwerking van mout op amyllum verschilt niet van Leyocom, omdat zij door subacetatas plumbi wordt neergeslagen, want zoo als wij vroeger zagen ontstaat in roostingsgom door subacetatas plumbi een overvloedig neerslag; verder is het waarschijnlijk, dat het door Musculus bedoelde neerslag eene verbinding is van loodoxyde met dezelfde stoffen die door subacetatas plumbi uit leyocom worden neergeslagen. Wanneer wij de bereiding der mout-dextrine nagaan zal dat nog duidelijker worden. Volgens Limpricht gaat men om haar te verkrijgen op de volgende wijze te werk: 25—30 deelen fijn gestoten mout worden met 400 deelen water van 30° langzaam tot 60° verwarmd, vervolgens 100 deelen amyllum toegevoegd en alles gedurende een half uur op 70° gehouden, daarna snel tot 100° verwarmd en eenige oogenblikken gekookt, om de eiwitstoffen af te scheiden, gefiltreerd en tot stroopdikte ingedampt. Na bekoeling stolt de geheele massa en gaat in gelei over.

Dat dus in deze mout-dextrine stoffen bevat zijn die door subacetatas plumbi worden neergeslagen,

is duidelijk, maar een bijzondere gomscort is niet aanwezig.

Het laatste meenen wij uit de volgende proef te mogen afleiden. Een deel mout, een deel amyllum en vier deelen water werden gedurende twee uren bij 50° verwarmd, daarna gekookt en gefiltreerd; in het heldere vocht ontstond door subacetat plumbi en baryt water slechts een gering neerslag.

Uit het neerslag door barytwater ontstaan kon door vastleggen van de baryt aan zwavelzuur een stof worden afgezonderd die met jodium bruin werd. Bovendien ging die stof door koken met verdund zwavelzuur geheel in dextrine en suiker over.

Ten slotte blijft ons nog over iets in het midden te brengen omtrent de stellingen van Musculus in den aanvang van dit proefschrift op pag. 3 vermeld.

Het komt ons voor dat de vraag, of de eiwitachtige stoffen, die in mout voorkomen, al of niet dextrine in suiker kunnen veranderen, met juistheid kan worden beantwoord door de zoogenaamde diastase onder de gunstigste voorwaarden op de door ons afgezonderde dextrine te doen inwerken. Om tot de oplossing dezer vraag te geraken, werd diastase bereid volgens het voorschrift van Payen door Dubrunfaut verbeterd. ¹⁾

Volgens Payen laat men tot dat doel gerst kien na ze vooraf met water gedurende twee dagen te hebben geweekt. Het water wordt eenige malen afgegoten, omdat anders ligt de in oplossing getreden stoffen ontleed worden, terwijl te gelijker tijd de aan de oppervlakte drijvende korrels worden verwijderd. Na twee dagen laat men van de geheel doorweekte korrels het water afloopen, en laat de gerst op een koele plaats buiten toetreding van het licht zoo lang aan zich zelve over, tot de plumula zich onder het pericarpium ongeveer tot de lengte

¹⁾ Les Mondes, par M. l'abbé Moigno 20 Février 1868.

van de graankorrel heeft ontwikkeld. De kieming moet dus zoo ver zijn gevorderd, dat de plumula zich even aan het einde der gerstkorrel begint te vertoonen. Wanneer de kieming tot zoover is gevorderd, moet volgens Payen de gerst worden gedroogd bij 50° en de korrels die niet ontkiemd zijn verwijderd.

Volgens boven beschreven voorschrift trachten wij gerst te doen ontkiemen. Van verschillende gerstsoorten die daartoe werden aangewend, leverden de meesten het bezwaar op, dat het kiemingsproces bij de eene korrel veel sneller voortging dan bij de andere. Zoodat bij sommige korrels de plumula reeds naar buiten was getreden, terwijl bij anderen de kieming naauwelijks was begonnen.

Eindelijk ontving ik door de goedheid van den Heer Schuurman te Utrecht gerst, die in zijne bierbrouwerij tot het vervaardigen van mout wordt gebruikt en in den graanhandel onder den naam van zware wintergerst bekend is.

Nadat de korrels van deze gerst goed doorweekt waren werden zij in een kelder gebracht, waar voortdurend een temperatuur van 10° heerschte en geen licht kon doordringen, terwijl zij van tijd tot tijd met een weinig water werden bevochtigd.

De kieming had nu zeer regelmatig plaats; na 10 dagen had de plumula de vereischte lengte en slechts zeer weinige korrels waren minder ontkiemd. Zij werden vervolgens bij 50° gedroogd in een vertrek, wat daartoe opzettelijk tot die temperatuur werd verwarmd; na twee dagen waren de gerstkorrels droog genoeg om de worteltjes te kunnen verwijderen.

De op deze wijze verkregen mout werd nu tot grof poeder gebracht en met water uitgetrokken bij een temperatuur beneden 30° , het waterige aftreksel werd gefiltreerd en één maat van het heldere vocht met 3 maten alcohol van 90 procent vermengd; het hierbij gevormde neerslag werd op een filtrum verzameld en vervolgens in het luchtledig boven chilorecalcium zoo snel mogelijk gedroogd.

De op deze wijze verkregen diastase verschilt van die naar het voorschrift van Payen bereid volgens Dubrunfaut aanmerkelijk, zoowel in samenstelling als in werkzaamheid. Payen laat het waterige aftreksel van de mout eerst tot 70° verwarmen, waarbij zich eene aanzienlijke hoeveelheid van de opgeloste eiwitachtige stoffen afscheidt, en het schijnt dat deze niet onwerkzaam zijn tegenover amyllum.

De op bovengemelde wijze verkregen diastase of maltine volgens Dubrunfaut lost slechts gedeeltelijk in water op, en zoude het vermogen bezitten om 10000 deelen zetmeel in dextrine en suiker om te zetten.

Door inwerking van deze maltine beproefden wij verder de vraag op te lossen, of de werkzame bestanddeelen in gekiemde gerst voorhanden dextrine in suiker kunnen omzetten. Daartoe werden 1 gram door dialyse gezuiverde dextrine met 0,1 gram maltine gedurende vier uren bij 50° gedigereerd, daarna gekookt om de eiwitstoffen zooveel mogelijk te coaguleren en de werking te doen eindigen en vervolgens gefiltreerd. Bij de heldere oplossing werd nu zoo veel water gevoegd totdat het geheel volumen 200 cub. centimeters bedroeg. Bij 25 cen-

timeters van dit vocht werd een hoeveelheid van een getitreerd koperproefvocht gevoegd, die voldoende was om de helft van de opgeloste stof, zoo die uit suiker bestond, te ontleden. Dit mengsel werd gedurende een half uur bij 55° — 60° gedigereerd; er had zich eene ruime hoeveelheid koperoxydule afgescheiden, maar het daar bovenstaande vocht was nog blaauw. Dit vocht werd nu met een oplossing van geïnterverteerden rietsuiker van bekende sterkte teruggetitreerd bij 55° — 60° , en het suikergehalte opgeteekend. Vervolgens werden 0,125 gram door dialyse bereide dextrine met overvloedig koper proefvocht gedurende $\frac{1}{2}$ uur bij 50—60 gedigereerd en op dezelfde wijze het suikergehalte door terugtitreren bepaald.

De oplossing van de met maltine gedigereerde dextrine bevatte 18,7 procent suiker meer dan de onveranderde oplossing van gelijke sterkte, waarbij de suiker die uit de maltine zelve ontstaat was in rekening gebracht, uit welke uitkomst wij meenen te mogen besluiten dat diastase, hoewel langzaam, dextrine in suiker omzet.

De stelling van Musculus waarbij wordt beweerd dat amyllum onder den invloed van chemische agentia wordt gesplitst in twee equivalenten dextrine en een equivalent druivensuiker, is even als de vorige moeielijk houdbaar; vooral niet wanneer men daarbij in aanmerking neemt hetgeen Musculus van die splitsing zegt, wanneer die door inwerking van de eiwitachtige lichamen der mout plaats heeft.

Sprekende over de omzetting van amyllum door mout aftreksel geeft hij van dit proces de volgende verklaring: *De sorte que l'on peut admettre que la*

fécule, sous l'influence de la diastase, se désagrège d'abord, devient soluble dans l'eau, puis se transforme en une substance isomérique dont l'iodure est rouge au lieu d'être bleu, et que c'est cette substance qui se dédouble finalement en glucose et dextrine.

Volgens Musculus zou er dus bij de omzetting van amyllum eene stof worden gevormd die met jodium rood wordt gekleurd, en het zou deze stof zijn die door diastase wordt gesplitst in twee equivalenten dextrine en een equivalent druivensuiker. Maar wij meenen te hebben aangetoond dat de roode verkleuring met jodium wordt veroorzaakt door de tegenwoordigheid van twee stoffen, waarvan de eerste met dat reactief blaauw, en de tweede bruin wordt; en men kan moeielijk aannemen dat een mengsel van twee stoffen in equivalent verhouding wordt gesplitst. Maar bovendien heeft Musculus geen acht gegeven op de stof, die met jodium eene bruine verkleuring geeft, want hij noemt de werking der diastase op amyllum geëindigd, wanneer in de oplossing met jodium noch een blaauwe, noch een roode kleur wordt waargenomen. Daar nu de stof die met jodium bruin wordt, zeer langzaam door diastase in dextrine en vervolgens in suiker wordt omgezet, is het hoogst waarschijnlijk dat de stof, waarvan Musculus beweert dat ze gesplitst wordt, nog voor een deel onveranderd aanwezig was, toen hij haar als geheel in suiker en dextrine veranderd beschouwde, waaruit zou volgen, dat aan de quantitative bepalingen van Musculus weinig waarde kan worden gehecht.

Wat de derde stelling van Musculus betreft, dat namelijk bij de bereiding van alcohol uit granen twee derde der grondstof verloren gaat, hieraan hebben wij weinig toe te voegen, daar deze met de vorigen van zelf valt.

Bovendien zijn de uitkomsten op technisch gebied verkregen ook geheel en al met deze stelling in tegenspraak.

B e s l u i t.

Uit het door ons ingestelde onderzoek volgt:

1°. Dat door verhitting van amyllum dextrine wordt gevormd die volkomen dezelfde eigenschappen heeft als de dextrine verkregen door koken van amyllum met verdund zwavelzuur, en dat die dextrine uit roostingsgom zuiver kan worden afgezonderd.

2°. Dat er, behalve dextrine en een bruine stof door ontleding hieruit ontstaan, nog twee stoffen voorhanden zijn, die uit de oplossing in water door baryt kunnen worden afgezonderd, en waarvan de eene met jodium blaauw, de tweede bruin wordt gekleurd.

3°. Dat het glucogeen in de lever hoogst waarschijnlijk een mengsel van deze twee laatstgenoemde stoffen is.

4°. Dat de gommeline van Payen zich van roostingsgom onderscheidt door een gering gehalte aan suiker, en het ontbreken der bruingekleurde stof die door ontleding van dextrine ontstaat; maar dat zij overigens, hoewel in andere verhouding, dezelfde stoffen bevat.

5°. Dat er in dextrine uit mout verkregen geen bijzondere gomsoort voorkomt.

6°. Dat de eiwitachtige stoffen der mout, bekend onder den naam van diastase of maltine, dextrine in suiker kunnen omzetten.

STELLINGEN.

VII

I.

Dextrine reduceert koper proefvocht.

II.

De bewering van Musculus dat diastase dextrine niet in suiker omzet is onwaar.

III.

Er bestaat geen naauwkeurige methode voor de bepaling van de brandwaarde in brandstoffen.

IV.

Het is niet bewezen dat het lichtgevend vermogen van de vlam der koolwaterstoffen door gloeiende vaste kooldeeltjes wordt veroorzaakt.

V.

Bij het hard worden van mortel die alleen uit kalk en zand bestaat, vervult kieselzuur geen chemische rol.

VI.

Arsenic en Antimoon zijn geen metalen.

VII.

De geleiding van den galvanischen stroom in vochten gaat altijd gepaard met chemische ontleding.

VIII.

De meening dat de steenkolen zijn ontstaan uit bedolven bosschen is niet juist.

IX.

De afplatting van de aarde aan de polen is geen bewijs voor een vroeger vloeibaren toestand.

X.

Bazalt is uit water afgezet.

XI.

Wanneer een plant koolzuur uitstoot geschiedt dat door verbruik van organische stof.

XII.

Het smeltbaar worden van gereduceerd ijzer in den hoogoven geschiedt door verbinding met koolstof van het aanwezige Cyaan, niet door zamen-smelten van kool en ijzerdeeltjes.

XIII.

Alcohol kan tot de voeding bijdragen.

XIV.

De zee kan op hare grootste diepte nog de woonplaats zijn van levende schepselen.

XV.

Het glucogeen in de lever ontstaat uit amyllum.

XVI.

Tot nog toe heeft de elementair analyse de za-

menstelling van glucogeen niet met zekerheid kunnen aantonen.

XVII.

Het is nog niet bewezen dat stralen van lagere breekbaarheid bij het opvallen op lichamen in stralen van hoogere breekbaarheid veranderd worden.

XIII.

XIV.

XVI.

