



Proeve van een geschiedkundig overzicht der humusachtige ligchamen

<https://hdl.handle.net/1874/310851>

SPECIMEN HISTORICO-CHEMICUM INAUGURALE
DE
CORPORIBUS HUMOSIS

QUOD,
ANNUENTE SUMMO NUMINE,

EX AUCTORITATE RECTORIS MAGNIFICI

LUDOVICI GERARDI VISSCHER,

PHIL. THEOR. MAG. LITT. HUM. DOCT. ET PROF. ORD.,

NEC NON

AMPLISSIMI SENATUS ACADEMICI CONSENSU

ET

NOBILISSIMAE FACULTATIS MATHeseOS ET PHILOSOPHIAE
NATURALIS DECRETO,

Pro Gradu Doctoratus

SUMMISQUE IN

MATHESI ET PHILOSOPHIA NATURALI HONORIBUS
AC PRIVILEGIIS

IN ACADEMIA RHENO-TRAJECTINA

RITE ET LEGITIME CONSEQUENDIS,

ERUDITORUM EXAMINI SUBMITTIT

NICOLAUS MOUTHAN,

Amstelodamensis.

A. D. XXI. M. JUNII A. MDCCCLVI, HORA II.



Trajecti ad Rhenum,

APUD L. E. BOSCH ET FILIUM.

MDCCCLVI.

STRENGTH HISTORICAL INSTITUTIONS
CORPORATIONS HUMANS

ANNUNTIARE SUMMO NUNTIUM

LEONARDI GERARDI VESCIEN

ALBERTI SENITIA REVERENDI

INSTITUTIONES HISTORICAE
HISTORICAL INSTITUTIONS

LEONARDI GERARDI VESCIEN

INSTITUTIONES HISTORICAE
HISTORICAL INSTITUTIONS

INSTITUTIONES HISTORICAE

INSTITUTIONES HISTORICAE

INSTITUTIONES HISTORICAE

INSTITUTIONES HISTORICAE

INSTITUTIONES HISTORICAE

PROEVE
VAN EEN
GESCHIEDKUNDIG OVERZIGT
DER
HUMUSACHTIGE LICHAMEN.

PROEFSCHRIFT
TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN
DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE

AAN DE
UTRECHTSCH E HOOGESCHOOL

DOOR
N. MOUTH AAN.

UTRECHT,
L. E. BOSCH EN ZOON.
1856.

PROFE

1848

GENEESKUNDE OVERZICHT

1848

INMUSCULI LIGAMENTA

PROFESSOR

DE WETENSCAPEN EN DE KUNSTEN

DOCTOR IN DE WETENSCAPEN EN DE KUNSTEN

1848

UNIVERSITEIT VAN UTRECHT

1848

J. H. VAN DER WOUDE

1848

J. H. VAN DER WOUDE

1848

INLEIDING.

De belangrijkste gedeelten der scheikunde zijn voorzeker die, welke de zoo merkwaardige omzettingen der bewerkteuigde groepen in elkander omvatten.

Beschouwt men alleen de onzijdige ternaire, uit het plantenrijk afkomstige stoffen, dan stoot men op lichamen, die, door hunne physische eigenschappen zich op eene in het oog loopende wijze van elkander onderscheiden, hoewel uit dezelfde elementen zamengesteld, en in groepering elkander zoo naderende, dat men, met BERZELIUS, de gevonden kleine verschillen dikwijls aan de fouten der waarneming kan toeschrijven.

Wie zou vroeger gom, suiker, zetmeel, katoen, tot eene en dezelfde klasse van lichamen gebragt hebben? en toch hunne zamenstelling en hunne onderlinge omzettingen

in elkander onder verschillende invloeden, heeft de juistheid dezer vereeniging buiten twijfel gesteld.

De geschiedenis dezer omzettingen is niet alleen uit een wetenschappelijk oogpunt belangrijk, maar zij maakt het ook mogelijk, om het praktische nut te overzien, dat de kennis dier veranderingen en de daaruit ontstane produkten aanbiedt, van stoffen die het hoofdbestanddeel der planten uitmaken, en door hare omzetting en verandering, lichamen daarstellen, die als voedingsstoffen voor de planten worden aangezien.

De bouwbare aarde of de bovenste vruchtbare laag, welke de vaste aardoppervlakte voor het grootste gedeelte in afwisselende dikte bedekt, heeft haar ontstaan voornamelijk aan twee soorten van natuurlijke ontleding te danken.

Tot de eerste soort dezer ontleding kunnen gebragt worden de verwerking en vergruising van rotsen en gesteenten, waardoor het onbewerktuigde gedeelte der bouwbare aarde ontstaan is, en hoewel noodzakelijk voor den groei der planten, hier, als niet behoorende tot het door ons te behandelen onderwerp, kan worden voorbij gezien.

Tot de tweede soort worden gebragt de produkten van verrotting en het vergaan der plantaardige en dierlijke stoffen; zij zijn het die de bewerktuigde bestanddeelen van den grond leveren.

Bij de tegenwoordigheid van water en lucht, gaan de organische zelfstandigheden over in die stoffen, welke in de bouwbare aarde in meerdere of mindere mate voorkomen, en waardoor hare vruchtbaarheid mede bepaald wordt.

Een gedeelte van de waterstof der houtvezels, der cellulose, of van andere dusgenoemde koolhydraten wordt, door de zuurstof der lucht geoxydeerd tot water, terwijl er zich koolzuur vormt ten koste van de koolstof der organische stof.

Het resultaat van deze inwerkingen is, daar beiden niet in dezelfde verhouding gelijken tred houden, een toenemen aan koolstof tot eene zekere grens, doordien de verwantschap

van de waterstof tot de koolstof eenigermate het vergaan tegenwerkt naarmate de stof armer aan waterstof wordt, tot dat er eindelijk eenen tusschen toestand intreedt, waarin deze verwantschap evenwigt maakt met de oxyderende werking der lucht. In deze periode ontstaan die bruine of zwarte amorphen stoffen met wier beschrijving wij ons in de volgende bladzijde zullen bezig houden.

Dit proces, door gelijktijdige of afwisselende inwerking van lucht, koolzuur, water, warmte-veranderingen, in het aanzijn geroepen, leidt dus tot vernietiging van de organen en het eigenlijk weefsel en wordt in het algemeen bestempeld met den naam van *humus-* en *modder-*vorming, de eerste onder dien verstande dat er nog eenige organische stoffen onontleed, bij de laatste ten slotte geen meer overblijven.

De plantaardige en dierlijke stoffen die aan het leven onttrokken zijn, keeren allen, langzaam of snel, terug tot die waaruit ze zijn opgebouwd geweest, te weten: tot koolzuur, water en ammonia.

Alvorens echter de volle oplossing der bewerkte stof plaats vindt, en zij in die eenvoudigste algemeenste verbindingen terug keert, treedt er genoemde tusschenvorming in, op welke de ontleding eenigen tijd staan blijft of onmerkbaar langzaam voort gaat, om dan onder gunstige omstandigheden onder voortbrenging van eenvoudiger vormen verder te schrijden.

De stoffen die in dezen tusschentoestand, als hij zoo genoemd mag worden, verkeeren, worden met den naam van *humus-stoffen* bestempeld.

Die toestand is zeer belangrijk door de groote gelijkvormigheid, waarmede zij bij alle lichamen, zelfs van de meest afwijkende zamenstelling, intreedt. Aan haar nemen vooral deel de eigenlijke bouwstoffen van alle levende wezens, te weten de zoogenaamde koolhydraten en proteïne lichamen,

wier beider ontledingsprodukten in de periode der humusvorming identisch zijn 1).

Het bruine ligchaam dat men in de aarde vindt, wordt door aanraking met lucht en water in een zwart veranderd, even als de met eene bruine kleur nedervallende bladeren weldra onder dezelfde invloeden in eene zwarte stof omgezet worden. De zuurstof der lucht wisselt zich hierbij tegen waterstof; er vormt zich eene stof van de samenstelling $= C^{40} H^{16} O^{14}$, welke door verdere inwerking verandert in $C^{40} H^{15} O^{13} + aq$. Buiten deze twee: de koolhydraten en proteïne ligchamen kunnen nog andere stoffen aan de humusvorming deelnemen; van andere is het daarentegen nog in geenen deele uitgemaakt. Daartoe kunnen gebragt worden de vlugtige oliën, de harsen, de vetten, en eenige alkaloiden.

Met deze humusvorming hangen vele geologische verschijnselen te zamen, zoo als: de vorming van zwavelijzer (ijzercics), daar, waar zwavelzure zouten met ijzeroxyde en humusstoffen te zamen komen; de vorming van schiefer, van bruinen steenkolen, van turf, moeras-erts, enz.

HERMANN 2) neemt aan, dat er in de natuur met de humusachtige-stoffen nog verschillende soorten van koolhoudende zelfstandigheden gemengd zijn, die door een ander proces dan het humusachtige ontstaan zijn, en wel door een aan dit tegenovergesteld proces. Hij noemt dit het kolenvormingsproces.

1) Daarom mag welligt het vermoeden zoo geheel ongegrond niet worden genoemd, dat in al deze ongelijksoortig zamengestelde lichamen eene overeenkomstige groepering der moleculen plaats vindt, of eene verborgen verbinding voorkomt, welke in het humuszuur en de humine als prototyp wordt aangetroffen, omdat zij onder zoo verschillende omstandigheden, als de verrotting, de inwerking van zuren en alkaliën, uit al die n samenstelling zoo uiteenlopende stoffen te voorschijn treedt. G. J. MULDER, Proeve eener Physiologische Scheikunde, bl. 162.

2) Journ. v. Erdm. B. 25, 205.

Hij beschrijft dit alzoo: »wanneer de verrotting afhangt van de gezamenlijke werking van lucht en water, en door alkaliën bevorderd wordt, dan treedt, het kolenvormingsproces in bij afsluiting der lucht, en wordt bevorderd door de inwerking van zuren.

Heeft de verrotting als gevolg de omzetting der org. zelfstandigheden in eenen oplosbaren, tot voedsel voor de planten geschikten vorm, het kolenvormingsproces streeft om de humusachtige stoffen onoplosbaar te maken, en de in haar bevatte koolstof meer en meer te isoleren.”

De onjuistheid van deze voorstelling zal in het vervolg duidelijker blijken.

Die veranderingen, welke in de natuur door bovengemelde invloeden van water en dampkringslucht, op eene langzame wijze plaats grijpen, kunnen door de kunst sneller verkregen worden, wanneer zuren en alkaliën, op dezelfde lichamen, nam: op koolhydraten en proteïnstoffen inwerken, terwijl bij beiden de produkten dezelfde zijn, hoewel het schijnt dat hunne zamenstellingen verschillen naar de omstandigheden waaronder zij gevormd, en den aard der stoffen waaruit zij zijn ontstaan. Damp men de waterachtige of alkalische aftreksels van eenige plantendeelen uit, dan verkrijgt men dikwijls ongekristallizeerde bezinksels (apothemata), die meer of minder bruin of zwart gekleurd veel overeenkomst met de humusstoffen aanbieden.

Het antwoord op de vraag, of bij de door kunst verkregen stoffen de inwerking der dampkringslucht invloed heeft op hare vorming, is door MULDER buiten twijfel gesteld. Hij kookte suiker met verschillende hoeveelheden zuur in het luchtledige, en bekwam noch *humine*, noch *ulmine* of hunne zuren. Wel bragt een sterk zuur bij verhoogde warmtegraad eene zwarte stof in het luchtledige voort, wier zamenstelling die van de humine naderde, doch in vele opzigten van deze verschillend was, waardoor hij tot het besluit kwam, dat :

de zuurstof der lucht bij eene lage temperatuur onontbeerlijk is tot vorming van humine en acid. humicum, en dat deze vorming met die van mierenzuur immer gepaard gaat.

GERHARDT 1) beschouwt de aanraking der dampkringslucht niet als noodzakelijk tot vorming van acid. ulmicum, daar hij opgeeft dat het ook zelfs in eene atmosfeer van stikstof, mits de temperatuur hoog genoeg zij, gevormd wordt.

Bij de suiker die door MULDER in het luchtledige met zwavelzuur gekookt werd, kon de temperatuur niet hoog genoeg opgevoerd worden om haar in ulmine of ulmine zuur, humine of huminezuur om te zetten; de suiker veranderde hier alleen in druivensuiker.

Bij toetreding der lucht gaan derhalve door al deze invloeden vele bewerkte stoffen in humusstoffen over, en wanneer men, alhoewel ten onregte, de zwarte stof die zwavelzuur uit zoo vele bewerkte lichamen te voorschijnbrengt, tot de humusachtige rekenen wil, dan zijn er weinigen van de bewerkte lichamen die niet in humus kunnen overgevoerd worden.

Alkaliën en alkalische aarden toch maken vele org. zuren en hunne zouten geneigd, zuurstof uit de dampkringslucht op te nemen en humusachtige-stoffen af te zetten; zelfs blijft er na oplossing van gegoten ijzer in zoutzuur, zooals BERZELIUS bevonden heeft, een humusachtig ligchaam terug, dat waarschijnlijk afkomstig zal zijn geweest van de kleine hoeveelheid kool die het ijzer chemisch vasthoudt.

De humusachtige-stoffen kwamen voor eenige jaren onder verschillende benamingen voor, waaronder de meest bekende waren: teelaarde, ulmin, turfmoel, humuszuur, extract-afzetsel, modder, humusextract en meer anderen.

Ieder van deze stoffen, of beter gezegd, het mengsel van al die stoffen, want men kende geene goede methode, ze

1) Suite à la chem. de Berz., § 998.

zuiver af te zonderen, werd op verschillende wijze gevonden en door ieder op eigenaardige manier beschreven.

Wij willen hier eenige van die beschrijvingswijze beknopt mededeelen, om aan te toonen hoe ver men voor weinige jaren in de kennis aan deze stoffen was gevorderd, en hoe weinig licht zulke uitkomsten der wetenschap hebben aangebracht.

De teelaarde beschouwde men als een mengsel van slijk (?) met eenige andere organische overblijfsels, benevens in water oplosbare zouten, en koolzure kalk, koolzure magnesia, aluinaarde, kiezelzuur met ijzer en mangaanverzuursel.

De turfmoelm beschouwde EINHOF 1) als bestaande uit bovengenoemde onbewerkte zelfstandigheden, met slijk en houtvezels.

De modder verschijnt volgens hem uit zure teelaarde, als een donkerbruin, niet zuur smakend poeder, dat bij drooge distillatie behalve koolzuur, brandbare gassen, water, azijnzuur, ook nog ammonia leverde.

JAMESON 2) vond van deze stoffen in bitumineus hout. BRACONNOT 3) in de ziekelijke, tot eene zwarte massa verharde uitzweelingen veler boomen, welke vroeger door KLOPROTH 4) als eene met gom overeenkomende stof onder den naam van ulmin was bekend gemaakt; tot dat SMITHSON 5) aantoonde, dat het eene verbinding was van kali, met eene stof die zich even als modder verhiel.

De door KLOPROTH onderzochte stof was uit eenen ouden olmboom bij Palerma afkomstig, en werd daarom door hem *ulmin* genaamd.

1) Journ. von Gehlen, t. 6 en 9.

2) Scher Journal, t. 7, 419.

3) Zie later.

4) Journ. von Gehl, t. 4, 329.

5) Journ. de Phys., t. 78, 311.

Volgens SMITHSON 1) bevatte deze stof $\frac{1}{5}$ proc. kali. Dat wat door zuren uit de oplossing in potasch werd nedergeslagen, noemt hij »harsachtige extractiefstof, die welligt niets dan modder is,» een naam of eene verklaring, waarbij de wetenschap zeker geen verlies zoude geleden hebben, indien hij ze had terug gehouden. Hij vond die stof ook in eenen Engelschen olmboom, doch nog rijker aan kali.

THOMSON 2) verkreeg dezelfde stof, doch zonder kali, uit eenen eik- en eenen kastanjeboom.

BERZELIUS vond haar in de meeste basten, vooral in dien van de pinus sylvestris en van de kina; BRACONNOT vond ze ook in den bast van de salix fragilis. BERZELIUS kookte berkenteer met water uit, lostte het terugblijvende in wijngeest en filtreerde; de modder blijft alsdan volgens hem op het filtrum. Door oplossen in kali en praecipiteren door een zuur wordt deze aan de andere moddersoorten gelijk. Het is volgens hem een donkerbruin, zacht poeder, lakmoespapier niet roodkleurend en onsmeltbaar.

DOBEREINER bespeurde dat bij de inwerking van lucht op met alkalieën verbonden galnotenzuur, er zich »modder» vormde; terwijl hij het vermoeden uitte, dat modder gelijk was aan geoxydeerde extractstof.

SPRENGEL 3) onttrekt eerst aan den turfmoelm de zouten met chloorwaterstofzuur, laat haar daarna eenige dagen met ammonia digereren en praecipiteert dit filtraat met hetzelfde zuur, laat alles eenigen tijd staan, opdat het zuur de zouten zou kunnen oplossen. De verkregen nederslag lost hij na afwassing in koolzure soda op en praecipiteert op nieuw met zeezoutzuur; het nu verkregen bezinksel is hygroskopisch,

1) Idem.

2) Zijne Annalen, t. 2, 11 en 395.

3) KASTN, Archiv, t. 7, 163; t. 8, 143.

van eenen zuurachtigen zamentrekkenden smaak, lakmoespapier, vooral bij verwarmen, roodkleurende.

Hij geeft de samenstelling op als volgt:

Koolstof	58.0
Waterstof	2.1
Zuurstof	39.9

100.0

Bij drooge overhaling van modder verkreeg SPRENGEL 1) kooloxyd, koolzuur en koolwaterstofgas (welk, wordt niet opgegeven, naar alle waarschijnlijkheid beide soorten), water, azijnzuur, brandige olie, en 50 proc. zeer harde, metaalglanzende, moeilijk, doch geheel verbrandbare kool. Hij bespeurde dat zij met witte dampen in de lucht verbrandde en in water verdeeld door chloor ontkleurd werd, terwijl er een wit harsachtig ligchaam nedersloeg; jodium was zonder eenige werking. Met salpeterzuur verkreeg hij hieruit kunstmatige looistof.

PROUST 2) beschrijft eene stof uit turf, als bruine vlokken die bij droogte eene zwarte glimmende korrelige massa leverde. Hij verkreeg uit modder van turf een vetachtig destillaat, en 0.5 proc. kool. Deze uitkomst is zeer afwijkende van de bovenstaande door SPRENGEL verkregen.

BRACONNOT 3) verhitte hout met kalihydraat, en slaat uit deze oplossing door middel van zwavelzuur het door hem genoemde ulmin neder. Hij verkreeg ook eene dergelijke stof uit de holle wortels van eenen zeer ouden boom als

1) t. a. p.

2) J. de Phys. 63, 320.

3) Ann. de chimie 61, 187; 80, 289.

Ann. de chim. u. phys. 12, 189; 31, 40.

SCHWEIGER Journ. 27, 344.

GILBERT annalen 63, 320, 265.

zwart glimmende schubben, behalve deze nog eene bruine vluchtige olie, die gemakkelijk in wijngeest oplosbaar was, eene zamengebakken kool die gelijk tonder brandde, en in het donker, in eene slappe oplossing van salpeterzuur zilverterzuursel, onder reductie van het zilver en zonder gas ontwikkeling oplostte. Was ze uit eene oplossing van potasch door een zuur gepraecipiteerd, dan verbrandde zij moeilijker, doch reduceerde eveneens het zilverterzuursel. Hij dampte met salpeterzuur zijn verkregen stof tot siroopdikte uit, verdunde dit met water; op het filtrum bleef een bruin bitter poeder, door hem als eene verbinding van salpeterzuur met eene onbekende organische stof beschouwd, terwijl hij in het filtraat kunstmatige looistof en zuringzuur meende te ontdekken. Zuringzuur werd ook uit deze stof door PROUST verkregen na behandeling met salpeterzuur van 40° B.

Onder extractstof van den humus verstond DE SAUSSURE 1) eene bruine stof die in water oplosbaar was, en door uittrekken van aan de lucht blootgesteld geweest zijnde aarde werd verkregen. Bleef deze oplossing met de lucht in aanraking dan zette zich meer en meer bruinne vlokken af, die door hem geoxydeerde humus of geoxydeerde extractstof van den humus genaamd werd.

Door herhaald blootstellen aan de lucht en uittrekken met water, bespeurde hij dat de teelaarde in eene koolstofrijke stof veranderde, die bij drooge overhaling meer kool levert, en bij langere inwerking van lucht en water geheel in eenen onoplosbaren toestand overgaat.

Dit verschijnsel verklaart SPRENGEL, als niet ontstaande uit de ontleding des modders, maar door de vorming van nieuwe stof uit de plantaardige overblijfselen in de aarde nog aanwezig, die in verbinding met bases als zoogenaamde

1) J. von Gehlen, t. 4, 684.

extractiefstof zich oplost, welke oplossing aan de lucht blootgesteld onder opslorping van zuurstof en vorming van koolzuur, den geoxydeerden humus vallen laat. Volgens hem is de versch nedergeslagen humus een hydraat dat bij 75° zijn water verliest.

SPRENGEL was de eenige die zich met de ontleding te dier tijde der humusachtige stof van de bouwbare aarde had bezig gehouden. De hoeveelheid koolstof, welke hij verkreeg, bleek dezelfde te zijn als die welke BOULLAY en MALAGUTI 1) gevonden hebben bij de ontleding van de humusstof, verkregen door de werking van een zuur op suiker 2), doch het waterstof gehalte wijkte aanmerkelijk af van dat hetwelk zij vonden. Volgens al deze onderzoekingen beschouwde men alle humusstoffen als identisch en van de algemeene samenstelling = $C^{50} H^{15} O^{15}$.

De kennis aan deze stoffen was er echter nog weinig of niets door uitgebreid; en toch was die kennis, zoo wel wat haar ontstaan in de aarde, als het aandeel dat zij in de plantenvoeding nemen, van het hoogste gewigt.

Toen men gevoelde dat om tot die kennis te geraken, het eene eerste vereischte was, bekend te zijn met de samenstelling van de stoffen waaruit de bouwbare aarde bestaat, begon men in te zien, dat de onderzoekingen van SPRENGEL weinig licht verspreidden over hare samenstelling, en zoo ontstond bij latere onderzoekers de twijfel aan de identiteit van al die stoffen, te meer dewijl die identiteit door geene enkele waarneming was gestaafd geworden, maar alleen op de analoge eigenschappen van deze, op verschillende wijze, verkregen stoffen gegrond was.

Drie scheikundigen waren ongeveer gelijktijdig bezig, in verschillende rigtingen en onafhankelijk van elkander, deze stoffen te onderzoeken.

Toen in 1839 MULDER zich onledig hield met de onder-

1) Ann. de chim. u. de phys., T. XLIII, LIX.

2) Zie verder bij de humine en het acid. humicum.

zoekingen van het acid. humicum en de humine uit den Haarlemmermeer mola 1), herhaalde PELIGOT in dat zelfde jaar de proeven door BRACONNOT vroeger in het werk gesteld, over de inwerking van kalihydraat op houtvezel. en maakte de uitkomst zijner proeven en de samenstelling van dat verkregen ligchaam als $\equiv C^{27} H^{14} O^6$ bekend 2), terwijl ongeveer ter zelfder tijd STEIN 3) zijne onderzoekingen bekend maakte omtrent een bruin en een zwart ligchaam, dat hij verkregen had door de inwerking van zeezoutzuur op suiker. Voor beide stoffen geeft hij de samenstelling op $\equiv C^{24} H^9 O^9$.

De uitkomsten van al die onderzoekingen, de wijze hoe ze werden verkregen, en de samenstellingen door de verschillende onderzoekers daar voor opgegeven zullen in de volgende bladzijden worden medegedeeld. In het algemeen kan hier nog worden gezegd, dat er een groot verschil bestaat tusschen humine- en ulmine-zuren, voortgebracht door de kunst of door verrotting, doordien beiden op dezelfde temperatuur verschillende hoeveelheden water vasthouden.

Bovendien is men niet in staat om door middel van bijtende potasch eene natuurlijk, d. i. eene door verrotting verkregene stof in eene kunstmatige over te voeren; wel ontwikkelt deze de helft van hare ammonia, maar het meerdere water wordt niet afgescheiden. De humus ammoniak van eenen ouden wilgenboom gaf bijv. na behandeling met kalihydraat $2 (C^{10} H^{12} O^{12}) + NH^3 + 7 HO$ terwijl het acid. ulmicum van den langen turf met ammonia verzadigd, 2 at. water meer bevatte dan het zout, uit door kunst bereid acid. ulmicum.

1) Zie Konst en Letterbode, No. 40, 50, jaarg. 1839.

2) Comptes rendus, Julij 1839.

3) Ann. de Pharm., B. 30, 84.

Door de uitgebreide onderzoekingen van MULDER 1) is voor de kennis aan deze stoffen echter een nieuw tijdperk aangebroken, en is over de samenstelling van allen en haar ontstaan zoowel van die verkregen uit de twee hoofdsoorten van turf, uit de suiker, of uit de overblijfsels van plantaardige en dierlijke stoffen in de aarde, een nieuw licht verspreidt.

Hoewel hij derhalve verband en eenheid heeft gebragt in de verschillende uitkomsten, en de produkten heeft zoeken te vergelijken, van die welke door de natuur en door de kunst worden voortgebragt, is echter de kennis van de humusachtige lichamen niet voltooid, » want, » zegt hij 2), » il reste encore plusieurs points à éclaircir, avant que l'histoire des matières humiques puisse être nommée parfaitement achevée. »

Zoo veel is echter zeker, dat bij den tegenwoordigen stand der wetenschap aan deze uitkomsten het meeste vertrouwen moet gehecht worden, en dat door deze onderzoekingen de weg voor latere is aangewezen en afgebakend.

De algemeene eigenschappen van de humusachtige lichamen komen in de hoofdzaak hier op neder.

Het zijn in zuiveren toestand, even als hunne verbindingen, amorphe, niet gekristalliseerde, niet vlugtige, smakelooze stoffen van eene bruine of zwarte kleur, in zuiveren toestand stikstof vrij, en ternair zamengesteld.

Allen zijn zeer moeilijk te droogen en houden het water en de ammonia zoo hardnekkig vast dat dit laatste slechts bij eenen zeer hoogen warmtegraad onder medewerking van bijtende potasch te verdrijven is, doch alsdan dikwerf ten koste van de stof die mede ontleed wordt. Van daar dat men vroeger deze stoffen als stikstofhoudend aanzag, en dat zelfs BERZELIUS de meening uitsprak, dat ze met ammonia

1) Bulletin de Neerlande, 1839 en 1840.

2) t. a. p.

gepaarde verbindingen waren. Allen zijn onoplosbaar in vette en vlugtige oliën, aether, en velen ook in alcohol.

Eenigen zijn indifferent, anderen verhouden zich als zwakke zuren, en hebben het vermogen meer dan eene bases tegelijk te verzadigen en dubbelzouten te vormen, eene eigenschap, die voor de voeding der planten van het hoogste gewigt is, doordien alzoo verschillende onbewerkte stoffen tegelijk den wortelvezels worden aangeboden.

Volgens de uitkomsten van MULDER ontstaan er door inwerking van zuren op suiker vier verschillende lichamen, waarvan er twee oplosbaar, twee onoplosbaar in alkaliën zijn. Deze stoffen, onder verschillende omstandigheden voortgebracht, hebben verschillende eigenschappen en verschillende samenstellingen, twee er van, eene oplosbare en eene onoplosbare, zijn bruin van kleur, twee andere zijn zwart, en MULDER gebruikt voor deze de reeds bestaande namen, te weten: voor de bruine, acid. ulmicum en ulmine; voor de zwarte, acid. humicum en humine.

Behalve deze eigenlijke humusstoffen vormen er zich nog andere lichamen, die men oneigenlijke humusstoffen zou kunnen noemen; het zijn kwelafzetselzuur, kwelzuur; acid. geicum 1), en het door MULDER ontdekte en met den naam van acid. apoglucicum bestempelde zuur, benevens nog eene menigte lichamen die, zoowel wegens hunne samenstelling als wegens hun ontstaan, door velen tot de humusachtige stoffen gebracht worden, zooals acid. azulmicum 2), phlobaphan, aporetin, melan- of spir-huminzuur, acid. melagallicum, kunstmatige looistof, stoffen die allen nog zeer onvolledig bekend zijn.

1) Door eenigen ook tot de eigenlijke humusstoffen gebracht.

2) Dit zuur verkregen als eene koolachtige stof bij de vrijwillige ontleding van cyan-waterstofzuur, heeft BOULLAY (Ann. de Chim. et de Phys. t. 2, p.) ten onrechte tot de humus-achtige stoffen gerekend, daar zijne samenstelling van die der anderen grootelijks afwijkt.

Wij zullen in de volgende bladzijden een beknopt historisch overzicht trachten te geven van al die stoffen, en de eigenschappen, bereidings- of afzonderingswijzen, zamenstellingen, enz. door de voornaamste onderzoekers aan elk toegekend; in de volle overtuiging, dat deze onze eerste lettervrucht zeer onvolledig zal zijn en uit dien hoofde de bijzondere goedgunstigheid van den lezer behoeft.

HUMUSZUUR EN HUMINE.

In het jaar 1828 maakte Dr. DU MENIL in het Jahrbuch der chemie und physik, B. XXIII, eene wijze bekend om zuiver humuszuur daar te stellen, en raadt daartoe aan om het koperzout, verkregen uit eene verzadigde oplossing van dit zuur, door gezwaveld-waterstofgas te ontleden.

Uit deze opgave, die zeer kort en onvolledig is, blijkt niet of de stof die hij hier afzonderde, humuszuur geweest is, noch op welke wijze hij die verzadigde oplossing bereid had; zoodat het zeer waarschijnlijk geheel iets anders was dan het humuszuur, waarvan DÖBEREINER de eerste is geweest die het voor een waar zuur verklaarde, hetwelk in staat was bases te verzadigen 1) waarom hij het uit dien hoofde humuszuur noemde.

De latere meer uitvoerige onderzoekingen omtrent deze stoffen zijn door ZENNECK in het werk gesteld 2).

Hij behandelde 100 gr. van tot poeder gebragten turf met 1 once ammonia caustica en 2 oncen water, laat dit gedurende ecnige dagen trekken, en filtreert; dampst de vloeistof onder bijvoeging van koolzure soda uit, en praecipiteert de oplossing

1) Pneumat. chemie III 55, IV. 99.

2) Erdm. Journ. für techn. u. ökon. chemie, B. I, 270.

met chloorwaterstofzuur. Hij verkreeg alzoo 5,5 gr. humuszuur; hetgeen op het filtrum na afwassing en drooging terug bleef, bedroeg na herhaalde behandeling met ammonia 8,7 gr., zoodat hij uit deze hoeveelheid turf 13 deelen humuszuur, en andere stoffen, die hij niet weet waartoe ze behoorden, afzonderde.

Dat de hoeveelheid humuszuur die hij verkreeg zoo gering was in vergelijking met anderen, die zelfs van 20 tot 50 proc. uit den turf hadden afgezonderd, moet niet bevreemden, zegt hij, als men bedenkt volgens welke methode zij gewerkt hebben, waardoor zij geen zuiver humuszuur, maar de zouten, benevens kiezelzuur in den nederslag bekwamen.

De door hem gevonden kleine zwarte cilinders in vergaan hout, veronderstelt hij dat ophoopingten zijn van vergaan hout met humuszuur tot cilinders zamengevoegd. Water lostte van dezen weinig op, terwijl de ronde vorm bewaard bleef; met bijtende kali behandeld, lostte er veel minder op dan van zuiver humuszuur te verwachten was. Hij besluit hieruit, dat deze stof zich in eenen overgangstoestand van hout tot humus bevond, en de humusvorming zich nog slechts over een klein gedeelte had uitgestrekt.

Zoo stond de kennis van deze gewigtige stoffen voor ongeveer het vierde eener eeuw; men verwarde verschillende stoffen onder dezelfde of onder verschillende namen, waarvan wij de meesten om hunne onbestemdheid en onduidelijkheid achterwege hebben gelaten.

Volgens BERZELIUS verkrijgt men bij de bereiding van suikerzuur uit zetmeel of suiker, ook acid. humicum, waardoor de vloeistof zich bruin kleurt, terwijl ten laatste al het suikerzuur in acid. humicum overgaat, hetgeen de bereiding van dit zuur eenen grooten hinderpaal in den weg legt. Zie verder bij het acid. glucicum.

Wordt aarde na uittrekking door water, met chloorwaterstofzuur

overgoten, dan lost dit zuur kalk, magnesia en andere zouten in de aarde aanwezig op. Uit het onopgeloste trekt alcali zeer veel acid. humicum uit, hetwelk te voren aan die bases gebonden was.

Wordt deze zoutzure oplossing met een alkali verzadigd en door een zuur nedergeslagen, en wel door een overmaat van zuur, opdat de nederslag vrij van bases zijn zoude, dan verkrijgt men eenen nederslag, die zuur reageert en bruin van kleur is.

Zoolang de doorgcloopene vloeistof vrij zuur bevat, is zij kleurloos, maar zoodra het zuur is verwijderd, dan begint zij zich te kleuren en neemt van het praecipitaat tot $\frac{2}{3}$ proc. van zijn gewigt op.

BERZELIUS vermoedde, dat het nu in waterhoudend acid. humicum veranderd was.

Vele scheikundigen hebben getracht aan te toonen, dat de zure eigenschappen van het acid. humicum afkomstig waren van het zuur waarmede gepraecipiteerd was, en zagen het aan, als verbonden met dit zuur; zelfs STEIN deelde deze meening nog en noemde eenige zuren uit suiker door zwavelzuur verkregen, gepaarde verbindingen. Het zal uit de latere onderzoekingen van MULDER blijken, dat dit niet het geval is 1); terwijl ook BERZELIUS dit ontkent, als hebbende nimmer na verbranding een spoor van chlore kunnen ontdekken, wanneer hij met zeezoutzuur gepraecipiteerd had.

Volgens laatstgenoemden verliest het acid. humicum door droogen zijne oplosbaarheid in water. De oplossing praecipiteert noch de oplossing van lijm, noch die van zeep of eiwit; maar wel doet zij dit volgens BRACONNOT eene gemengde oplossing van lijm en galnotenzuur. Het is onvolkomen in

1) Zie verder acid. glucicum.

alkohol oplosbaar. Deze oplossing kleurt lakmoespapier rood, hetgeen volgens BERZELIUS het onopgeloste niet doet, niet-tegenstaande het in alkaliën oplosbaar is, waarvan hij de oorzaak aan isomerie toeschrijft welke ontstaan zou zijn door den toestand van hydraat, die door den alkohol gewijzigd of veranderd is geworden. Salpeterzuur lost het op, onder ontleding in tweede stikstofverzuursel en in koolzuur, terwijl na uitdamping der oplossing en vermenging met water eene eigenaardige, poedervormige, bittere stof nederslaat 1), en de oplossing kunstmatige looistof en zuringzuur bevat. Tegenover de bijtende alkaliën gedraagt het zich als plantenlijm, planteneiwit, indigo-bruin, zoethoutsuiker, ekstraktafzetsel en andere niet zure plantenstoffen, namelijk dat ze volkomen verzadigd worden, en de alkalische reactie geheel verdwijnt. Het acidum humicum wordt niet altoos door koolzure alkaliën opgelost, maar indien dit geschiedt, dan wordt het volgens BERZELIUS in een humas alkalinus en in een bicarbonas veranderd, welk laatste door koken ontleed en koolzuur uitgedreven wordt. Met alkalische aarden geeft het hoogst moeilijk oplosbare verbindingen. De proeven van SPRENGEL daarover genomen toonden, dat: 1 deel barytzout in 5200 deelen, 1 d. kalkzout in 2000, 1 d. magnesia-zout in 160 deelen koud water oplosbaar waren, terwijl het aluinaardezout, wanneer het vochtig is, daartoe 3200 deelen vereischt, doch door bijtende en koolstofzure alkaliën, zelfs door ammonia in grooter hoeveelheid in water oplosbaar wordt.

Na volkomene uitdrooging zijn deze zouten nog moeilijker op te lossen. Aan de lucht blootgesteld, wordt de bases gedeeltelijk door opneming van koolzuur in een carbonas veranderd, terwijl een ander gedeelte van de bases met het zuur als een zuur zout met den carbonas terugblijft. Een zeer gewichtig punt voor

1) Welligt ten gevolge van ingemengd Pikrinzuur.

den landbouw en voor de physiologie der planten is de onoplosbaarheid dezer zouten, en het oplosbaar worden door opneming van ammonia. Hierdoor toch worden zij in den grond bij regen teruggehouden, terwijl er zich langzamerhand een oplosbaar zout vormt, dat als voedsel der planten wordt aangeboden en als zoodanig door de wortelvezels kan worden geassimileerd.

Volgens SPRENGEL 1) worden de kalk en magnesia zouten van het humuszuur door bijtende en koolzure alkaliën, en carbonas ammoniae opgelost. Met zouten van het eerste mangaanverzuursel geeft de humas ammoniae een in 1450 deelen koud water oplosbaar dubbel zout, dat wel in ammonia doch niet in potasch of soda oplosbaar is. Zouten van het eerste ijzerverzuursel worden niet door het humuszuur nedergeslagen, die van het tweede ijzerverzuursel geven eenen nederslag, die in 2300 deelen water, en zeer gemakkelijk in bijtende en koolzure alkaliën oplosbaar is.

Volgens SPRENGEL reageert de waterachtige oplossing van humas deutoxydi ferri niet eerder op ijzer, met cyanuretum pot. et ferri, met gezwaveld waterstofgas, met looizuur, of galnotenzuur, dan nadat men een zuur heeft toegevoegd. Men zou daaruit volgens hem het besluit kunnen trekken, dat het tweede ijzerverzuursel in deze verbinding het meer electro-neg. element zij; hetgeen echter de werking van het gezwaveld waterstofgas niet zou kunnen verhinderen.

De nederslag door loodverzuursel in humas pot. voortgebracht is in bijtende potasch oplosbaar, uit welke oplossing SPRENGEL noch door hydrog. sulphurat, noch door een sulphohydras het lood heeft kunnen nederslaan. Niettegenstaande de moeilijkheid om dit zuur, dat uit akkeraarde was ver-

1) KASTNER'S Archiv B. VII, S. 163.

kregen, in volkomen zuiverheid daar te stellen, zoo als voor analytische proeven vereischt wordt, toonen echter de getallen door SPRENGEL verkregen aan, dat het dezelfde stof was die door BOULLAY en later door MALAGUTI, bij inwerking van zuren uit suiker, verkregen was.

	SPRENGEL	MALAGUTI	at.
Koolstof	58,0	57,48	30
Waterstof	2,1	4,76	15
Zuurstof	39,9	37,76	15

Het verschil in waterstofgehalte moet verklaard worden, door dien het middel tot ontleding dat SPRENGEL aanwende, minder gepast zij geweest; daar hij echter niet vermeldt op welke wijze hij gewerkt heeft, is het onmogelijk hierover meer te zeggen. Daar de proeven van latere onderzoekers het bestaan van kwelafzetselzuur in turf hebben aangewezen, is het waarschijnlijk dat SPRENGEL een mengsel van humuszuur en kwelafzetselzuur ontleed heeft. MALAGUTI vond de verzadigingsvatbaarheid van dit zuur tusschen 2,41 en 2,46. SPRENGEL vond, dat dit zuur verschillende verzadigingsstrappen heeft, van welke bij het barytzout het maximum 4,88, en bij het potaschzout 1,20 als het minimum verkregen werd. Als dit laatste een bihumas potassae en het eerste een basischzout is geweest, dan stemt dit onderzoek van SPRENGEL met dat van MALAGUTI overeen, dewijl dan in het onzijdige zout de verzadigingscapaciteit tusschen 2,40 en 2,44 valt. De latere onderzoekingen van MULDER hebben echter het bestaan van verschillende soorten van humuszuren buiten twijfel gesteld, en hieruit is welligt het verschil van verzadigingsvermogen door SPRENGEL gevonden, te verklaren.

WACKENRODER geloof op grond van dit verschil, dat de pechturf uit de veenen van Noord-Duitschland, in de omstreken van Hanover, een eigen humuszuur bevat, hetwelk hij door uittrekken met eene zwakke alkalische oplossing en prae-

cipiteren door een zuur volgens zijne meening onvermengd en zuiver verkregen heeft. Dit zuur door hem turfhumuszuur genoemd, beschrijft hij in zijn *Charakteristik der organischen Säuren*, als typus van de soort humuszuren. Volgens hem is het eene amorphe massa, doch merkwaardig door de neiging, om volgens bepaalde kromme lijnen eigenaardige vormen aan te nemen.

Laat men volgens hem een druppel van eene warme waterachtige oplossing van humuszuur-hydraat op eene glazen plaat langzaam verdampen, dan blijft er eene bruine, doorzigtige, gomachtige massa, die, of gelijkvormig, of wanneer de verdamping een weinig bevorderd is, uit eene amorphe massa bestaat met concentrische lagen, die cirkelvormig op elkander liggen, en onder het microscoop onregelmatige barsten vertoonen. Heeft de verdamping echter snel plaats gehad, bijv. op eene verwarmde ijzeren plaat of in eenen heten oven, dan vertoonen zich op de ronde vlek van het humuszuur nog concentrische stralen of vertakkingen. Deze vorming is altoos constant en meer of min volkomen, naar mate van de sterkte der oplossing of den graad van hitte, die is aangewend. Aan den omtrek der vlek vertoont zich de dikste laag van humuszuur. Zij volgen elkander naar het centrum in zwakkere doch meer en meer volkomene, cirkelronde lagen van humuszuur op, zoodat de binnenste eene geheel ledige plaats openlaat. De vertakkingen gaan van dezen binnensten ring tot aan den omtrek. Ze schijnen onder het microscoop dichotomisch en regelmatig vertakt; de vertakking wordt daargesteld door volkomen regelmatige, elliptysche, dwarsche scheuren.

Van dit in water oplosbaar, en daarom door hem *b* humuszuur genoemd, vertoont de alcoholische oplossing geen minder merkwaardig verschijnsel. Bij de vrijwillige verdamping op eene glasplaat, blijft er eene meer of minder cirkel-

vormige vlek, waarvan het inwendige donkerder dan de omtrek is. Het humuszuur heeft zich hier opgehoopt, zonder concentrische lagen te vormen. Bij vergrooting ziet men in den midden twee scheuren, die elkander kruisen.

WACKENRODER noemt dezen toestand der amorphe lichamen *idiotypisch-amorph*, waartoe hij het humuszuur en de eikenlooi-stof brengt, in tegenstelling van *syntypisch-amorph* waartoe hij alle niet kristalliseerbare lichamen rekent, die even als de gom en de kleefstof bij verdampen hunner oplossingen op eene glasplaat, in een gelijkvormigen, zonder eenen eigenaardig kenmerkenden toestand terug blijven. Daarna maakten BOULLAY en MALAGUTI hunne proeven bekend, die echter meer betrekking hadden op het ulminezuur en de ulmine en ter hunner plaats zullen worden medegedeeld.

Al die stoffen van eene bruine of zwarte kleur, dan eens bestempeld met den naam van ulmine of ulminezuur, dan eens met dien van humine of huminezuur, werden gevonden in oude boomen, vergaan hout, in turf, in bouwbare aarde, in roet en in eene menigte andere lichamen, door velen aangezien als lichamen die identisch waren en de algemeene samenstelling $C^{30}H^{15}O^{15}$ hadden. Men begon echter later met regt te twijfelen aan de identiteit van stoffen onder zulke verschillende omstandigheden, en uit zulke verschillende lichamen verkregen, en de onderzoekingen van PELIGOT, BRACONNOT, STEIN en vooral die van MULDER, deden een nieuw licht over de kennis van deze stoffen opgaan.

De onderzoekingen van HERMANN, hoe uitvoerig ook, hebben meer verwarring dan wel duidelijkheid aangebragt, daar hij niet minder dan 15 verschillende humusachtige stoffen meent gevonden te hebben; wij zullen de uitkomsten van hem, zoowel als van bovengenoemde scheikundigen ieder afzonderlijk mededeelen.

STEIN 1) verkreeg wanneer hij rietsuiker met zeer verdund zoutzuur bij eene temperatuur beneden de kookhitte behandelde, eenen bruinen nederslag, die zich zóó langzaam vormde, dat de hoeveelheid na verloop van eenige uren nog zeer weinig bedroeg. Zondert men den bruinen nederslag van de roode vloeistof af en verhit men deze tot kokens, dan vormt er zich eenen zwarten nederslag die, na drooging eene blaauw zwarte kleur bezit, met ingemengde glimmende blaadjes.

Deze stof is in kokend water weinig oplosbaar, doch vond hij, even als later MULDER, dat zij in zuur water oplosbaar was, want het eerste zure waschwasser was het meest gekleurd. Volgens STEIN is deze stof in bijtende kali zeer weinig, in ammonia daarentegen meer, doch niet geheel oplosbaar. Door verbranding met chroomzuur-loodverzuursel bij 140° gedroogd verkreeg STEIN het onderstaande:

Voor No. 1 tot 3 was gebruikt de zwarte stof zonder afzondering van de eerst zich vormende bruine. No. 4 was eene stof verkregen door koken van de vloeistof, die van de bruine stof was afgefiltreerd. Op 100 deelen berekend, geeft STEIN de volgende getallen:

	I	II	III	IV
Koolstof	64,150	64,461	64,711	64,745
Waterstof	4,590	4,736	4,722	4,790
Zuurstof	31,260	30,803	30,592	30,465

en berekend daaruit de formule $C^{24}H^9O^9$ en besluit dat door de vereenigde werking van zuren en warmte uit de watervrije suiker, zuurstof en waterstof in verhouding om water te vormen worden afgescheiden, zoodat een dubbel atoom suiker, de helft van de zuurstof en waterstof verliest; uitgezonderd een weinig minder koolstof schijnt het bruine en zwarte ligchaam, gelijk te zijn zamengesteld.

1) Ann. der Pharmacie, B. 30, S. 84.

Deze uitkomst verschilt met die van MULDER, wanneer de stof op 165° gedroogd was, door 1 at. water en door 3 at. bij drooging op 195° eene temperatuur waarop zij anhydrisch is. Het verschil in koolstofgestalte tusschen de uitkomsten van MULDER en STEIN, ligt welligt in de moeilijkheid van drooging. Het waterstofgehalte is bij beiden in overeenstemming.

Met den naam van humuszuur kenmerkt HERMANN 1) de in water moeilijk oplosbare, in koolzure alkaliën gemakkelijk, in azijnzure soda onoplosbare stoffen, die door mineraalzuren en het azijnzuur als eene bruine amorphe zwak zure zelfstandigheid wordt nedergeslagen.

Deze kenmerken door HERMANN opgegeven verschillen in zooverre van anderen, dat het ook door azijnzuur wordt nedergeslagen, wat door velen ontkend wordt. De elementaire constitutie is volgens hem: dat in de humuszuren het aantal koolstof atomen aan dat van de waterstof gelijk is. Bevatten zij geen stikstof, dan is het aantal der zuurstof atomen gelijk aan de helft van de waterstof atomen; bevatten zij daarentegen stikstof, dan is de som van de atomen zuurstof en stikstof gelijk aan de helft der waterstof atomen.

Hij bedoelt hier vol. at. die van de stikstof en waterstof, het dubbel zijn van de in de formules opgegevene. HERMANN is echter niet naauwkeurig in zijne opgaven. Wij vinden bijv. door hem opgegeven, dat MALAGUTI voor humuszuur uit suiker bereidt, gevonden zou hebben

Koolstof 57,48

Waterstof 4,76

Zuurstof 30,78

Stikstof 6,98

Wij hebben echter te vergeefs naar eene analyse van

1) J. v. Erd. B. XXII en vervolg.

MALAGUTI gezocht, waarin deze 6,98 stikstof zou gevonden hebben, in al zijne onderzoekingen is er niet eene die van stikstof gewag maakt 1). Verder geeft HERMANN op, dat door MALAGUTI de verzadigings capaciteit van dit zuur gevonden zoude zijn gelijk $\frac{1}{12}$ van de hoeveelheid zuurstof doch deze opgave is weder onnaauwkeurig, daar MALAGUTI dit als $\frac{1}{15}$ opgeeft, terwijl bovendien in al de opgaven van MALAGUTI niet van humuszuur maar van ulminzuur sprake is. Hij citeert de uitkomsten van MALAGUTI omdat ze alle vertrouwen verdienen, en met de zijnen zoo juist overeenkomen (1) HERMANN besluit hier uit dat het humuszuur, dat zich onder de inwerking van dampkringslucht vormt, stikstofgas absorbeert. Hij is echter niet de eenige die dit beweert; SOUBEIRAN en DE SAUSSURE, vermoedden dit ook reeds vóór hem. Lost men humuszuur en vooral dat hetwelk uit hout verkregen is, in overvloedige, bijtende kali op, dan verkrijgt men volgens hem eene vloeistof, die zoo ras zuurstof uit de dampkring opneemt, dat zij voor eudiometrische proeven kan gebruikt worden en het humuszuur vervalt in eene soort van kwelzuur, ammonia, water, koolzuur en nog een derde zuur, hetgeen nog onbekend is.

HERMANN bepaalde het aeq. van het hout-humuszuur uit het praecipitaat dat hij verkreeg, door zwavelzuur koperverzuursel in eene oplossing van humuszure kali.

Humuszuur 94,895

Koperverzuursel 5,105

100,000

Het atoomgewicht bedraagt hiervan 9214,3 en het verzadigingsvermogen 1,08 of $\frac{1}{23}$ van de zuurstof.

1) Zie bij de ulmine.

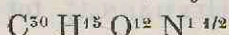
De elementair-analyse gaf:

	gevonden	berekend
Koolstof	58,33	58,10
Watrstof	5,22	4,47
Zuurstof	29,98	30,42
Stikstof	6,47	6,74
	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00

Waaruit hij de formule afleidt:



Deze is in overeenstemming met die welke hij voor het suiker-humuszuur gevonden heeft, zij was:



Weshalve zijn hout humuszuur niets anders kan geweest zijn, dan het suiker-humuszuur. Wel vond hij het atoom gewigt van het humuszuur uit suiker bereid = 3944,7 en dat van het uit hout bereide = 9214,3. Doch dit onderscheid is naar ons inzien niet voldoende om deze stoffen als twee verschillende zuren aan te nemen, en zou indien zijne proeve nauwkeurig waren, welligt voor eenen polymeren toestand kunnen gelden; wij mogen echter aan die nauwkeurigheid eenigzins twijfelen omdat het humuszuur slechts op 100° gedroogd, nog niet van al het water beroofd is, waarvan het beroofd kan worden. Voor het door hem genoemde meta-hout-humuszuur verkreeg hij dezelfde samenstelling.

	gevonden	berekend
Koolstof	58,03	58,10
Waterstof	5,00	4,74
Zuurstof	30,20	30,42
Stikstof	6,77	6,74
	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00

Het verschil waarop hij de onderscheiding van dit zuur met de anderen grond, is dat het koperzout in plaats van

5,105 proc. zooals het hout-humuszuur, 7,04 proc. koperverzuursel bevatte. Voor het verzadigingsvermogen van dit zuur geeft hij op 1,5 of 1,20 van de hoeveelheid zuurstof. Het atoom gewigt berekend uit de elementair analyse vond hij = 6574, dat uit de ontleding van het koperzout = 7069.

Onder den naam van humus-extrakt verstond men die zelfstandigheid, die water uit bouwbare aarde, uit turf en dergelijke stoffen uittrok; van welke stof niets meer dan den naam bekend was, want men wist niet of het uit humuszure of kwelzure-zouten, of uit eene eigenlijke ekstraktstof bestond. Bij de onderzoekingen van den tschornasem eene turfsoort uit Rusland, kwam HERMANN 1) tot het besluit dat de tschornasem eene organische stof moest bevatten die in water en alkaliën oplosbaar, echter noch door azijnzuur, noch door azijn-koperverzuursel, uit de zuren of door soda veronzijdigde oplossing kon afgescheiden worden. Het is deze stof die hij humus-extrakt noemt. Daar deze turfsoort een mengsel was van velerlei stoffen, waardoor het moeilijk was dit humus-extrakt af te zonderen, zocht hij naar een ander ligchaam dat het humus-extrakt in eenvoudiger verbinding bevatte. Hij vond dit in verrot hout, dat volgens hem alleen bestond uit nitrolin, (nitrolin is ook een stof door HERMANN verkregen) uit onder hout-humuszuur en humus-extrakt zonder bijmenging van kwel- of kwelafzetselzuren. Hij bereidde het op de navolgende wijze: verrot hout tot grof poeder gebragt werd met eene oplossing van koolzure soda gekookt, gefiltreerd, met verdund salpeterzuur verzadigd, en de vloeistof van het afgescheiden hout-humuszuur afgezonderd. Deze bruine vloeistof geeft nu na toevoeging van salpeterzuur, en na oververzadiging met ammonia, een

1) Journ. Erdm. B. XXIII S. 375.

volumineusen nederslag als eene verbinding van humusextrakt met loodverzuursel? Deze nederslag werd uitgewasschen en nog vochtig met verdund zwavelzuur aangeroerd, waarbij het humusextrakt loodverzuursel in overmaat moet blijven. Hieruit werd door alkohol het humusextrakt getrokken, waardoor hij eene bruine tinctuur verkreeg, die in een waterbad uitgedampt, het humusextrakt als een kastanje bruin glanzend en doorzigtig vernis achter liet. Het op deze wijze bereidde humusextrakt had een bitteren zamentrekkenden smaak, het midden houdende tusschen de gewone extrakten en de looistof.

Alkohol van 80 proc. lost het ligt op, aether evenzoo. Eene waterachtige oplossing van humusextrakt kan volgens HERMANN met zeer veel aether vermengd worden, zonder dat deze zich afscheidt.

De waterachtige oplossing is gewoonlijk troebel, ten gevolge van een extraktafzetsel dat HERMANN voor eene soort van humuszuur aanziet, waarvan de samenstelling hem onbekend was; derhalve weder een nieuw humuszuur, dat zich gedurig bij het indampen scheen te vormen. Bijvoeging van verschillende zouten en zuren scheidt het humusextrakt uit zijne oplossing in water, als eene bruine vetachtige zelfstandigheid die bij den eersten aanblik veel overeenkomst met eenige harsen had. De verdunde oplossingen werden noch door zuren noch door zouten nedergeslagen. Met de alkalische aarden zoo als met bijtende kalk of baryt verbindt zich het humusextrakt tot mocijelijk oplosbare bruine verbindingen, die veel overeenkomst met de zouten van het humuszuur hebben. Kookt men tot poeder gebragt verrot hout of tuinaarde met bijtende kali, dan verkrijgt men volgens hem eene bruine oplossing die voor het grootste gedeelte uit eene verbinding van humusextrakt met kali bestaat. Bij het indampen dezer oplossing scheidt zich deze verbinding als hout-humuszure

kali in vliesjes uit de oplossing, die zich bij verdere uitdamping op den bodem van het vat als een bruin poeder afzetten.

Het humusextrakt verhindert even als vele organische zuren de praecipitering van het ijzer en andere metaalverzuursels door ammonia. Het wordt door onzijdige metaalzouten uit onzijdige oplossingen niet nedergeslagen, door basische loodzouten daarentegen wordt het, even als door zwavelzuur-koperverzuursel, nedergeslagen indien men bij de vloeistof gelijktijdig ammonia voegt; daarentegen niet door azijnzuur-koperverzuursel, ook zelfs dan niet, wanneer de vloeistof ammonia in overvloed bevat. Hierdoor, meent HERMANN, onderscheidt zich dit humus-extrakt voornamelijk van het kwelzuur, waarmede het overigens groote overeenkomst heeft. Aan de drooge destillatie onderworpen, smelt het, geeft water af, zwelt op en stoot witte dampen uit, die zich in den ontvanger tot brandige produkten verdigten die humusextrakt bevatten, terwijl in de kolf eene zwammige kool terug blijft. Omdat zich een gedeelte bij de drooge destillatie vervluchtigde brengt HERMANN het humusextrakt tot de half vluchtige stoffen.

Dat het niet onmogelijk is dat de humusachtige lichamen bij onvolkomen verbranding vluchtig zijn, bewijst het voorkomen er van in het roet, in de hout-teer, en den houtazijn, waarin zij door BRACONNOT en BERZELIUS zijn aangewezen, en die door HERMANN als humusextrakt beschouwd worden, omdat de beschrijving door BERZELIUS van eene door hem in de houtteer en houtazijn gevondene extraktstof gegeven, volkomen op het door hem gevonden humusextrakt van toepassing is.

HERMANN heeft de zamenstelling van zijn humusextrakt, en de verbindingen met lood en koperverzuursel nader onderzocht. Het loodzout verkreeg hij door nederslaan van eene oplossing van zuiver humusextrakt (!) met basisch azijnzuur-loodverzuursel. Dit praecipitaat was in vochtigen toestand

weinig gekleurd, doch werd bij het droogen donker amberbruin. De bij 100° gedroogde verbinding gaf na verbranding, in 100 deelen:

Humusextrakt 60

Loodverzuurel 40

Neemt men met HERMANN aan, dat deze verbinding uit 2 at. loodverzuursel en 1 at. humusextrakt bestaat, dan is het atoom gewigt = 4183,40. De verbinding met koperverzuursel werd door HERMANN daargesteld, door eene oplossing van humusextrakt met zwavelzuur-koperverzuursel en ammonia neder te slaan; deze nederslag werd tot afzondering van nog bijgemengd basisch zwavelzuur-koperverzuursel nogmaals in slap zeezoutzuur opgelost en op nieuw nedergeslagen, waarbij inachtgenomen werd om de eerst nedervallende hoeveelheden van de verbinding op te zamelen en voor de analyse te bezigen. Het humusextrakt-koperverzuursel is in versch gepraecipiteerden toestand een opgezwollen graauw groen bezinksel. Bij droogen krimpt het zeer in en wordt donkerder.

Bij 100° gedroogd bevat het volgens HERMANN nog water; de analyse gaf hem op 100 deelen:

Humusextrakt 49,23

Koperverzuursel 35,00

Water 15,77

100,00

Deze samenstelling komt overeen met eene verbinding uit 1 at. humusextrakt, 6 at. koperverzuursel en 12 at. water. Zulk eene verbinding zal bestaan uit:

1 at. Humusextrakt	= 4221,4	49,39	49,23
6 » Koperverzuursel	= 2974,2	34,80	35,00
12 » Water	= 1350,0	15,81	15,77

1 at. Humusextrakt-koperzuursel = 8545,6 100,00 100,00
tot ontleding werd de bij 100° gedroogde loodverbinding

gebezigd. Deze samenstelling komt overeen met de volgende uitdrukking $C^{32} H^{16} O^{13} N$.

		berekend	gevonden
Koolstof =	224,8	57,91	57,76
Waterstof =	199,6	4,72	4,56
Zuurstof =	1400,0	33,18	33,18
Stikstof =	177,0	4,19	4,50

1 at. Humusextrakt = 4221,4 100,00 100,00
 zijn humusextrakt is alzoo volgens dezelfde typus zamengesteld als zijn humuszuur.

Zagen wij wat HERMANN onder den naam van humusextrakt verstaat; andere scheikundigen verstaan onder dezen naam of *extrait du terreau*, dat gedeelte wat zich door behandeling met water en ammonia uit bouwbare aarde oplost, en uit deze oplossing door een zuur kan worden nedergeslagen. Onder deze behoort SOUBEIRAN 1) die het humusextrakt op deze wijze verkregen, als eene verbinding van humus met het tot praecipiteering gebezigde zuur beschouwdt, waarvan de samenstelling zich met geene absolute naauwkeurigheid laat bepalen, want wanneer men de ammoniakalische oplossing door een zuur nederslaat, dan veronderstelt hij dat die nederslag verontreinigd kan zijn door stoffen die met de humus in de aarde voorkomen, en even als dezen de eigenschap bezitten om door alkaliën opgelost en door zuren nedergeslagen te worden. Deze aanmerking van SOUBEIRAN zoude eenigermate juist zijn voor zooverre het humus uit aarde betreft, zij vervalt echter bij humus uit suiker of dergelijke zuivere org. zelfstandigheden bereid. Wij zullen verder zien, bij de uitkomsten door MULDER verkregen dat dit humusextrakt niets anders is dan een mengsel, waarvan

1) J. v. Erdm. B. I, fol. 294.

het humus en ulminzuur een hoofdbestanddeel uitmaken. SOUBEIRAN neemt verder aan dat de humus uit aarde verkregen, eene veranderlijke samenstelling bezit en de koolstof er des te meer de overhand in heeft, hoe langer hij aan de inwerking der lucht is blootgesteld geweest, doordien een gedeelte van de waterstof is geoxydeerd geworden. Hij vond echter nimmer meer dan van 52 tot 57 proc. koolstof. Om zich te overtuigen, dat werkelijk de verhouding der koolstof onder voortgezette inwerking van lucht en alkaliën toenam, loste hij humus die 53 proc. koolstof bevatte in eene verdunde oplossing van koolzure soda op, en liet deze gedurende 40 uren aan de lucht koken, na welks tijdsverloop de humus door hem op nieuw werd nedergeslagen.

Hij bevond toen dat zij 57 proc. koolstof bevatte, waardoor hij tot het besluit komt dat de in alkaliën oplosbare humus eene veranderlijke samenstelling bezit, en het uit dien hoofde onnoodig acht de gevonden getallen van de, zooals hij ze noemt, verschillende humus variëteiten op te geven. Van eene echter geeft hij het koolstof gehalte op, dat 56,4 proc. bedroeg; deze was verkregen door praecipitering eener zwakke bijtende soda oplossing. De hoeveelheid stikstof die hij vond wisselde tusschen 2 en 2,5 proc. Wij zullen verder zien dat de stikstof geen bestanddeel van den humus of het humuszuur uitmaakt, en hare aanwezigheid tot de verontreinigingen behoort gerekend te worden. De stof die hij uit oud hout, afkomstig van eenen eikenboom uit het bosch van Fontainebleau, verkreeg was van eene geelbruine kleur, reuk- en smakeloos, kleurde het water niet, doch gaf met ammonia eene zeer donker gekleurde oplossing.

Het hout, eerst met een zuur, daarna met ammonia uitgetrokken, kleurde zich op nieuw, hetgeen zich onder medewerking van lucht en alkaliën gedurig herhaalde. Uit dien hoofde vermoedde hij dat dit hout uit een mengsel

bestond van zuiveren humus, humuszuren kalk, en eene nog onveranderde stof die door den invloed van lucht en alkaliën in staat is in humus over te gaan. Uit de slappe ammoniakalische oplossing van het hout, sloeg hij door zeezoutzuur den door hem genoemden humus neder, die door afwasschen met water, kokenden alkohol en aether verder gezuiverd werd. Zij liet na verbranding 7,16 proc. asch terug, en gaf, ontleed volgens de methode van WILL en VARRENTRAP, 2,5 proc. stikstof. Door de ontleding met koperverzuursel en chloorzure kali aan het einde der buis, verkreeg hij na aftrekking der asch:

	op 100 deelen, gevonden	berekend
Koolstof	55,3	55,0
Waterstof	4,8	4,3
Zuurstof	37,4	38,2
Stikstof	2,5	2,5
	<hr/> 100,0	<hr/> 100,0

Laat men hierin de stikstof buiten rekening, dan komt deze uitkomst met de volgende verhouding overeen:



In dezen humus, die alzoo vele jaren aan de inwerking der lucht was blootgesteld geweest, bedroeg de hoeveelheid koolstof 55 proc., zoodat hij hier uit besluit, dat deze het maximum is dat in den humus zonder aanwending van hitte of alkaliën voorkomt. Bij deze opgaven laat hij in het midden in welken vorm de stikstof er in aanwezig was, en merkt alleen aan dat haar gehalte grooter is in het vermolmde, dan in het levende hout, zoodat hij, grootendeels op gezag van DE SAUSSURE vermoedt, dat tijdens de vermolming de stikstof uit den dampkring is gecondenseerd geworden. Hij verwerpt als onwaarschijnlijk het gevoelen van LIEBIG, dat bij voortgezette ontleding van den humus deze in modder zoude veranderen, die van den humus en andere ontledingsprodukten door een grooter

gehalte aan koolstof zou onderscheiden zijn, waarom hij de modder als een hypothetisch ligchaam beschouwt. SOUBEIRAN komt door zijn onderzoek over den humus en zijnen invloed op de voeding der planten tot de volgende resultaten 1): tuinaarde in aanraking met ammonia buiten toetreding der lucht geeft eene licht geel gekleurde vloeistof. Had de lucht toegang dan verkreeg hij vooral bij aanwending van warmte eene donkere oplossing, waarin zuren eenen nederslag gaven. Een groot gedeelte van dit humuszuur, door hem humus genaamd, is aan kalk gebonden. Behandelt men aarde vooraf met zeezoutzuur om de zouten te verwijderen, dan verkrijgt men, ook zelfs zonder toetreding der dampkringslucht eene donkere oplossing, waarin zuren eenen donkeren nederslag veroorzaken. Bezigt men in plaats van bijtende amm., koolzure amm. dan verkrijgt men terstond, ook zonder afzondering van den kalk, eene donker gekleurde oplossing. Deze proef verklaart de werking der koolzure amm. in den mest, te weten, om het aan kalk gebonden humuszuur vrij te maken. Aarde die met zeezoutzuur, met ammonia, en met water was uitgetrokken, verkreeg na verloop van eenigen tijd aan de lucht te zijn blootgesteld geweest, op nieuw de eigenschap om met ammonia gekleurde oplossingen te geven. Men heeft wel eens de identiteit in twijfel getrokken, van humus verkregen door de inwerking van alkaliën op plantaardige stoffen, en tusschen die verkregen uit bouwbare aarde, met andere woorden tusschen de kunstmatige en de natuurlijke, doch naar ons inzien zonder eenigen grond, daar beiden oxydatie produkten van de organische stoffen zijn.

De extraktiefstoffen die in de planten als kleurlooze ligchamen in water opgelost voorkomen, kleuren zich door uitdampen

1) J. v. Erdm. 1850.

L'Institut. No. 851.

aan de lucht geel of bruin, waarbij het schijnt dat, volgens het algemeen gevoelen, de zuurstof der lucht eene belangrijke rol speelt, dat zij wordt opgenomen en koolzuur uitgescheiden. Dikwerf verliezen zij bij het uitdampen hunne oplosbaarheid. Hetgeen alsdan in water onoplosbaar is, wordt ekstraktafzetsel (apothema) of volgens eenigen, geoxydeerde extractstof genoemd. Het moet echter als niets anders dan eene humusstof beschouwd worden, en wel waarschijnlijk als ulmin. De latere onderzoekingen zullen ook over deze afdeeling van de veranderingen der organische stoffen nog veel licht moeten verspreiden, zal het vele duistere dat hier nog heerscht, ophelderen.

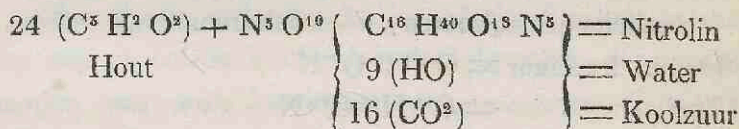
Hetgeen het hoofdbestanddeel van rottend hout uitmaakt wordt door HERMANN met den naam van nitrolin bestempeld 1), afgeleid van *nitrogenium* en *lignum*. Het is eene stof onoplosbaar in alkaliën en waarschijnlijk niets anders dan onzuivere humine. Hij geeft de bereiding op als volgt: wanneer men geheel verrot of vergaan hout in eenen mortier fijn wrijft, dit poeder in eenen linnenzak onder water uitkneedt, dan scheidt men het nitrolin van het nog niet vergane hout af. Het poeder dat zich in het water afzet, wordt met eene oplossing van koolzure natron uitgekookt, waarbij het nitrolin onopgelost terug blijft. Hij beschrijft dit nitrolin als een bruin smakeloos, in water, zuren, en alkaliën onoplosbaar poeder, dat nog duidelijk de structuur van het hout aantoonde! Gedroogd krimpt het weder te zamen, wordt hoornachtig en kleeft zeer vast aan het papier van het filtrum, laat zich dan moeilijk tot poeder brengen en wordt door wrijven glanzend. Ten opzichte van zijne samenstelling kenmerkte zich het nitrolin door zijn groot gehalte aan stikstof, waardoor het in samenstelling de dierlijke stoffen en vooral de proteïn nabij

1) J. v. Erdman t, a, p.

komt, waarmede het volgens zijne meening ten onregte verward wordt. Hij verkreeg bij ontleding op 100 deelen

Koolstof	57,20
Waterstof	6,32
Zuurstof	24,28
Stikstof	12,20
	100,00

en meent dat de zamenstelling uitgedrukt kan worden door $C^{56} H^{40} O^{18} N^5$ en het ontstaan uit hout op de volgende wijze te verklaren is



zoodat 24 at. hout uit den dampkring 10 at. zuurstof en 5 at. stikstof opnemen, waardoor 1 at. nitrolin ontstaat benevens water en koolzuur. Daar HERMANN aan deze proef en het gevolg dat hij er uit afleidt, zelf niet veel waarde hecht, en aanmerkt »dass diese Ansicht noch nicht hinreichend begründet is» willen wij op zijn gezag er ook weinig waarde aanhechten, en gelooven dat hij te doen gehad heeft met humine in verbinding met ammonia en water. Ook deze, even als alle andere uitkomsten van HERMANN zijn van dien aard dat ze weinig vertrouwen verdienen. Wij willen een overzicht geven van de stoffen die HERMANN als produkten der verrotting of der kunst meent verkregen en afgezonderd te hebben; het zijn 16 verschillende stoffen, als:

- A. *in alkaliën oplosbaar; door mineraalzuren praecipiteerbare zelfstandigheden.*
 - a. indifferente.
 - 1. Humusextrakt = $C^{52} H^{16} C^{14} N$.
 - b. zuren.
 - α. door mineraalzuren praecipiteerbaar; onoplosbaar in Aziijnzure Soda; — Humuszuren.

2. Hout-humuszuur = $C^{140} H^{70} O^{56} N^7$
3. Meta » = $C^{100} H^{50} O^{40} N^5$
4. Suiker » = $C^{60} H^{50} O^{24} N^5$
5. Anitro » = $C^{50} H^{15} O^{15}$

oplosbaar in azijnzuur; — kwelafzetselzuren.

6. Anitro-kwelafzetselzuur = $C^{50} H^{12} O^{12}$
7. Turf » = $C^{60} H^{24} O^{18} N^5$
8. Aarde » = $C^{50} H^{12} O^6 N^5$
9. Porla » = ?

β. door mineraalzuren niet praecipiteerbaar, wel door basische metaalzouten; — kwelzuren.

10. Humus kwelzuur = $C^{15} H^9 O^9 N$
11. Turf » = $C^{15} H^{12} O^{12} N$
12. Anitro » = $C^{15} H^{12} O^{14}$

door onzijdige metaalzouten uit azijnzure vloeistoffen praecipiteerbaar; — oxycrenzuren.

13. Turf oxycrenzuur = $C^{12} H^5 O^4 N$
14. Humus » = ?
15. Anitro » = $C^{12} H^5 O^5 (?)$

B. in alkaliën onoplosbaar.

16. Nitrolin $C^{56} H^{40} O^{18} N^5 (?)$

De stof die na uittrekking van aarde door water, acidum hydrochloricum, en alkaliën onopgelost terug blijft en door HERMANN *nitrolin* genaamd werd, is dezelfde stof die door eenigen humine, door anderen humuskool is genoemd geworden. BERZELIUS spreekt het vermoeden uit dat deze humuskool eene indifferente wijziging is van het acidum humicum, door hem humine genaamd. Hij beschouwt het acid. humicum en de humine als twee verschillende toestanden of wijzigingen van eene en dezelfde stof, die of door den invloed van bases gemakkelijk in acidum humicum en van indifferent, electro neg. wordt, of indifferent blijft. De toestand waarin het volgens hem in de aarde voorkomt is

als een onzijdig ligchaam, vermengd met onbewerkte stoffen. Deze humuskool is nog weinig onderzocht waartoe de moeilijkheid om haar van nog onvergane stoffen vrij te krijgen wel het hare zal hebben bijgedragen. Volgens DE SAUSSURE verandert zij de zuurstof der lucht in koolzuur, en wordt, langen tijd aan den invloed van lucht en alkaliën blootgesteld zijnde, in deze oplosbaar, uit welke oplossing zij door zuren kan worden nedergeslagen waarschijnlijk als acidum humicum. Zwavelzuur werkt in de koude weinig op deze stof; door salpeterzuur wordt zij, zoo als BRACONNOT opgeeft, bij zachte warmte tot eene bruine vloeistof opgelost waarin water een chocolade kleurig bezinksel bewerkt, dat de eigenschappen van acid. humicum bezit, en even als dit door alkaliën zonder overschot kan opgelost worden.

Volgens SOUBEIRAN 1) zoude de humus zich kenmerken door hare oplosbaarheid in alkaliën en hetgeen daarin onoplosbaar is noemt hij tuin- of teelaarde (dammerde, terreau carbonneux) die aan de lucht blootgesteld, koolzuur afgeeft en alsdan in alkaliën oplosbaar wordt. Dit gevoelen komt met anderen en vooral met dat van DE SAUSSURE vrij wel overeen; het grootste verschil bestaat in de namen, de stof is even als door BRACONNOT en anderen wordt opgegeven, dezelfde, en niets anders dan humine die door den invloed van lucht en water of alkaliën in humuszuur wordt omgezet. Volgens LIEBIG is de modder het eindprodukt der ontleding van hout, hij bevat even als dit, volgens hem water en zuurstof in rede tot water, terwijl in verhouding tot dezen het koolstofgehalte zeer aanzienlijk is. Volgens zijn gevoelen is alleen bij aanwezigheid van alkaliën, de lucht in staat dit in eene humusachtige stof om te zetten.

Men ziet dat de kennis aan al die stoffen door deze onder-

1) J. v. Erdm. B. L., S. 294.

zoekingen weinig of niets vermeerderd was, terwijl de verwarring door de vele namen die kennis nog onduidelijker maakte. Het was derhalve van groot belang door naauwkeurige, op zich zelve staande onderzoekingen eenheid te brengen in deze chaos, en te onderkennen wat er waar of valsch onder was. Die onderzoekingen zijn door MULDER meestal vóór de proeve van HERMANN en SOUBEIRAN ondernomen, en medegedeeld in het Bulletin des sciences Neerlandaises 1839 en 1840. Die onderzoekingen strekken zich uit, zoowel over de produkten verkregen door kunst, als die welke in de natuur voorkomen. De kunstmatige bereiding der humusstoffen geschiedde door inwerking van zuren en alkaliën op organische zelfstandigheden. De natuurlijke werden verkregen uit bouw-
bare aarde, turf, en in het algemeen uit stoffen voortgebracht door ontleding der bewerktuigde lichamen. Uit die onderzoekingen is het overtuigend gebleken dat de hoeveelheid der produkten welke men door inwerking van een zuur op rietsuiker verkreeg, hetzij ulmine of ulminezuur, humine of huminezuur, of het mengsel van allen, veel minder was dan de theorie aangaf. Door MULDER werden 100 gram. suiker met 300 gr. water en verschillende hoeveelheden gewoon zwavelzuur in een zandbad bij verhoogde temperatuur behandeld. Van de vier proeven bevatte N^o. 1, 10 gr. zuur; N^o. 2, 20 gr.; N^o. 3, 30 gr.; N^o. 4, 40 gr., met boven aangegeven hoeveelheid suiker en water. Allen werden gedurende 92 uren gekookt, en van tijd tot tijd de gevormde humusachtige lichamen door filtrering afgezonderd. Na verloop van dezen tijd was de hoeveelheid die zich nog vormde onweegbaar gering. De gezamenlijke hoeveelheid van ieder na dit tijdsverloop was van N^o. 1, 14,04; van N^o. 2, 17,35; van N^o. 3, 17,51 en van N^o. 4, 18,11. De gevolgtrekkingen die MULDER hieruit afleidt zijn de volgende: dat het niet het sterkste zuur is dat de grootste hoeveelheid humus-

achtige stoffen voortbrengt, maar de langdurigheid der koking. Een zwak zuur brengt bijna dezelfde hoeveelheid in eenen gegeven tijd voort, als een drie of vier malen sterker. Bij het begin van de inwerking geeft het sterkste zuur de grootste hoeveelheid, maar de bovencopgegeven hoeveelheden suiker, water, en zuur gaven allen bij het begin nagenoeg evenveel als gedurende het gansche verloop van de inwerking, en nagenoeg het driedubbel van de hoeveelheid verkregen door 10 deelen zuur. Na vier uren kokens bragten de verschillende hoeveelheden zuur in een volgend tijdsverloop eene nieuwe hoeveelheid voort, die nagenoeg dezelfde is voor de verschillende zuren. Het nieuwe produkt dat zich gedurende deze bewerking heeft gevormd is volgens hem niet kristalliseerbare suiker, welke nog het vermogen bezit om in ulmine en humine te worden omgezet, want hij vond na 8 uren kokens dat een zwak zuur, door toevoeging van eene nieuwe hoeveelheid zuur versterkt, weder in staat was voort te brengen, wat de sterkste zuren reeds gedaan hadden, terwijl de sterkste zuren nu zooveel minder voortbragten als zij eerst meer gaven.

Gemiddeld gaven de 100 deelen suiker met de verschillende hoeveelheden zuur, 18 deelen humusachtige stoffen, hetgeen overeenkomt met $\frac{1}{3}$ van de gebezigde hoeveelheid suiker. De suiker was bij 100° gedroogd en bevatte derhalve nog eene aanzienlijke hoeveelheid water; met een sterk zuur behandeld ontstond er eene groote hoeveelheid humine gemengd met een weinig humuszuur zonder eenig spoor van ulmin of ulminezuur.

Het grootste gedeelte van de hoeveelheid verkregen bij het begin der bewerking was ulminezuur en ulmine, met eene kleine hoeveelheid humine en humuszuur, terwijl door eene lange aangehoudene inwerking, de humine en het humuszuur de overhand behielden. MULDER besluit hier uit, dat een sterk zuur op eene andere wijze op de suiker inwerkt

dan een zwak, daar het eerste meer de zwarte stoffen, humine en humuszuur, het laatste meer de bruinen, ulmine en ulminezuur voortbrengen, zoo dat bij het laatste meer eene direkte werking, eene scheiding van HO, bij het eerste geval eene ontleding van meer waterstof bevattende ligchamen van de ulmine en het zuur, die zich te voren gevormd hadden, tot humusachtigen plaats vindt.

De verandering derhalve van suiker in humine en ulmine of hare zuren, is volgens M. eene eenvoudige omzetting hunner elementen. Ulmine verschilt van suiker door 2 O, humine door 4 O, ac. geïcum door 6 O, bijv. 1)

	C	H	O
$\frac{1}{2}$ van 7 aeq. suiker	42	35	35
zuurstof			2
	<hr/>		
en geven	42	35	37
2 aeq. koolzuur	2		4
19 » water		19	19
1 » ulmine	40	16	14
	<hr/>		
	42	35	37
	C	H	O
$\frac{1}{2}$ van 7 aeq. suiker	42	35	35
zuurstof			4
	<hr/>		
	42	35	39
	<hr/>		
hieruit ontstaan			
2 aeq. koolzuur	2		4
23 » water		23	23
1 » humine	40	12	12
	<hr/>		
	42	35	39
	<hr/>		

1) Proeve eener phys. scheik., p. 166 enzv.

$\frac{1}{2}$ van 7 aeq. suiker	42	35	35
zuurstof			6
	42	35	41
Veranderen in			
2 aeq. koolzuur	2		4
23 » water		23	23
1 » ac. geïcum	40	12	14
	42	35	41

Hetgeen hier van suiker is gezegd geldt ook voor cellulose, gom, inuline, amyllum, mosmeel en dergelijke in de planten verspreide stoffen. Zij behoeven echter alle zuurstof uit de dampkingslucht op te nemen, zoo zij in de bouwbare aarde in ulmine, humine en acid. geïcum zullen veranderd worden. Dat deze omzetting werkelijk zoo plaats heeft, wordt door MULDER voor zeer waarschijnlijk gehouden, en geeft ons een overzicht hoe het mogelijk is, dat uit al die verschillende stoffen door inwerking der lucht humusachtige ligchamen ontstaan kunnen. Volgens PELIGOT ontstaat er uit suiker, door inwerking van zuren eerst, niet-kristaliseerbare suiker ($C^{12} H^{14} O^{14}$) die door verdere in werking bij aanwezigheid van water, verandert in acid. glucicum = $C^8 H^5 O^8$.

Uit de proteïne is de humusvorming door inwerking van zeezoutzuur volgens MULDER even eenvoudig te verklaren 1)

Al mogen nu de produkten van ontleding der org. stoffen ten gevolge van verschillende omstandigheden verschillend zijn, uit bovenstaande schemata, die de ontleding in een bepaald geval voorstellen, blijkt echter dat al de hoofdbestanddeelen van het planten- en dierenrijk, zoowel onder den invloed van scheikundige inwerkingen, als onder den invloed der lucht, een hoofdbestanddeel der bouwbare aarde, de humusstoffen, voortbrengen.

1) Proeve eener Physiolog. Scheik., p. 168.

De ligchamen die door inwerking van zwavelzuur op suiker zich vormen, worden door MULDER opgegeven als volgt:

	C	H	O
druiven suiker	12	14	14
ulmine	40	16	14
ac. ulmicum	40	14	12
humine	40	15	15
ac. humicum	40	12	12
ac. glucicum	8	5	5
en apoglucium	18	9	8

Tijdens de vorming der stoffen heeft zich de waterstof met de zuurstof tot water verbonden, doch er ontbreekt zuurstof die gebezigd is voor het mierenzuur, dat van het begin der inwerking af, zich tevens vormt.

Uit al deze proeven, waarvan hier alleen de uitkomsten worden medegedeeld, meent MULDER met regt het besluit te trekken, dat er door de inwerking van zwavel- of zeezoutzuur op suiker hoofdzakelijk ontstaan, twee bruine ligchamen waarvan het een onoplosbaar is, ulmine = $C^{40} H^{16} O^{14}$, het andere oplosbaar, acid ulmicum $C^{40} H^{14} O^{12}$; twee anderen die zwart van kleur zijn, een onoplosbaar $C^{40} H^{15} O^{15}$ = humine een ander oplosbaar, acid humicum = $C^{40} H^{12} O^{12}$.

De bruine worden verkregen door trekking van de suiker met een zwak zuur; de zwarten daarentegen zeer moeilijk, terwijl wanneer de suiker met een zuur gekookt wordt, men een mengsel verkrijgt bestaande uit ulmine, acid humicum, of acid ulmicum en humine.

De hoeveelheden die men verkrijgt zijn verschillend. Bij 80° en door een zwak zuur vormt er zich niets geen acid. humicum of humine, maar ulmine en acidum ulmicum die eenmaal gevormd zijnde, aan de lucht door middel van een sterk zuur en door koking zich omzetten in acidum humicum en humine. Het is uit dien hoofde zeer moeilijk om het acid.

humicum en de humine uit suiker door middel van verdunde zuren te verkrijgen. Wel verkrijgt men na lange koking met sterke zuren zwarte stoffen, doch meestal is het een mengsel van dezen met ulmine en acid. ulmic. Naarmate de lucht langer op deze bruine stoffen heeft ingewerkt verliezen zij waterstof en nemen daarvoor zuurstof op, zoodat $C^{40}H^{16}N^{14}$ verandert in $C^{40}H^{15}O^{13}$. Deze verandering geschiedt vooral door een sterk zuur zoo als boven is medegedeeld. De algemeene opmerkingen die tot de verkrijging van de ulmaten betrekking hebben, kunnen ook geacht worden van toepassing te zijn op de humusachtige lichamen, weshalve wij voor het overige naar die verwijzen.

Uit den humas ammoniae, die MULDER zamengesteld vond uit $C^{40}H^{12}O^{12} + NH^3 + HO$, bleek dat het zuur de waterstof in rede tot watervorming bevat, een groot verschil met het acid. ulmicum dat 4 at. waterstof meer heeft. Uit de ontleding van het humuszuur-zilververzuursel bij 100° gedroogd, vond MULDER de zamenstelling van het acid. humicum.

	gevonden	berkend
Koolstof	49,05	49,36
Waterstof	3,23	3,02
Zuurstof	24,58	24,21
Zilveroxyde	23,14	23,41

Hij bereidde dit zout door praecipitering van humas amm. met onzijdig salpeterzuur-zilververzuursel. Het bevatte bij 100° nog 3 at. water. Dit was de eenigste verbinding die hoewel uit het ammoniakzout bereid, vrij van ammonia was. Misschien is de oorzaak hiervoor te vinden in het droogen van den humas ammoniae bij 140° , en het daarna oplossen in water en praecipiteren met salpeterzuur-zilververzuursel. Door koking van 8 deelen suiker met 2 deelen chloorwaterstofzuur en 20 d. water verkreeg hij eene stof die bij 165° gedroogd zamengesteld bleek te zijn $= C^{40}H^{16}O^{13}$ en als een mengsel van ulmine en acid. humicum moet beschouwd worden; 100

deelen suiker met 200 deelen water en 20 deelen zwavelzuur gekookt gaf eene stof die in potasch oplostte. Deze oplossing door zwavelzuur gepraecipiteerd gaf eene bruine zwarte gelei, waarvan hetgeen in potasch oploste bij 140° gedroogd tot formule $C^{40} H^{17} O^{15}$ gaf, alzoo weder een mengsel van stoffen, waarschijnlijk van humine, acid. ulmicum, en water. Deze stof met ammonia behandeld liet eene roode gelei onopgelost. De oplossing uitgedampt en bij 140° gedroogd bleek na ontleding te zijn zamengesteld = $C^{40} H^{18} O^{15} N$ alzoo ulminzure ammoniae. De roode gelei die in ammonia niet oploste gaf bij 140° gedroogd $C^{40} H^{16} O^{14}$, dezelfde samenstelling als ulmine of acid. ulmicum met 2 at. water.

Vergelijkt men de uitkomsten der produkten door ammonia afgezonderd met de formule van de in potasch oplosbare stof, dan blijkt hieruit, volgens het gevoelen van MULDER, dat deze bij 140° meer water terug hield, dan het acid. ulmicum indien dit zuiver en met zorg bereid was, namenlijk door trekking met een zwak zuur, in elk geval bleek het acidum ulmicum, en dezelfde stof te zijn die STEIN ook had gevonden. De zwarte stof die na behandeling van suiker met zuren onoplosbaar is alkaliën was, noemt MULDER humine, zij bleek bij 140° gedroogd te zijn zamengesteld:

	gevonden	berekend
Koolstof	64,67	64,44
Waterstof	4,32	3,94
Zuurstof	31,01	31,62

overeenkomende met $C^{40} H^{15} O^{15}$ Dit is de eenige in alkaliën onoplosbare stof die MULDER gevonden heeft, en die de water- en zuurstof in rede tot watervorming bezit. De natuurlijke humus-stoffen verkreeg MULDER uit aarde en uit turf. Zeer moeijelijk was het om zuiver acid, humicum uit aarde te verkrijgen aangezien de aarde, kwel- en kwelafzetselzuur aan bases verbonden, benevens eene menigte andere stoffen bevat

die de produkten verontreinigen. MULDER heeft uitvoerige proeven genomen om het acid. humicum uit zes verschillende aardsoorten af te zonderen. De aardsoorten in den winter van de bovenoppervlakte verzameld, waren:

- De 1^{ste} uit eenen peerenboomgaard;
- » 2^{de} uit eenen tuin waarin men peenen teelde;
- » 3^{de} uit een weiland, van onder de graszoden;
- » 4^{de} uit eenen tuin waarin eiken hakhout stond;
- » 5^{de} uit eenen tuin waarin aalbeziën groeide, en
- » 6^{de} uit grond waarin snijboonen gegroeid hadden.

De aarde onder N^o. 1, 2, 5 en 6 waren ieder voorjaar bemest geweest, N^o. 4 was sedert 4 jaren niet bemest dan alleen door de afvallende bladeren. Deze aardsoorten werden met water afgewasschen, daarna met eene oplossing van koolzure soda gekookt. Het gefiltreerde afkooksel werd met zwavel of zoutzuur gepraecipiteerd en de nederslag met koud water zeer lang afgewasschen, omdat de zuiverheid hiervan grootendeels af hangt, daar de meer oplosbare zelfstandigheden, zoo als het kwel- en kwel-afzetselzuur hierdoor worden verwijderd. Op die wijze verkrijgt men echter niet altoos een zuiver humuszuur of een zuiver humaat zonder vreemde innengsels, want er zijn nog altoos stoffen in de aarde die aan de lucht blootgesteld, langzaam ontleed worden of die, zelfs na behandeling met alkali nog met ammonia verbonden blijven. Twee gedeelten van de alkalische oplossing van N^o. 1 werden met zwavelzuur nedergeslagen, een derde gedeelte met zeezoutzuur, waarvan de nederslag behalve met water ook nog door kokenden alkohol werd uitgewasschen.

Bij 140° gedroogd gaven ze na ontleding

	I	II	III	berekend
Koolstof	57,37	57,56	57,42	58,00
Waterstof	4,43	4,35	4,68	4,48
Zuurstof	34,95			34,15
Stikstof	3,25			3,37

deze drie gedeelten geven dezelfde samenstelling, zoodat de alcohol er geene vreemde stoffen uit had verwijderd, zij kunnen voorgesteld worden door $C^{40} H^{12} O^{14} + NH^5, 4 HO$.

Van de aarde onder n^o. 2 werd de alkalische oplossing met zwavelzuur nedergeslagen, afgewasschen en gedroogd op 140°. Ook dit praecipitaat ontwikkelde even als de vorigen, met bijtende kali behandeld, ammonia. De 2 proc. asch die het na verbranding achterliet, bestond even als bij n^o. 1 bijna geheel uit ijzerverzuursel en gaf geene opbruising met zuren.

Een gedeelte van den door zwavelzuur verkregen nederslag werd gedurende 12 uren op 80° met zeezoutzuur uitgetrokken waarbij zich de reuk van mierenzuur ontwikkelde. Nadat hij gedroogd was, werd hij met kokenden alcohol behandeld, die er een groot gedeelte van oploste. Het overschot op 145° gedroogd gaf

	gevonden	berekend
Koolstof	60,04	60,28
Waterstof	4,66	4,68
Zuurstof	31,99	31,55
Stikstof	3,31	3,49

= $C^{40} H^{12} O^{12} + NH^5, 4HO$, hetgeen dezelfde samenstelling aangeeft, als van de stof uit baggerturf verkregen, wat zeker nog al opmerkelijk heeten mag.

De alkalische oplossing van n^o. 3, werd op dezelfde wijze behandeld; zij gaf op 140° gedroogd

	gevonden		berekend
	I	II	
koolstof	57,16	56,65	56,63
waterstof	5,38	5,25	5,32
zuurstof	31,35		31,49
stik tof	6,11		6,56

dus $C^{40} H^{12} O^{12} + 2 NH^5, 5 HO$; tusschen 160° en 190° verloor deze stof op nieuw een gedeelte water, doch geen

ammonia, op 195° gedroogd leverde zij:

	gevonden	berekend
koolstof	58,44	57,84
waterstof	5,27	5,19
zuurstof		30,27
stikstof		6,70

= $C^{40} H^{12} O^{12} + 2 NH^3 + 4 HO$; zij had bij deze temperatuur dus 1 at. water verloren. Boven de 195° verhit, verliest zij nog meer water maar tevens ammonia.

Trekt men van bovenstaande formule, de ammonia en 2 at. water af, dan is de zamcnstelling van deze stof:



De nederslag uit de soda-oplossing van n^o. 4 werd op dezelfde wijze behandeld en gedroogd op 140°. Hij gaf na verbranding 12,5 proc. asch waarvan het grootste gedeelte onoplosbaar in zuren was. Door de ontleding bleek hij te zijn zamengesteld:

	gevonden	berekend
koolstof	59,09	58,98
waterstof	5,12	4,82
zuurstof	32,16	32,79
stikstof	3,63	3,41

Deze uitkomst is gelijk aan die, welke MULDER van de stof uit eenen ouden wilgenboom had verkregen, welke zamcnstelling kan uitgedrukt worden door $C^{40} H^{12} O^{12} + N H^3$, 5 HO.

De humusachtige stof uit de aarde n^o. 5, waarin bessenboomjes stonden, op dezelfde wijs verkregen, gaf na verbranding 6,2 proc. asch, bestaande uit sporen van kalk, eene groote hoeveelheid ijzerverzuursel en stoffen die in zuren onoplosbaar waren.

Zij was zamengesteld als volgt:

	gevonden	berekend
koolstof	57,87	57,72
waterstof	4,98	4,97
zuurstof	33,53	33,97
stikstof	3,52	3,34



De stof uit de aarde No. 6, langs denzelfden weg afgezonderd, droogde zeer moeijelijk bij 140°. Zij gaf de verbazende hoeveelheid van 22,8 proc. asch, die met zuren niet opbruischte en uitgezonderd sporen van kalk in salpeterzuur onoplosbaar was. De analyse gaf:

koolstof	55,18
waterstof	5,00
zuurstof	37,47
stikstof	2,35

MULDER twijfelt aan de juistheid van deze analyse, door de groote hoeveelheid asch die de stof achter liet.

Uit het medegedeelde ziet men, dat de stoffen, uit de verschillende aardsoorten volgens dezelfde methode afgescheiden en ontleed, aanmerkelijk verschil opleveren. Om er echter algemeene besluiten uit te trekken, zouden ook nog andere aardsoorten dienen onderzocht te worden. Dit echter kan er uit afgeleid worden: dat zuren uit deze aardsoorten eene stof afzonderden, die dezelfde bleek te zijn als door deze agentia uit het acid. ulmicum wordt voortgebracht, nam. het acid. humicum, wiens samenstelling $C^{40} H^{12} O^{12}$ vrij constant schijnt te zijn, terwijl die stoffen, welke de samenstelling $C^{40} H^{14} O^{12}$ en $C^{40} H^{12} O^{14}$ hebben, zich gemakkelijk in elkander omzetten. In elk geval zegt MULDER is de samenstelling van de stof uit de aarde No. 1, 2, 3, 4 en 5 belangrijk. De stof, verkregen uit het weiland (No. 3), bestaat uit eene verbinding van acid. humicum met ammonia, welke 2 aeq. ammonia bevat, terwijl die uit de aarde no. 1 en 2, slechts 1 aeq.

ammonia bevatten. Deze twee stoffen, op dezelfde wijze bereid, verschillen dus in verzadigings-vermogen en bovendien in de hoeveelheid water, die zij bij 140° terug hielden.

Al die aardsoorten leverden MULDER eene kleine hoeveelheid ac. crenicum, niet slechts opgelost in het waterachtige aftreksel der aarde, maar ook in de soda-oplossing, waaruit door filtrering de gelei van den humas ammoniae was verwijderd.

Om de ulmine en humus stoffen zoo zuiver mogelijk uit den turf te verkrijgen, behandelde MULDER den turf eerst met alcohol en water, ten einde de vier verschillende harsen, en het water dat hij bevatte te verwijderen. Deze voorzorg is door geenen van de vorige onderzoekers genomen, waardoor hunne uitkomsten twijfelachtig worden, daar het waarschijnlijk is, dat zij met onzuivere stoffen te doen hadden. Na deze uittrekking werd de turf met koolzure soda gekookt. Wat onopgelost bleef, waren onvergane plantendeelen benevens stoffen in alkaliën onoplosbaar; zij werden niet geanalyseerd.

De alkalische oplossing was van verschillende turfsoorten verschillend gekleurd. Met zwavelzuur verzadigd ontstond er een bruin-zwart of eenen bruin geleiachtigen nederslag, al naar mate de vloeistof donkerder gekleurd was. Op een filtrum verzameld, bleek hij bij het afwasschen in water niet geheel onoplosbaar te zijn.

MULDER heeft een kenmerkend onderscheid waargenomen, bij het afwasschen van stoffen, welke door de kunst of door de natuur waren voortgebracht. Die welke langs eerstgenoemden weg waren verkregen, gaven bij het filtreren terstond eene heldere vloeistof, die zich dan eerst begon te kleuren, wanneer het water zuiver doorliep. Bij de natuurlijke produkten waren de eerst doorgeloopene vloeistoffen het donkerst gekleurd, dat langzamerhand minder werd, tot dat, wanneer het water zuiver doorliep en het tot praecipitering gebezigde zuur verwijderd was, ook zij er door werden opgelost.

Men heeft echter door deze bewerking met geene zuivere stoffen te doen, maar met een mengsel waarvan er eene oplosbaar is in zuur water, het door BERZELIUS ontdekte kwelafzetselzuur verineengd met kwelzuur.

De andere, in het zure vocht onoplosbare, in zuiver water oplosbare stof, is, of acid. ulmicum of acid. humicum. MULDER verkreeg uit den turf van het Haarlemmermeer alleen acid. humicum, waarvan de algemeene eigenschap was, de groote neiging om zich met ammonia te vereenigen, en wel zoo sterk, dat zij de ammonia uit den dampkring condenseerde en die met zulk eene kracht vast hield, dat deze zonder de stof te ontleden niet te verwijderen was. Het is uit dien hoofde gemakkelijk te bevroeden, dat zij in den turf reeds aan ammonia gebonden aanwezig is, waardoor HERMANN en anderen deze stof als stikstofhoudend hebben aangezien.

De alkalische oplossing is dus een dubbelzout van het acid. humicum met soda en ammonia, waarvan de soda zich bij praecipitering met het zwavelzuur verbindt, terwijl het humuszuur verbonden aan amm: nederslaat. Dit humaat goed afgespoeld en in een waterbad gedroogd zijnde, werd tot poeder gebragt en gedurende eenige dagen aan de lucht blootgesteld. Daarna bij 140° tot 180° gedroogd, verloor het al het water en vertoonde ecne constante zamenstelling. Boven de 180° verhit, ontwikkelde zich azijnzuur, welke ontwikkeling bij 195° zeer aanzienlijk was. Tusschen de 140° en 180° ontwikkelde er zich alleen ammonia; van deze stof bij 140° gedroogd, verkreeg MULDER door twee analyses

	I	II	berekend
koolstof	60,13	59,91	50,28
waterstof	4,74	4,96	4,68
zuurstof	31,55		31,55
stikstof	3,61		3,49

zij is dus zamengesteld = $C^{50} H^{13} O^{31} + NH^5 HO$.

Hij vermoedt echter, dat hare ware samenstelling bij 140° zou zijn



Na uittrekking met zwak chloorwaterstofzuur, of met bijtende potasch, bleek zij immer dezelfde samenstelling te bezitten; de zwarte of bagger-turf, leverde na uitkoking met koolzure soda en praecipiteren met een zuur eene humas ammoniae, welke op 140° gedroogd zamengesteld was:



De roode friesche turf leverde eene stof, die geene ammonia bevatte, niettegenstaande zij op dezelfde wijs was bereid geworden; hare samenstelling wordt uitgedrukt door $C^{40} H^{14} O^{12} + 4 HO$.

Deze soort van turf bevatte dus in plaats van acid. humicum acid. ulmicum. Het verloor in verbinding met 1 aeq. amm., 1 aeq. water en bestond op 140° gedroogd uit $C^{30} H^{14} O^{12} + NH^3, 3 HO$.

De humus-achtige stof, verkregen uit eenen ouden wilgenboom, op dezelfde wijs behandeld als de turf, gaf eene verbinding van acid. humicum met ammonia van de volgende samenstelling



Uit deze proeven blijkt ten duidelijkste, dat de ulmine-stoffen 2 at. waterstof meer bevatten, dan de humus-achtige en dat beiden door BOULLAY en MALAGUTI vroeger onderzocht, niet van al het water waren beroofd, waarvan zij bevrijd kunnen worden.

De onderzoekingen van MULDER strekken zich ook nog uit over de produkten van de proteïne verkregen. De proteïne-verbindingen in aanraking met zeezoutzuur en dampkringslucht, ondergaan eerst de zoo opmerkelijke kleursverandering, en worden daarna ontleed in humuszuur en ammoniazout. Hij behandelde het uit eijeren met zeezoutzuur bij verhoogden

warmtegraad, tot dat alles in eene humus-achtige stof was omgezet. De bruine oplossing werd tot droog wordens toe uitgedampt, met water uitgetrokken en gefiltreerd. Op nieuw tot droog wordens toe uitgedampt, werd het overschot met alcohol uitgetrokken, die de humas ammoniae oploste; hetgeen nu terug bleef werd bij warmte met eene potasch oplossing behandeld, ten einde zooveel mogelijk al de ammonia te verdrijven.

Uit deze potasch oplossing werd door zwavelzuur, acid. humicum nedergeslagen. Op deze wijs verkregen, houdt het nog eene afwisselende hoeveelheid ammonia zoo hardnekkig vast, dat potasch niet in staat is deze geheel te verdrijven. Het werd dientengevolge in ammonia opgelost, en bij 140° gedroogd.

De zwarte stof, die gedurende de bewerking was gepraecipiteerd, werd op nieuw met warm zeezoutzuur behandeld, ten einde de nog aanhangende onontlede proteïne verder te ontleden.

Hetgeen in ammonia opgelost en bij 140° gedroogd was, gaf bij ontleding :

	gevonden	berekend
koolstof	64,86	64,58
waterstof	4,61	4,22
zuurstof	26,83	27,46
stikstof	3,70	3,74

Hetgeen kan voorgesteld worden door $C^{40} H^{12} O^{12} + NH^5$ aq., of 1 aeq. humuszuur verbonden met 1 aeq. ammonia, alzoo dezelfde stof als uit de suiker verkregen was, zelfs vond MULDER al de eigenschappen van beiden met elkander in overeenstemming en voor beiden hetzelfde atom. gewigt.

De humas ammoniae uit de proteïne is volgens hem een basisch zout in verbinding met water, dat alleen door eenen lang aangehouden droogen luchtstroom bij 140° te verwijderen is.

De verkleuring van de proteïne tot bruin in plaats van tot violet, indien de dampkring is afgesloten geweest, moet volgens MULDER aan de vorming van ulmin-zure ammonia worden toegeschreven, welk zout, zoo als in het algemeen het ulminzuur door opneming van O in humuszuur verandert, ook door den invloed der zuurstof zich meer en meer in humas ammon. omzet, en alzoo als laatste ontledingsprodukt van de proteïne, door het zeezoutzuur onder medewerking der zuurstof moet worden beschouwd. In deze voortgaande omzetting is de oorzaak te vinden van de verschillende kleurschakeringen, die men bij de reactie van chloorwaterstofzuur op proteïne waarneemt.

Uit deze onderzoeking blijkt, dat het ontledingsprodukt der proteïne is humas ammoniac. De omzetting van de dierlijke stoffen in den mest geschiedt ook tot humas ammoniac, en welligt is aan dit zout de vruchtbare werking toe te schrijven, die de mest op den plantengroei uitoefent, vooral daar dit zout gemakkelijk in water oplosbaar is.

ULMINEZUUR EN ULMINE.

Deze beide bruine stoffen, waarvan de geschiedenis nog voor weinige jaren slechts onvolledig bekend was, en die zeldzaam onder hare ware namen zijn aangeduid, bieden in hare beoefening veel belangrijks. De talrijke omstandigheden toch die haar doen ontstaan, en de gevolgen, die geboren worden uit de voortdurende veranderingen van eene menigte plantaardige stoffen onder verschillende omstandigheden, hare tegenwoordigheid in de bouwbare aarde, in den mest, het sap der planten, enz. toonen onbetwistbaar welke groote rol zij in de natuur speelt, zoodat, al willen wij haar met BOULLAY 1), niet »de eenige meststof bij uitnemendheid" noemen, zij toch in de bemestingleer en de voeding der planten eene gewigtige rol schijnt te vervullen.

Wij vinden haar dan eens in verbazenden voorraad als aarde in de bosschen, of in de tuinaarde, in de plaggen of in den turf.

Eene van deze twee bruine stoffen is een zuur, de andere indifferent. Het acid. ulmicum oplosbaar in alkaliën, waarmede het, even als het acid. humicum verbindingen aangaat, kan uit die oplossingen door zuren nedergeslagen worden, en

1) Ann. de chim. et de phys., B. 43. f. 273.

vertoont zich dan als eene bruine gelei, die in het waschwater wordt opgelost, zoodra dit niet meer zuur doorloopt.

De afscheiding van het acid. ulmicum van de ulmine, berust op de eigenschap van het eerste, om met bases verbindingen aan te gaan. Daartoe is het verkiesselijker potasch of soda dan ammonia te bezigen, aangezien het acid. ulmicum even als het acid. humicum de ammonia met hardnekkigheid terug houdt.

Het acid. ulmicum kan als overgang aangezien worden, tusschen de in water oplosbare zoogenaamde oneigenlijke humusstoffen, zoo als de kwelzuren, en de in water onoplosbare eigenlijke humusstoffen. Het onderscheidt zich nog van de ulmine, met welke het overigens de bruine kleur deelt, dat het kristallijne plaatjes daargestelt, de bases zoo als reeds gezegd is, kan verzadigen en daarmede zouten vormen.

Kookt men het ulminzuur, al of niet van te voren gedroogd, gedurende eenige uren met water, zoo heeft het zijne kenmerkende eigenschappen verloren, en is in poedervormig ulmin veranderd.

Ulminzuur en ulmine zijn alzoo isomere stoffen.

Ulminzuur ontstaat met mierenzuur ook door inwerking van alkaliën op suiker en dergelijke stoffen. Kookt men suiker-oplossing eenigen tijd met kali, dan ontstaat er volgens MALAGUTI 1) een moment, waarin het acid. ulmicum door de kali verzadigd is, terwijl er zich, indien de lucht toegang heeft, mierenzuur vormt. Volgens hem is de beste bereiding door 10 deelen suiker met 30 d. water en 1 d. geconcentreerd zwavelzuur $\frac{3}{4}$ uur te koken, de schuim, die zich hierbij vormt, is volgens hem onzuiver acid. ulmicum, dat verwijderd wordt en door oplossen in ammonia van bijgemengd ulmin te zuiveren is.

1) Ann. de chim. et de phys. T. LIX. p. 407.

MALAGUTI vond de zamenstelling gemiddeld uit drie analyses 1) bij 140° gedroogd

	gevonden	berekend
koolstof	57,48	57,64
waterstof	4,76	4,70
zuurstof	37,76	37,66

Dit zuur liet na verbranding nagenoeg niets geene asch achter 2), 0,408 ulminzuur zilveroxyde gaven hem na gloeiing 0,100 metalisch zilver; 0,538 ulminzuur koperverzuursel gaven 0,059 koperoxijde.

Hierdoor wordt volgens hem de zamenstelling van het ulminzuur uitgedrukt door $C^{50} H^{45} O^{15}$, zooals BOULLAY reeds vroeger gevonden had 3). Deze scheikundige was de eerste die het naauwkeurig heeft onderzocht, terwijl men vóór hem ulmin met ulminzuur verwarde, en tot aan het jaar 1830, beiden voor eene en dezelfde stof beschouwde. Zijne onderzoekingen, hebben eerst over deze stoffen eenig meerder licht verspreid en zijn vervat in zijne » *Dissertation sur l'Ulmine (acide Ulmique) et sur l'Acide azulmique, Paris 1830.* »

Zijn doel was om aan den eenen kant onder den naam van ulmine, al de stoffen terug te brengen tot dien tijd onder verschillende benamingen bekend die hem identisch toeschenen, en aan den anderen kant om de onderscheidene kenmerken te leeren kennen van die stoffen, waarmede zij ten onregte verward werden. Eindelijk heeft hij nog nieuwe omstandigheden bekend gemaakt waaronder het zich vormt, en grondvestte den naam van ulminzuur op de eigenschap,

1) Ann. de chim. et de phys. t, a, p.

Poggend B. XXXVII p. 107.

2) J. v. Erdm. B. VII s. 196.

3) Poggend B. XX s. 69.

Ann. de chim. et de ph. B. XLIII s. 275.

van alkaliën te kunnen verzadigen en daarmede zouten te vormen, waarvan hij de zamenstelling onderzocht.

De feiten in zijn geschrift breedvoerig behandeld, komen in hoofdzaak hierop neder. Het acid ulmicum, ontdekt door VAUQUELIN in 1797 1), als afscheiding van eenen olmboom, later in de teelaarde, den bosch-grond, en door MULDER in den frieschen turf en dergelijke ligchamen gevonden, is later ook door de kunst daargesteld. Volgens BRACONNOT, wordt het ook gevonden in het ruwe garen waaraan dit zijne kleur ontleent, in de producten der destillatie van hout en dus ook in het roet, in alle producten van onvolkomene verbranding, in den tabak, en andere ligchamen meer.

Het acid. ulmicum is bovendien een gewoon voortbrengsel van de inwerking van zwavel- en zeezoutzuur op plantaardige stoffen, zoo als hout, zetmeel, suiker, alkohol, enz. van die der bases op druivensuiker, en volgens eenigen op amyllum bevattende houtstof (ligneux).

De werking van sterk zwavelzuur op rietsuiker is hevig. De stof wordt terstond bruin en verkoold, doch wanneer na eene genoegzame inwerking, de verdere ontleding wordt gestuit, dan kan men altoos een weinig ulminzuur afzonderen. Bij het gebruik van zeezoutzuur is de werking zóó hevig, dat dit altoos verdund moet worden aangewend; men kan dan met behulp van warmte eene aanzienlijke hoeveelheid van eene bruine stof verkrijgen, die veel acid. ulmicum bevat.

Indien men in de koude eene suiker-oplossing met verdund zwavelzuur behandeld en het mengsel aan zich zelf overlaat, wordt de rietsuiker in druivensuiker omgezet. Behandelt men de druivensuiker warm met alkalische bases, dan kleurt zij meer en

1) Ann. de chim. et de phys., [F. VII 190.

Idem, t. XII 189.

Idem, t. XX 39,

meer en levert eene bruine vloeistof, waaruit zuren eenen vlok-
kigen nederslag doen geboren worden, dat ulminzuur is. Volgens
BOULLAY wordt de rietsuiker onder dezelfde omstandigheid
niet gekleurd en schijnt geene verandering te ondergaan,
zelfs al duurt de inwerking enige uren. Deze tegenge-
stelde reactiën van hetzelfde agens op de twee soorten van
suiker is opmerkelijk en toont naar ons inzien ten duidelijkste
aan, dat er een wezenlijk onderscheid in de constitutie van
beiden bestaat en het verschil niet louter in eenige atomen
water meer of minder gelegen is; deze eigenschap van met
alkaliën gekookt bruin te worden, wordt zooals bekend is
aangewend, om rietsuiker van druivensuiker te onderscheiden.
Het kunstmatige ulminzuur schijnt volgens BOULLAY te ver-
schillen van de produkten, die men verkrijgt door oxydatie
aan de lucht, der extrakten, van de looistof, het galnoten-
zuur en zijne zouten, vooral door kleur en oplosbaarheid in
alkohol, ook moet het volgens hem onderscheiden worden
van het gewone ulminzuur, waarmede het dikwijls verward
wordt. DOEBEREINER meende dat de gallas ammoniae aan de
lucht blootgesteld in ulmas ammoniae veranderde, doch
BOULLAY erkent de indentiteit van deze stoffen niet. Wel
is de samenstelling van het acid. ulmicum gelijk aan die
van droog acid. gallicum, doch de verzadigings capaciteit
van het eerste is aanmerkelijk geringer, en is gelegen tusschen
 $\frac{1}{13}$ en $\frac{1}{14}$ van de zuurstof van het zuur. De ontleding der
zouten gaf tusschen het atoom gewigt van het acid. ulmicum,
en dat van droog acid. gallicum de betrekking van 5 : 1, aan.

De nauwkeurige bepaling van het koolstofgehalte ver-
eischt groote voorzorgen. Indien het acid. ulmicum, voor
de ontleding bestemd, niet nauwkeurig met het koperver-
zuursel is gemengd, en lang aan het vuur is blootgesteld
geweest, zelfs nog geruimen tijd nadat de gasontwikkeling
heeft opgehouden, dan blijft er een gedeelte ontleed. De

wijze door BOULLAY gevolgd, verschilt van die door PROUT beschreven 1). Eerstgemelde verkreeg van 100 deelen :

koolstof	56,7
waterstof	4,8
zuurstof	38,5

Uit de analyse van het koperzout verkreeg hij eene zamenstelling die tot formule had $C^{50}H^{15}O^{15}$. Twee andere analyses van dit zuur in verbinding met zilver- en loodverzuursel bragten hem tot de formule $C^{28}H^{14}O^{14}$. Hij verkiest echter de eerste, veronderstellende dat de laatste verbindingen aan het waschwater acid. ulmicum hadden afgestaan.

BERZELIUS spreekt het vermoeden uit dat het acid. gallic. slechts door kristalwater van het acid. ulmic. verschilt, op grond van het verband dat tusschen beiden bestaat.

Om dit te onderzoeken werden kristallen van acidum gallicum met sterk zwavelzuur behandeld in de hoop ze hierdoor in acid. ulmicum te veranderen. De uitwerking was in de koude gelijk nul, of bepaalde zich alleen tot oplossing van eenige kristallen, doch werden beiden slechts een weinig verhit, dan verkreeg men eene schoone purperkleurige oplossing, terwijl er zwaveligzuur ontwikkelde. Deze oplossing troebelde door bijvoeging van water even als eene oplossing van acid. ulmic. in zwavelzuur, maar het bezinksel was meer violet, en miste de overeenkomende eigenschappen van het acid. ulmicum. Het was onoplosbaar in alcohol, daarentegen wel in eene oplossing van kali met eene purperkleur, veel overeenkomende met het produkt waarvan boven is gesproken.

Het is na al het aangevoerde niet waarschijnlijk, dat door blootstellen van het acid. gallicum en den gallas ammonia aan de lucht, deze in ac. ulmicum en ulmas ammoniae

(1) Ann. de chim. et phys. t. XXVI. p. 366.

veranderen, maar wel in een nieuw eigenaardig produkt, dat volgens BERZELIUS minder waterstof zou bezitten dan het acid. ulmicum, of het acid. gallic., waarschijnlijk het acid rufi-gallic., dat door zachte verwarming van acid. gallicum met sterk zwavelzuur ontstaat, waarbij acid. gallicum de elementen van water verliest, en zich in acid. rufi-gallicum of parallelagicum, van Robiquet verandert, (zie l' Institut 1836, n^o. 161, en Ann. de chim. et pharm. XIX, 204).

Dat het met acid. pyro gallic. niet identisch is, zie J. v. Erdm. B. II S. 319.

Er onstaat echter door behandeling van acid. gallo-tannicum met zwak zwavelzuur eene roetkleurige humusachtige stof zoo als door STENHOUSE 1) is aangewezen, en door hem *acide mélangallique* genaamd, als eene in alcohol en ammonia oplosbare stof, uit welker oplossing in ammonia metaalzouten bruine nederslagen gaven.

Ook door kokende potasch oplossing met looistof, in aanraking met den dampkring, verandert het gevormde acid. gallicum in eene humusachtige stof, die acid. *tanno-mélanicum* genaamd is. Bezigt men in de koude eene verdunde potasch oplossing dan neemt de vloeistof zuurstof op, kleurt zich meer en meer donker, en een gedeelte van de looistof is in een nieuw zuur als oxydatie produkt, het *acide tanno-xylique* omgezet terwijl er geen acid. gallic gevormd wordt.

Tot bereiding der onoplosbare zouten waaruit het verzaadigingsvermogen van het acidum ulmicum is af te leiden, bezigde BOULLAY eerst den ulmas ammonia, doch weldra bespeurde hij, dat de bezinksels door dit zout in de oplossingen der lood- en zilverzouten te weeg gebragt, zoolang onoplosbaar waren, als er ammonia in overmaat aanwezig was,

1) Suite à la chim. de BERZELIUS, par GERHARDT. pag. 852.

en er zich een basich zout kon vormen, terwijl wanneer de ulmas ammon. bereid was door verzadiging van amm. met het zuur, deze alleen het onzijdige salpeterzuur zilverterzuursel, zoo dit in overmaat was toegevoegd, nedersloeg, welk nederslag, waarschijnlijk een dubbelzout van ulmas amm. et argenti is, dat door filtratie afgezonderd, in zuiver water oploste, zoodra de moederloog was afgehoopen.

Hij bereidde toen een ulmas kalic., door bijvoeging van eene overmaat van ac. ulmic. bij zuivere kali. Deze ulmas kalicum gaf met nitr. arg. neutr. een schoon donker rood steen-kleurig praecipitaat. Het bezinksel herhaalde malen afgewasschen leverde ongekleurde vloeistoffen, en eerst na drooging deelde het aan het waschwater de roode kleur mede. Door drooging verkreeg het ulminzure-zilverzuursel eene koperkleur. Het bezinksel, door salpeterzuur-loodverzuursel in de oplossing van ulmas kalicus teweeg gebragt, was van eene minder donkere kleur. Het ulminzure koperverzuursel werd, voor dat het geheel afgewasschen was, gedroogd en tot poeder gebragt, waarna de afwassing werd voortgezet. De reden hiervoor zal verder blijken.

Al die zouten, na met zorg te zijn afgewasschen en bij 120° in het luchtledige boven zwavelzuur gedroogd, werden door verbranding ontleed.

De metaalzouten van het acid. ulmin. verbranden op eene temperatuur nog ver beneden de roode gloeihitte, en gaan dan van zelven geregeld voort, indien men zorg draagt de oppervlakte gedurig te vernieuwen.

Hij vond den ulmas argenti. zamengesteld uit :

	gevonden	berekend
ulminzuur	71,43	71,85
zilverterzuursel	28,57	28,15
	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00

De verbinding met het loodverzuursel uit :

ulminzuur	73,14	72,5	
loodverzuursel	26,86	27,5	
	100,00	100,0	

Hieruit berekent hij de verhouding van het zuur = 3682,34 en de formule $C^{28} H^{14} O^{14}$ 1).

De uitkomst van het ulminzure-koperverzuursel wijkt een weinig van de bovenstaande af, doch verdient welligt het meeste vertrouwen, want zooals boven is aangemerkt, waren de waschwaters van het zilver- en loodzout eenigzins gekleurd, hetgeen met die van het koperzout niet het geval was indien het na de drooging werd afgewasschen. Dit zout bleek zamengesteld te zijn uit:

ulminzuur	89,5	88,9	
koperverzuursel	10,5	11,1	
	100,0	100,0	

Hieruit leidt hij de verhouding van het acid. ulmicum af, = 3945,45 en de formule $C^{50} H^{15} O^{15}$. Opmerkelijk is het zwakke verzadigingsvermogen van het ulminzuur, hetwelk ons doet zien, hoe het mogelijk is dat eene groote hoeveelheid van deze kostbare meststof door middel van eene geringe hoeveelheid bases of ammonia kan bewaard, en de planten aangeboden worden, te meer nog daar vele zouten, altans die der alkalische aarden, zeer moeilijk oplosbaar, en alzoo in staat zijn langer tijd aan de inwerking van water weerstand te bieden, dan die der alkaliën, die door het regenwater worden weggespoeld.

BRACONNOT 2) verkreeg na uittrekking van 100 d. roet met water, 18,15 gr. van eene stof die gemakkelijk in alkaliën oploste.

1) Het aeq. gew. der koolstof = 75,33.

2) Ann. de chim. et de phys. t. XXXI f. 40. 1826.

en deze als een zuur verzadigde. Het was eene bruine oplossing die door zuren eene bruine stof liet vallen; azijnzuur-lood en salpeterzuur-kwikverzuursel vormden bruine nederslagen, en ontkleurden de vloeistof. Sulph. ferricus, chlor sodium, chlor-calcium vormden ook min of meer praecipitaten. Deze bruine stof gedroogd zijnde, is broos, zwart glimmend, bijna onoplosbaar in water. Met ammonia overgoten vereenigt zij zich hiermede als een zuur en laat na verdamping een blinkend overschot, dat oplosbaar in water is. Een zuur coaguleert deze oplossing; kalk ontwikkelt amm. BRACONNOT beschouwt deze stof als identisch met de door kunst verkregene uit houtzaagsel door behandeling met kali 1).

MULDER verkreeg uit roet eene verbinding van acid. humicum met ammonia die naphthaline bevatte, hare samenstelling was



De stof die BRACONNOT hier behandelde, was echter geen zuiver ulmine of ulminezuur, maar eene verbinding van beiden met ammonia.

BRACONNOT verkreeg nog eene stof uit roet, door bijvoeging van chloorwater-stofzuur bij het waterachtige afkooksel, die veel overeenkomst met ulmine had. Het was eene pekvormige stof, die door lang koken met water het vermogen verloor, hierin oplosbaar te zijn. Zij had volgens hem al de eigenschappen van door kunst verkregen ulmine.

BRACONNOT was de eerste die ontdekte, dat door behandeling van hout met kali, er zich eene aan humus gelijkende stof vormde, die door hem acid. ulmicum genoemd wordt. CHEVREUL zegt, dat ten gevolge van de inwerking van het alkali, de zuurstof der lucht wordt opgenomen, en hierdoor de verandering van het hout ontstaat. Behalve de

1) Ann. de Chim. et de phys. t. XII, f. 189.

stof door BRACONNOT asboline genaamd, verkreeg hij uit het roet nog verschillende zouten, eene stikstofhoudende ekstraktstof, hars, en humine, door hem ulmine genaamd in hoeveelheid van ongeveer 20 à 30 proc., waarvan BERZELIUS geloofte, dat zij in het roet aanwezig was als aan azijnzuur gebonden zure brandige hars.

Het ulminzuur door PELIGOT 1) onderzocht, werd door hem daargesteld, op de wijze door BRACONNOT gevolgd, namelijk door gelijke deelen bijtende kali en houtzaagsel in eenen zilveren kroes te verhitten, en acht te geven op de temperatuur waarbij de werking plaats vindt. Dit gesmolten mengsel werd in water opgelost en door een zuur nedergeslagen.

Bij deze verhitting tot op 300° ontwijken er water, brandige olie, waterstof en houtgeest, en er vormt zich hoofdzakelijk koolzure, zuringzure, mierenzure en ulminzure potasch. Het alzoo verkregen produkt is geel van kleur, doch wanneer de verhitting zonder voorzorg is geschied, dan is het geheel zwart, veolgens zijn gevoelen door de gevormde kool. Wanneer hij echter de temperatuur nauwkeurig regelde, dan verkreeg hij twee van elkander geheel verschillende produkten. Werd het mengsel zoodanig verhit, dat de inwerking gedeeltelijk tot stand kwam, en werd dan de oplossing in water door een zuur nedergeslagen, dan praecipiteerde er eene stroo gele zelfstandigheid, welke volgens PELIGOT de vorming van het ware ulminzuur voorafgaat, en van dit verschillend is door de elementen van water. Deze stof, die ongetwijfeld in zuiveren staat zou verkregen worden, indien men de twee door PAVEN onderscheidde zelfstandigheden van het hout aanwendde, gaf hem na ont-

1) J. v. Erdm. B. XVIII S. 188.

Compt. Rendu. t. IX p. 135.

leding 65 à 67 proc. koolstof en 6,5 proc. waterstof. Het ware ulminzuur verkrijgt men volgens hem, wanneer de inwerking der hitte zoolang is aangehouden, dat een gedeelte van de gevormde ulminzure kali begint ontleed te worden; zijne anlysen met koperverzuursel en chloorzure kali, aan het einde der buis, leverde op

koolstof	72,3	71,5	72,7	72,1	72,3	72,0
waterstof	6,2	6,1	5,8	6,3	6,0	6,4
zuurstof	21,5	22,4	22,1	22,6	21,7	21,6

Deze uitkomsten van stoffen op verschillende wijzen bereid, wijken aanmerkelijk af met die door BOULLAY verkregen, vooral in de hoeveelheid koolstof 1), waarvoor de oorzaak welligt moet gezocht worden in de toenmaals nog gebrekkige ontledingmethode, zoodat de stof niet geheel verbrand is geworden

De uitkomsten van PELIGOT worden door hem uitgedrukt als $C^{27}H^{14}O^6$, waaruit hij het atoomgewicht = 2838,458 afleidt. De analyses van PELIGOT wijken het meeste van alle anderen af en verdienen daarom het minste vertrouwen te meer daar het hem, niettegenstaande eene menigte proeven, niet is mogen gelukken, zouten van eene constante zamenstelling te verkrijgen, want zegt hij »het ulminzuur is als eene kleurstof, die zich met alle lichamen vereenigt, om daarmede een lak te vormen''¹⁾ Bovendien vond hij moeijelijkheid tot bepaling van het acq. gewigt in de onoplosbaarheid van deze stof in water, en de zwakke zure eigenschappen die zij vertoonde.

BRACONNOT en BOULLAY hadden aangenomen, dat het ulminzuur waterstof en zuurstof in reden tot water had, en de houtvezel bij zijne omzetting in ulminzure kali, HO verloor. De analyses van PELIGOT wederspreken dit, en

1) Zie boven, bladz. 61.

waren ze naauwkeurig geweest, dan zou het ulminzuur meer waterstof bevatten dan tot vorming van water benoodigd is.

De gele stof, die PELIGOT gelijktijdig bij de vorming van ulminzure kali verkreeg, is veranderlijk in samenstelling naar mate van den duur der inwerking of de temperatuur waarop zij heeft plaats gehad. In het tijdperk van het ontstaan dezer stof vindt men in het terug blijvende veel mierenzuur, terwijl dan, wanneer er zich ulminzuur heeft gevormd, in het overschot zuringzuur gevonden wordt, wiens vorming door GAY-LUSSAC onder dezelfde omstandigheden reeds vroeger was aangetoond.

PELIGOT noemt dit gele zuur *acide lign. humique*; en vond het zamengesteld uit:

koolstof	68,3
waterstof	6,2
zuurstof	25,5
	<hr/>
	100,0

Het zwarte zuur noemt hij *acide lign. ulmique*; het heeft tot samenstelling

koolstof	72,3
waterstof	6,1
zuurstof	21,6
	<hr/>
	100,0

Dit zuur vormt met bases zouten, wier samenstelling door de algemeene formule $MO + (C^{24}H^7O^6)$ kan worden uitgedrukt. Dit *acide lign. ulmique* is bruin, bijna zwart, onoplosbaar in water, oplosbaar in sterk zwavelzuur en in alcohol. Het vormt met de alkaliën bruine niet kristalliseerbare zouten die oplosbaar in water zijn, de overige zouten zijn onoplosbaar en kunnen door dubbele ontleding worden daargesteld.

De opvolgende vorming, bij het stijgen der temperatuur,

van mierenzure, zuringzure en koolzure kali, is met ontwikkeling van waterstof verbonden, wat door CHEVREUL ook vroeger reeds was opgemerkt. Die waterstof ontwikkeling kan geensins bevreemden, want de mierenzure kali verandert door afscheiding van waterstof in zuringzuur, terwijl de zuringzure kali door verhitting in koolzure kali wordt omgezet. Werd die verhitting van houtzaagsel en kali in plaats van in eenen openen kroes, in eene kolf die luchtledig was werkstelligd dan verkreeg PELIGOT bij de temperatuur van kokend kwik een produkt waaruit hij ulminzuur kon afzonderen. Hij komt tot het besluit dat het bewezen is, dat: de bruine produkten, die men in den turf, den gegisten tabak, de bruine bouwaarde en vele andere plantaardige en dierlijke stoffen vindt, niet allen identisch zijn, en dat men ze ten onregte gelijk gesteld heeft.

Wanneer men volgens MULDER 1) suiker met een zwak zuur, hetzij zwavel- of chloorwaterstofzuur bij matige warmte beneden het kookpunt behandelt, dan wordt de vloeistof bruin, en zet bruine vlokken af. Deze zijn een mengsel van twee stoffen, van welke de eene onoplosbaar in alkaliën, de ulmine, de andere oplosbaar in alkaliën het ulminzuur is. Was de suiker, of het zwavelzuur onzuiver, dan wordt de ulmine verontreinigd met zwavelzuren kalk en zwavelzuurloodverzuursel, hetgeen somtijds 1 à 1½ proc. bedragen kan.

Door afwassing waren deze produkten van de gebezigde zuren geheel te bevrijden, zoodat elke reactie met baryt en zilverzouten verdwenen was, waaruit met grond het gevolg getrokken mag worden, dat de zuren zich met deze produkten niet vereenigen, te meer nog, daar men dezelfde produkten verkrijgt, of men zwavel- of zeezoutzuur heeft aangewend.

1) Bulletin. t, a, p.

Ook MALAGUTI heeft dit aangetoond, daar hij de hoeveelheid zwavelzuur na 60 uren kokens nagenoeg niet verminderd vond, want 2,659 gr. zuur leverde nadien tijd 2,587 gr. terug. Van het alkali daarentegen, dat met het zuur verbonden was geweest, vond MULDER sporen aan de ulmine, welke door afwasschen alleen niet te verwijderen waren. Om het geheel vrij van alkali te verkrijgen, moet het vóór de afwassing met water, met een weinig zwak zeezoutzuur behandeld worden.

Om deze stoffen van water vrij te krijgen, werden ze door MULDER bij eene temperatuur van 130° in eenen lang aanhoudenden droogen luchtstroom gedroogd. Het acid. ulmicum vormt met bases in verschillende hoeveelheden zouten, welke op eene lagere temperatuur het water verliezen dan het zuur zelf, zoodat zij dit bij 140° reeds anhydrisch bevatten, terwijl het zuur bij 195° zamengesteld is uit $C^{30}H^{12}O^{12}$. Ook is uit de proeven van MULDER gebleken, dat het ulminzuur door eene sterke drooging gedeeltelijk onoplosbaar in water en alkaliën wordt.

Een mengsel van ac. ulmicum en ulmine, door MULDER verkregen bij de behandeling van suiker met chloorwaterstofzuur, in verhouding van 1 deel zuur op 40 deelen water en 12 deelen suiker, op eene temperatuur van 80°, werd met potasch uitgetrokken en de gefiltreerde oplossing door zwavelzuur in overmaat nedergeslagen. Het bezinksel werd afgewasschen en gedroogd. Tusschen 140° en 170° ontweek er geen water, doch boven deze laatste temperatuur vertoonde er zich een weinig tot aan 195° als wanneer bij hoogere verwarming er azijnzuur begon te ontwikkelen, welke ontwikkeling met het stijgen der temperatuur toenam.

Niettegenstaande de afwassing langen tijd was voortgezet, leverde deze stof na verbranding eene groote hoeveelheid asch, door aanhangend alkali teweeg gebragt, hetgeen door trekking

met zwak zeezoutzuur geheel te verwijderen was. 0,531 van deze zuivere stof bij 195° gedroogd, gaven na ontleding 1,324 koolzuur en 0,202 water, de analyse leverde dus op:

	gevonden	berekend
koolstof	68,95	68,98
waterstof	4,23	3,94
zuurstof	26,82	27,08 1)
	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00

Hetgeen kan worden voorgesteld door $C^{40}H^{14}O^{12}$. Deze samenstelling der stoffen bij 195° gedroogd, komt dus overeen met die van het zuur in de zouten, wanneer zij bij 140° gedroogd zijn, want voor het dubbel-zout van zilververzuursel en amm. vond MULDER de samenstelling op 140°



en voor die van het onzijdige ammoniazout



Op de samenstelling dezer zouten werd de boven aangegevene formule voor de compositie van dit zuur door MULDER gegrond. Tot bepaling van het ware aeq. gewigt werden drie afzonderlijke oplossingen van het onzijdige potaschzout door zwavelzuur-koperverzuursel, onzijdig azijnzuur-loodverzuursel en chlorbarium nedergeslagen. Uit de medegedeelde formule $C^{40}H^{14}O^{12}$ is het at. gewigt = 4432,19

Uit het barytzout = 6086

» » loodzout = 3102

» » koperzout = 4335

» » potaschzout = 4187

Dezelfde onzijdige oplossing van het potaschzout gaf dus met eenige onzijdige zouten verschillende verbindingen, waarvan het ulminzure-koperverzuursel het eenige onzijdig is, terwijl

1) Bulletin. pag. 11.

2) Idem. „ 10.

het barrytzout zamengesteld is uit 2 at. bases en 3 at. zuur; het loodzout uit 4 at. bases en 3 at. zuur; het potaschzout uit 1 at. bases en 1 at. zuur overeenkomende met de zamenstelling van het onzijdige ammoniazout. Over het algemeen wordt het atoom gewigt een weinig te laag gevonden, wanneer men gebruik maakt van potasch tot de verzadiging, daar de bruine kleur de onderkenning der onzijdigheid hinderlijk is; van daar dat de ammonia zouten naauwkeuriger het atoomgewicht aangeven, dewijl de overmaat van ammonia gedurende de uitdamping vervlugtigt.

Het zuur, door MULDER uit den friesschen-turf verkregen, bestond bij 140° uit $C^{40} H^{14} O^{12} + 4 HO$.

Het deelde alle eigenschappen met dat door kunst verkregen, verbond zich met dezelfde hoeveelheid bases, doch de zouten verschilden door 2 at. water. Zoo vond hij bijv. het ammoniazout zamengesteld uit



Deze stof substitueert derhalve 1 aeq. HO tegen 1 aeq. NH^5 .

Het acid. ulmicum, uit de poedervormige stof van eeren ouden wilgenboom afgezonderd, vond MULDER, na verbinding met ammonia zamengesteld uit $C^{40} H^{12} O^{12} + NH^5 + 5 HO$. Zij verschilt dus van de vorige, waarom MULDER deze stof uit den wilgenboom als acidum humicum beschouwt in verbinding met ammonia en geensins als ulminzuur 1). Werd zij met potaschloog behandeld dan ontweek er ammonia, hetgeen na ontleding bleek een half aeq. te zijn geweest.

De natuurlijke ammoniazouten kunnen volgens hem niet met de door kunst verkregene vergeleken worden, wanneer beiden niet onder dezelfde omstandigheden verkeerren. De natuurlijke verbindingen, verkregen uit den turf door eene

1) Bulletin. p. 53.

oplossing van koolzure soda, en hieruit door een zuur neder-geslagen, behielden des niettegenstaande 1 aeq. ammonia, waarvan zij de helft door behandeling met eene zwakke kali-loog verloren.

Om beide produkten met elkander te vergelijken, loste MULDER de ulmas ammon., door kunst verkregen, in kool-zure soda op, sloeg haar met zwavelzuur neder, en filtreerde den nederslag af. De vloeistof liep helder door, zoo lang er nog zuur aanwezig was, doch toen dit verwijderde, loste de nederslag zich in het waschwater op.

Hierin bestond nu het verschil tusschen het door kunst bereidde, en het natuurlijke, want bij het laatste kleurde het waschwater zich reeds van den beginne af. MULDER meent dat dit verschil gelegen is in de hoeveelheid ammonia, die in de verbinding aanwezig is, zoodat, naar mate deze grooter is, de nederslag zich gemakkelijker oplost, als zijnde oplosbaar in zwavelzure-ammonia en in chloor-ammonium.

De natuurlijke verbindingen in den turf bevatten derhalve 1 aeq. amm., terwijl de door kunst verkregene, onder de zelfde omstandigheden slechts $\frac{1}{2}$ aeq. bevatten.

Door de inwerking van zuren en alkaliën op deze stoffen, verkreeg MULDER dezelfde produkten als uit de suiker. De eerste inwerking bestond hierin, dat, onder opslorping van zuurstof, de ulmine en het acid. ulmicum, in humusachtige werden omgezet.

Daarna gaat de opslorping van zuurstof voort en er ontstaat micrenzuur en eene nieuwe zwarte stof, die even als de humusachtige, in eenen oplosbaren en onoplosbaren vorm kan verkregen worden. De sterkste alkaliën brengen deze stof ook voort, doch behoeven dan geene overmaat van damp-kringslucht. Gaat de inwerking voort, dan worden de elementen van water uit die zwarte stof afgescheiden, welke afscheiding zoolang voortgaat tot zij geheel ontleed is. Uit de proeven

van MULDER blijkt het, dat om ulmine in humine om te zetten, men de eerste slechts met eenig sterk zwavelzuur in aanraking met dampkingslucht behoeft te koken, opdat $C^{40} H^{16} O^{12}$ eindelijk $C^{30} H^{15} O^{15}$ worde.

Die zelfde behandeling geldt ook voor de omzetting van ulminezuur in humuszuur, met dit onderscheid, dat er drie at. water worden vastgelegd en de stof voor een gedeelte onoplosbaar wordt, zoodat $C^{40} H^{14} O^{12}$ ten deele $C^{40} H^{12} O^{12}$ en ten deele $C^{40} H^{15} O^{15}$ oplevert. MULDER vermoedt, dat het water, hetwelk zich door opneming van zuurstof met H vormt, de onoplosbaarheid der stof veroorzaakt, door zich met $C^{40} H^{12} O^{12}$ te verbinden.

Door voorzigtige vermenging van sterk zwavelzuur met ulmin of ulminzuur, verkrijgt men dezelfde produkten. Een sterk zuur geeft een eenvoudig middel aan de hand, om ulmine in humine, acid. ulmic. in acid. humicum te veranderen. Die vermenging moet echter zeer voorzigtig geschieden, want is dit het geval niet, dan ontstaat er eene eigene zwarte stof, die door MULDER als goed gevormd en van eene constante samenstelling, door inwerking van chloor-waterstofzuur of bijtende kali verkregen is. Tijdens de omzetting der humusachtige in deze zwarte stof vormt er zich mierenzuur. Die zwarte zelfstandigheid is moeilijk door kokend salpeterzuur te ontleden, terwijl de vloeistof acid. nitrohumicum bevat; het terug blijvende wordt niet rood, zoo als het acidum humicum, indien dat op dezelfde wijze wordt behandeld. Het chloor is zonder werking op deze stof, zij verhoudt zich in vele opzigten als kool, doch verbrandt moeilijk. MULDER vond uit de analyse hare samenstelling = $C^{54} H^{15} O^9$.

Gaat de inwerking van bijtende kali op deze stof tot smelting toe, dan ontwijkt er waterstof, en een weinig koolzuur verbindt zich met de potasch. De geheele massa is in eene zwarte, in alkaliën onoplosbare zelfstandigheid veranderd, die

bij 140° gedroogd, zamengesteld bleek te zijn uit $C^{54} H^{10} O^6$, verschillende alzoo met de vorige door 3 at HO. Houdt de inwerking nog langer aan, dan ontwijkt er meer en meer waterstof, vergezeld van eenen branderigen reuk. Nu met water vermengd verkreeg men een zwart poeder, onoplosbaar in water, waarvan de samenstelling bleek te zijn $= C^{54} H^7 O^5$ en alzoo weder door 3 at. HO van het vorige verschillend. MULDER veronderstelt, dat door langere inwerking en gedurige afscheiding van 3 HO men eene samenstelling zou kunnen voortbrengen van $C^{54} H^4$, die weder op hare beurt onder gedurige ontwikkeling van waterstof, zou ontleed worden tot dat eindelijk al de koolstof in koolzuur, door middel van de zuurstof van het water en der potasch, zou omgezet zijn, want, hetgeen aan dit vermocden veel grond van waarschijnlijkheid bijzet, is dat een gedeelte van deze stof met eene groote overmaat van kali verhit geheel ontleed werd, en niets dan koolzure potasch achterliet. Wij zien derhalve uit deze uitvoerige en naauwkeurige proeven, dat: sterke zuren de humusachtige stoffen ontleden in mierenzuur en eene onoplosbare zwarte stof $= C^{54} H^{15} O^9$; dat de alkaliën die zelfde zwarte stof onder bijzondere omstandigheden ook voortbrengen, en door voortdurende inwerking, H en O als water doen afscheiden; dat er waterstof ontwijkt en koolzuur gevormd wordt. $C^{40} H^{15} C^{15}$ gaven MULDER door deze behandeling in het geheel H^8 en 6 (CO^2). Het gevoelen van MULDER is, dat deze stoffen als mengsels moeten worden aangezien en geene plaats onder de overigens goed onderscheiden humusachtige-stoffen behooren in te nemen. Hiervan is alleen uitgezonderd de stof $C^{54} H^{15} O^9$, verkregen door inwerking van chloorwaterstofzuur op proteïne, en door potasch op kunstmatige humine, daar zij eene constante samenstelling bleek te bezitten en telkens onder geheel van elkander verschillende omstandigheden werd te voorschijn gebragt.

BERZELIUS 1) geeft op, dat de ziekelijk afgescheidene vloeistof die gedurende den zomer uit de olmboomen uitzweet, azijnzure en koolzure potasch bevat, en eene soort van slijm of extraktstof opgelost houdt, die door gemeenschappelijke werking van lucht en alkalien spoedig in een bruin extrakt-afzetsel veranderd wordt. VAUQUELIN en KLAPROTH 2) die deze uitzweeting des olmbooms onderzochten, vonden dat het eene drooge bruine stof was, in water oplosbaar, uit welke oplossing zij door alcohol en zuren kon nedergeslagen worden. Toen KLAPROTH zijne ontdekking bekend maakte, begon men alles, wat uit eene alkalische oplossing door zuren kon worden nedergeslagen, met den naam van ulmin te bestempelen; daarom verwerpt BERZELIUS dien naam, daar hij tot den olmboom geene andere betrekking heeft als tot iedere andere plant. Het ontstaan in den olmboom verklaart BERZELIUS zóó, dat het slijm van den bast door invloed van de dampkringslucht zulk eene verandering ondergaat, dat het met extraktafzetsel overeenkomt, waardoor het bruin gekleurd en door zuren kan nedergeslagen worden. THOMSON 3) die later het onderzoek van KLAPROTH over deze stof met de proefnemingen van BERZELIUS over de slijmerige stoffen van den *Pinus silvestris* en den kinabast vergeleek, kwam tot het besluit, dat de slijmerige stof uit die verschillende basten eene en dezelfde was, en noemde haar ulmine. Zijn gevoelen verschilt alzoo met dat van BERZELIUS, die het slijm uit den *Pinus sylvestris acid. pecticum* noemde en als eene geheel andere stof dan die uit den kinabast beschouwt, daar deze door zuren niet kon gepraecipiteerd worden, wat met het slijm uit

1) Thoms. Ann. t. II, 344.

Leerb. der Scheik. D. IV. p. 519.

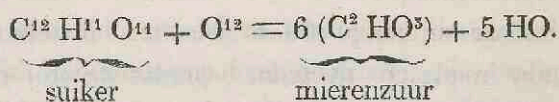
2) J. von Gehlen. t. IV. 329.

3) THOMSON in zijn Annalen, t. II, 395.

den *Pinus sylvestris* wel het geval was. Men beschouwde toen de algemeene eigenschappen van het ulmin als: onder zekere omstandigheden oplosbaar te zijn in alcohol, hierin geleiachtig te worden en door zuren met eene bruine kleur te worden gepraecipiteerd. Later gaf BRACONNOT dezen naam aan de met extraktafzetsel overeenkomende stof, waarin houtzaagsel door behandeling met potasch hydraat werd omgezet, en aan die welke alcohol uit roet trok, stoffen, die, zooals wij boven gezien hebben, geen zuivere ulmine zijn, maar grootendeels uit ulminzuur bestaan.

Alzoo werd de naam ulmin toegekend aan eene menigte stoffen van uiterlijk overeenkomende eigenschappen, doch van aanmerkelijke scheikundige verscheidenheid in samenstelling, zoodat zelfs de stof die alkali uit humus-extrakt trok, onder den naam van ulmin werd aangeduid.

Bij de omzettingen der rietsuiker door zuren, waartoe in de eerste plaats die in druivensuiker moct gebragt worden, vervalt zij volgens MALAGUTI 1), indien de lucht is buiten gesloten geweest, in ulminzuur en water. Heeft de lucht toegang gehad dan wordt er zuurstof opgenomen en mierenzuur gevormd, zooals de volgende vergelijkingen duidelijk maken



Volgens HERMANN 2) wordt er bij deze behandeling niet alleen zuurstof maar ook stikstof uit den dampkring opgenomen, waardoor het verkregen produkt, en vooral het humuszuur, stikstof bevat. MULDER vond sporen van ammonia,

1) Poggend. B. XXXVII, 107.

Ann. de chim. et de phys. t. LIX, p. 407.

2) J. v. Erdm. B. XXII, 68.

wanneer het acid. ulmicum uit eenen ouden wilgenboom met pot. caust. gewreven werd 1).

Het volgende zijn hoofdzakelijk de uitkomsten eener onderzoeking door MALAGUTI in het werk gesteld, over de inwerking van verdunde zuren op riet- en druivensuiker.

De aanleiding van zijn onderzoek was de waarneming, dat na lang koken eener oplossing van suiker en salpeterzuur-zilververzuursel, na afscheiding van al het zilver, nog eenen nederslag ontstond, die alleen door het salpeterzuur kon veroorzaakt zijn. Om hiervan zekerheid te hebben loste hij 50 gr. rietsuiker in 150 gr. overgehaald water op, en voegde hierbij 4 gr. geconcentreerd salpeterzuur, plaatste de kolf in een waterbad, en sloot de opening met eene zigzag gebogene buis, waarin zich de damp kon condenseren. Na 15 uren kokens was de vloeistof donker rood geworden, en er zweefde eene zwartachtige massa in, die deels uit glimmende deels niet glimmende plaatjes bestond. Het koken werd toen nog gedurende 80 uren voorgezet,

Nu was de vloeistof donker rood, reikte naar mierenzuur en had eenen nog overvloediger nederslag afgezet. Een gedeelte van de vloeistof leverde bij overhaling mierenzuur.

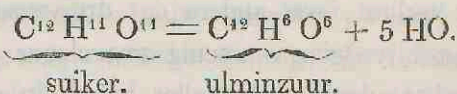
De zwarte nederslag werd door amm. in tweeën gescheiden in een oplosbaar en onoplosbaar gedeelte. MULDER bezigde hiervoor soda in plaats van amm., omdat de stof de ammonia met hardnekkigheid terug hield.

Het oplosbare gedeelte vertoonde alle kenteekenen van ulminzuur, het onoplosbare werd volgens MALAGUTI door eene bijzonderheid gekenmerkt en door hem ulmin genoemd.

Eveneens als salpeterzuur, verhielden zich zwavel- en zeezoutzuur, ook zuring-, wijnsteen-, druiven- en citroenzuur, phosphor-, arsenik-, phosphorig- en arsenigzuur, hunne werking was afhankelijk van den graad van sterkte.

1) Bulletin. p. 52.

Had de lucht geenen toegang, dan vormde er zich geen mierenzuur, zooals eene opzettelijk in het werk gestelde proef aantoonde. MALAGUTI kookte tot dat einde eene suikeroplossing gedurende 30 uren met een zuur, in eenen met koolzuur gas gevulden toestel; er vormde zich alleen ulminzuur, op de volgende wijze



Om echter zeker te zijn, dat er geene andere produkten bij deze bewerking werden voortgebracht, stelde hij het volgende quantitatief onderzoek in. In eene kolf, die in een waterbad stond en met eene inrigting was voorzien tot condensatie van den damp, liet hij eene oplossing van 40 gr. suiker in 120 gr. water met 2 gr. zwavelzuur vermengd, gedurende 84 uren koken. Hieruit zonderde hij de gevormde ulmin en het ulminzuur af. Zij wogen bij 110° gedroogd 13,011 gr. = 7,499 koolstof. De vloeistof vermengd met versch gepraecipiteerde koolzure baryt werd gefiltreerd. In de oplossing was nu alleen mierenzure baryt, onveranderde suiker en druiven suiker, twee soorten die voor de gisting geschikt waren. Door bijvoeging van zooveel zwavelzuur als voldoende was om de baryt te verwijderen, zonderde hij door overhaling het mierenzuur af, verzadigde het destillaat met koolzure soda en bepaalde de hoeveelheid mierenzuur door koken met kwikzilver chlorid. Het ontwijkende koolzuur werd in eene ammoniakalische oplossing van chlor barium opgevangen. Hij verkreeg hieruit 1,470 koolstof. Van de hoeveelheid terug geblevene suiker werd de helft in gisting gebracht, waaruit het geheele gehalte aan koolstof = 18,724 gevonden werd. Uit de totale hoeveelheid koolstof bleek dat er van de 40 gramm. suiker, 21,276 gr. waren ontleed geworden, en stelde deze proef buiten elken twijfel, dat er behalve ulmin, ulminzuur en mierenzuur

geene andere produkten uit de suiker waren gevormd. Verder zegt hij, dat het niet de rietsuiker is die deze produkten geleverd heeft, maar de druivensuiker, waarin de rietsuiker te voren was omgezet. Als reden daarvoor geeft hij op, dat de vorming van ulmin en ulminzuur eerst na eene koking van 15 à 20 uren begint, juist dan wanneer de vloeistof hare polariteit verliest, ten andere dat druivensuiker in water opgelost en met bijvoeging van eenig zwavelzuur gekookt, zich even als rietsuiker, doch veel sneller in ulmin en ulminzuur omzet.

Na al het bovenstaande beschouwd MALAGUTI het voor bewezen, dat verdunde mineraal- en plantenzuren, de in water opgeloste rietsuiker, door lang koken in druivensuiker en bij toetreding der dampkringslucht in mierenzuur veranderen, en dat deze verandering, wanneer ze door koking is begonnen, in de koude verder voortgaat, zoodat eene suikeroplossing, die met een zuur eenigen tijd was gekookt, nog lang na het filtreren ulminzuur in den vorm van vlokken afzet. Dat eene kleine hoeveelheid van een zuur op dezelfde wijze werkt als eene groote, doch langzamer; een weinig verdund zuur sneller dan een sterk. Dat de verdunde zuren onder invloed van de dampkringslucht de suiker in mierenzuur omzetten kunnen, en dat de alkaliën dezelfde werking op de suiker uitoefenen als de zuren. Ook volgens MULDER 1) bestaat de inwerking van zuren op suiker daarin, dat er ulmin en ulminzuur gevormd wordt, doch dat tot de vorming van mierenzuur de toegang der dampkringslucht niet noodzakelijk is, daar het mierenzuur een ontledingsprodukt der suiker is 2), dat verder de ulmine door dezelfde inwerking in humus veranderd wordt onder opsorping van zuurstof, terwijl er behalve mierenzuur

1) Bulletin.

2) Bulletin, p. 24.

eene nieuwe zwarte stof gevormd wordt, die in eenen, in alkaliën oplosbaren en onoplosbaren toestand kan verkregen worden.

De alkaliën brengen volgens hem dezelfde stof voort, waartoe echter de toetreding der dampkringslucht minder noodzakelijk is.

Eene soortgelijke verandering heeft er ook plaats, wanneer door verrotting van cellulose en andere indifferente stoffen, ulmine of ulminezuur gevormd wordt, met dit onderscheid, dat er dan geen mierenzuur ontstaat, daar dit zuur door opneming van zuurstof in CO^2 en HO vervalt.

De proeven van STEIN hebben het eerst de aanwijzing gegeven, dat de ulmine 4 at. waterstof meer bevat, dan de humine; terwijl het uit zijne proeven blijkt, dat BOULLAY en MALAGUTI de ontleding van niet geheel drooge stof hebben in het werk gesteld. STEIN verkreeg van de stof, ontstaan door inwerking van een zuur op suiker, bij 140° gedroogd, als gemiddelde uit 5 analyses

	gevonden	berekend
koolstof	64,30	64,10
waterstof	4,70	4,45
zuurstof	31,00	31,45

hetgeen hij voorstelt $= \text{C}^{40} \text{H}^{14} \text{O}^{12} + 3 \text{HO}$. Zij verschilt van de uitkomst, door MULDER verkregen, door HO , wanneer de stof op 165° gedroogd was, en door 3 at. indien dit op 195° was geschied, eenen warmtegraad, waarop volgens hem de ulmine anhydrisch is.

BOUCHARDAT¹⁾ de inwerking van zuren op suiker nagaande, ging uit van vier verschillende suikersoorten, te weten:

1. rietsuiker;

1) J. v. Erdm., B. VII, S. 75.

2. druivensuiker, verkregen door inwerking van SO^5 op rietsuiker;

3. gekristalliseerde druivensuiker, uit rozijnen verkregen;

4. gekristalliseerde druivensuiker, uit amyllum door SO^5 voortgebracht.

Van iedere soort werden 10 gr. met 50 gr. water en 1 gr. gewoon zwavelzuur gedurende eenige minuten gekookt. De vorming van ulminzuur had spoedig plaats, en wel in deze volgorde, dat zij het eerst ontstond bij de rietsuiker, vervolgens bij No. 2, bij 3 en eindelijk bij No. 4 op eene zeer merkwaardige van de andere afwijkende wijze. Deze volgorde vond altoos plaats onafhankelijk van de hoeveelheid en de soort van zuur, dat gebezigd werd. Hij trekt daar uit het niet onbelangrijk besluit, dat, wanneer de ontledende invloed van het zwavelzuur op de rietsuiker ter regter tijd wordt opgeheven, de verdere inwerking van het zuur veel langzamer plaats vindt, dan dit bij eene onafgebrokene inwerking het geval zou zijn geweest, zoodat het schijnt als of de elementen vaster aan elkander zijn verbonden geworden, en daardoor de verstorende inwerking van het zwavelzuur langer weerstand bieden.

Behandelt men volgens MULDER 1) de suiker met een zwak zuur in eene platte schaal, zoodat de lucht vrijen toegang heeft, dan wordt de vloeistof spoedig gekleurd en geeft eenen overvloediger nederslag dan wanneer men de koking in een gesloten vat en uitvoer brengt. Door koking ontstaan de ulmine en het ulminezuur veel spoediger, dan door trekking, zelfs al bezigt men een sterker zuur. De zwarte stof vormt zich aan de oppervlakte, terwijl de bruine door de gansche massa ontstaat. MULDER verkreeg even als MALAGUTI bij de overhaling mierenzuur, doch vond tevens dat een gedeelte van dit zuur zoo hard-

1) Bulletin, 1840.

nekkig met de humusstoffen verbonden bleef, dat zelfs zwakke alkaliën niet in staat waren, het er van te verwijderen. Het mengsel van stoffen, dat na ontleding van de suiker door chloorwater-stofzuur bij 80^o verkregen was, behandelde hij met ammonia. Hetgeen daarin niet oploste, werd met chloorwater-stofzuur getrokken, ten einde de aanhangende ammonia te verwijderen, met water afgewasschen, en in een waterbad gedroogd.

1,796 verloren tot op 140^o gedroogd 0,166 of 9,2% water. Boven 140^o verkreeg men nog meer water, doch vermengd met azijnzuur, hetgeen met het stijgen der temperatuur toenam. Van drie proeven waren de uitkomsten bij 140^o gedroogd, als volgt:

	I	II	III	berekend
koolstof	65,27	65,64	65,44	65,65
waterstof	4,52	4,50	4,38	4,28
zuurstof	30,21	29,86	30,18	30,07



De verandering van ulmine in acid. ulmicum door den invloed van alkaliën, is volgens MULDER niet toe te schrijven aan de ontleding der onoplosbare humaten in oplosbare daar de zuivere stof uit suiker verkregen, dit wederspreekt. Alles wat onoplosbaar is, hetzij ontstaan uit turf, hetzij uit suiker, wordt niet door behandeling met alkaliën oplosbaar, daar er volgens MULDER immer een gedeelte onoplosbaar blijft. Het onoplosbaar gedeelte van den turf is een mengsel van vele stoffen; dat van de bruine of zwarte stoffen uit de suiker heeft de samenstelling van de oorspronkelijke stof zelve, indien de bewerking regelmatig plaats had.

Opmerkelijk is hetgeen MULDER heeft aangetoond, dat een zeer sterk zuur het vermogen heeft humuszuur in humine om te zetten, eene werking die juist tegen gesteld is aan die der alkaliën. In het algemeen heeft MULDER opgemerkt, dat het

in alkaliën onoplosbare gedeelte kleiner is in de oorspronkelijk bruine stoffen, dan in de oorspronkelijk zwarte, daar deze laatsten somtijds hieruit geheel bestaan.

Uit al het medegedeelde blijkt, dat de zamenstellingen van de vier behandelde stoffen, ulmine en humine, ulminezuur en huminezuur onderling verschillend zijn. Die verschillen zijn zoo groot, dat men ze in alle opzigten zuiver onderscheidend noemen kan. Wij noemden als onderscheid tusschen de ulmine en humine stoffen de kleur, die bij de eerste bruin bij de laatste zwart was, doch dit is geen afdoend kenmerk, daar het ulminezuur en de ulmine in massa beschouwd, veel overeen komen met de humine en het humuszuur. In de alkalische oplossingen en in de versch nedergeslagen metaalzouten is dit verschil duidelijker. Opmerkelijk is het, dat het acid. ulmicum en de kunstmatig bereide ulmaten en het kunstmatige humuszuur onoplosbaar zijn in de onzijdige alkalizouten, terwijl daarentegen het natuurlijke ulminezuur uit den ligten turf, in deze oplossingen gemakkelijk wordt opgelost. Deze eigenschap geeft een gemakkelijk middel aan de hand, om beiden te kunnen onderscheiden. Volgens MULDER ligt de oorzaak daarvan naar alle waarschijnlijkheid in de verschillende natuur dier stoffen zelven.

Behalve deze eigenschap is het kunstmatige humuszuur polymeer met het natuurlijke. De stof uit den turf verschilt met die uit de aarde, doordien de eerste 2 aeq. HO, of 1 aeq HO en 1 aeq. NH₃, minder bevat dan de laatste. Beiden mogen derhalve niet als identisch beschouwd worden.

Als kenmerkend verschil mag verder genoemd worden, dat de ulmine-stoffen door ieder krachtig agens in humusachtige worden omgezet; zelfs zwakke zuren veranderen de bruine stoffen in zwarte, terwijl het omgekeerde nimmer plaats heeft.

MULDER heeft nog zeer uitvoerige onderzoekingen met

verschillende reagentia op verscheidene zoowel kunstmatige als natuurlijke stoffen, in het werk gesteld, ten einde de verschillende reactiën op deze stoffen na te gaan. Het zou ons echter te ver voeren, ze hier ook zelfs verkort mede te deelen, weshalve wij daaromtrent naar meergemeld Bulletin verwijzen. Eene reactie mogen wij om de belangrijkheid niet achterwege laten, namelijk om humuszuur uit aarde verkregen te onderscheiden van de andere humuszuren. Indien men humuszure-ammonia uit aarde, en kunstmatige ulminzure en humuszure ammonia met sterk salpcterzuur ontleedt, dan geven de twee laatst genoemden, bij aanwending van hitte, een schoon helder rood poeder dat in het zuur onoplosbaar is, terwijl de vloeistof *helder rood* wordt. Eerstgenoemde verbinding daarentegen geeft van den beginne af eene bleek-roode zelfstandigheid die bij aanwending van warmte als eene *bruine* vloeistof oplost.

Onder de veranderingen, die de humusachtige stoffen door verschillende agentia ondergaan, en waarvan wij er eenigen in den loop van dit werk hier en daar beschouwd hebben, mogen voorzeker wel eene afzonderlijke beschouwing waardig geacht worden, de produkten door de inwerking van salpcterzuur verkregen.

In het algemeen worden de humus-stoffen door sterk salpeterzuur zelfs bij de gewone temperatuur ontleed. Bezigt men daarentegen slap zuur, dan verkrijgt men eene rood gekleurde oplossing en een rood poeder, dat door filtrering afgezonderd, het door MULDER met den naam van nitro-humuszuur bestempelde ligchaam daarstelt (zie acid. apocrenicum).

Het is een steenrood poeder, oplosbaar in water en alcohol, onoplosbaar in aether. Het is zeer moeilijk brandbaar en vereischt bij de ontleding eenen stroom zuurstofgas, om geheel te verbranden. Het verhoudt zich als een zuur, en schijnt eene goed gevormde stof te zijn. De geschikste graad tot

drooging vond MULDER op 120°, bij deze temperatuur gedroogd, bleek zij zamengesteld te zijn :

	I	II	berekend
koolstof	55,14	55,43	54,98
waterstof	3,33	3,49	3,37
zuurstof		38,10	38,98
stikstof		2,98	2,67

In ammonia opgelost en tot droog wordens uitgedampt, gaf dit ammoniakzout na ontleding op 120° gedroogd :

	gevonden	berekend
koolstof	51,67	51,68
waterstof	4,33	4,22
zuurstof		26,62
stikstof		7,48

overeenkomende met $C^{48} H^{16} O^{24} N + 2 NH^3 + 2 aq.$

Het zilverzout uit het potaschzout bereid, was zamengesteld uit :

	gevonden	berekend
zilververzuursel	30,31	30,33
Ac. nitro humic.	69,69	69,67

waaruit het gevonden at. gew. = 3388, het berekende 3335,27. Het loodzout op dezelfde wijs bereid, bevatte eene dubbele hoeveelheid basis als het zilverzout. MULDER komt hierdoor tot de veronderstelling, dat de ware samenstelling van het anhydrische nitro-humuszuur zonder twijfel overeenkomt met $C^{48} H^{16} O^{24} N$, indien de stof op 120° gedroogd was. Hooger verhit werd zij ontleed. Het vrije zuur bevatte even als de zouten immer 2 at. HO.

De overige produkten van ontleding door salpeterzuur zijn behalve dit zuur, mierenzuur, zuuringzuur en salpeterigzuur. Onder de andere produkten, door de inwerking van verschillende agentia op de humusachtige stoffen verkregen behooren, behalve de reeds beschrevene, ook nog die door

de inwerking der chloor ontstaan. Het is MULDER die deze inwerking heeft nagegaan. De vier behandelde lichamen, de bruinen zoowel als de zwarten, ondergaan dezelfde veranderingen, wanneer men chloorgas door hunne waterachtige oplossingen stroomen laat. Allen gaan na langer of korter inwerking over in eene chloor bevattende stof. Hierbij veranderen zij na drooging hunne bruine of zwarte kleur, hetzij in bleek rood, steen rood, of oranje. Deze oranje kleurige stof is het nieuwe ligchaam, dat, uit welke stof ook afkomstig en op welke wijze ook bereid, steeds dezelfde zamenstelling bleek te bezitten en uit dien hoofde door MULDER als eene constante verbinding werd aangezien.

Niet altoos echter was dit ligchaam even spoedig daargesteld. Werd chloorgas door onzijdige ulminzure potasch geleid, dan ontstond het terstond, terwijl het acidum humic. in den staat van gelei met water, of de humine met een alkali en water vermengd, eene langere inwerking vereischte, zoodat zij bij laatstgemelde gedurende 20 tot 40 uren moest worden voortgezet, alvorens de humine in het nieuwe ligchaam was veranderd. Deze stof aan de lucht gedroogd, behield nog altoos een weinig chloorwater-stofzuur, dat zij eerst bij eene hooge temperatuur afstond. In den toestand van gelei is zij zonder reuk, weinig oplosbaar in water, indien dit nog eenig zuur bevat, doch de waschwaters kleurden zich zoodra het water vrij van zuur begon door te loopen; oplosbaar in alcohol, uit welke oplossing het door water niet wordt nedergeslagen; in aether onoplosbaar; zeezoutzuur is er noch koud noch heet van eenigen invloed op. Salpeterzuur ontleedt het bij warmte, eene roode stof voortbrengende, die dezelfde is als door dit zuur uit de humusachtige stoffen direkt wordt voortgebracht. Slap zwavelzuur is zonder werking; sterk zwavelzuur lost het met eene bruine

kleur op, waaruit water bruine vlokken nederslaat, die door MULDER voor humuszuur worden aangezien. Zwakke alkaliën lossen het met eene bruine kleur op. Eene geconcentreerde bijtende potasch oplossing lost haar op, terwijl de kleur bruiner en bruiner wordt naarmate de inwerking voortgaat. Uit de waterachtige oplossing wordt zij door zuren nedergeslagen, welke nederslag al de eigenschappen van humuszuur aanbiedt. MULDER heeft van dit op verschillende wijze bereide chloor-huminzuur, de ontleding bewerkstelligd. Zijne uitkomsten waren 1):

	I	II	III	berekend
koolstof	50,53	50,80	51,41	51,49
waterstof	3,34	3,30	3,35	3,41
zuurstof	36,26	35,96		35,78
chloor	9,87	9,94		9,32

No. I was verkregen door chloorgas te leiden in eene oplossing van ulm. kalic., gedroogd bij 120°.

No. II uit een mengsel van humine en ulminzuur in water.

No. III uit humine in water.

Deze getallen komen overeen met $C^{53} H^{12} O^{16} Cl + HO$. Bij eene hoogere temperatuur gedroogd, verliest het 1 at. water. Het zuur, verkregen door chloorgas in eene oplossing van humuszure-amm. te voeren, gaf bij 155° gedroogd de volgende samenstelling:

	gevonden	berekend
koolstof	53,41	52,75
waterstof	3,49	3,23
zuurstof	32,36	34,48
chloor	10,74	9,54

= $C^{53} H^{12} O^{16} Cl$.

Het is een, één basisch zuur, waarvan door MULDER het

1) Bulletin 87.

barytzout onderzocht werd, dat bij 118° nog 1 at. HO bleek te bevatten, hetwelk op eene hoogere temperatuur kon verdreven worden. De ontleding gaf de samenstelling:

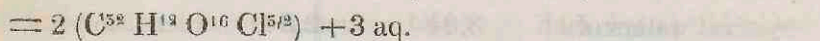
	gevonden	berekend
koolstof	43,09	42,85
waterstof	3,04	2,84
zuurstof	29,98	29,78
chloor	8,64	7,76
baryt	15,25	16,77

Het ontstaan van dit zuur verklaart MULDER alzoo: dat er gedurende de inwerking water ontleed wordt, waarvan de waterstof zich met een gedeelte chloor tot zeezoutzuur verbindt, terwijl de zuurstof van het water benevens een ander gedeelte chloor zich met de humusstof verbinden; van daar dat in de vloeistof chloorwater-stofzuur aanwezig is. MULDER verkreeg ook een bi-chloorhuminezuur op dezelfde wijze uit eene ammoniakalische oplossing van de stof uit den zwarten turf. Bij 120° gedroogd bleek zij zamengesteld uit:

	gevonden	berekend
koolstof	46,00	46,09
waterstof	3,40	3,30
zuurstof	34,48	33,92
chloor	16,12	16,69

Zij verschilt dus van de vorige, door HO. en Cl., en zou bestaan = $C^{52} H^{12} O^{16} Cl.^2 + 2 aq.$, waardoor zij 2 at. bases verzadigt en door MULDER bichloor-huminezuur genoemd werd. Uit de humusachtige stof van de aarde uit eenen boomgaard, verkreeg MULDER door behandeling met chloor eene chloorverbinding, die nog meer chloor bevatte. Hij noemt deze sesqui-chloor-huminezuur, waarvan de samenstelling bij 120° gedroogd bleek te zijn:

	gevonden	berekend
koolstof	48,84	48,64
waterstof	3,59	3,35
zuurstof	34,62	34,81
chloor	12,95	13,21



Opmerkelijk is het, dat, zoo als deze proeven aantoonen, de humusstoffen uit verschillende lichamen afkomstig aan de inwerking der chloor blootgesteld wordende, een afwisselend vermogen blijven behouden, om zich in verschillende verhoudingen met het chloor te verbinden. Alhoewel MULDER dit zuur niet heeft afgezonderd, is het meer dan waarschijnlijk, dat het eene eigenaardige organische stof is, zamengesteld $= C^{52} H^{12} O^{16}$, in verbinding met verschillende hoeveelheden chloor.

Wanneer men de bouwbare aarde met water uittrekt, verkrijgt men eene oplossing van verschillende zouten, die gezamenlijk onder den naam van humusextract bekend zijn. Behandelt men de uitgetrokkene aarde met alkaliën, en praecipiteert men deze oplossing door een zuur, dan verkrijgt men de boven behandelde humusachtige stoffen, benevens nog een ander zuur, bekend onder den naam van acid. geicum, een zuur ontstaan uit het acid. humicum, door opneming van zuurstof, op dezelfde wijze als dit uit het acid. ulmicum zijn ontstaan ontleent 1)

Dit ac. geicum is even als de beschreven humuszuren, in de bouwbare aarde aan ammonia gebonden. Het verliest het water bij eene drooging op 140°. Op deze temperatuur vond MULDER de geäs-amm., uit bouwbare aarde verkregen, zamengesteld:

1) MULDER, Proeve eener phys. scheik. p. 157.

	gevonden	berekend
koolstof	57,37	58,00
waterstof	4,43	4,48
zuurstof	34,95	34,15
stikstof	3,25	3,37

$\equiv C^{40} H^{12} O^{14} + NH^5, 4 HO$. Derhalve weder eene analoge stof die geen wezenlijk verschil aanbiedt. Volgens MULDER onderscheidt dit zuur zich hoofdzakelijk van het ulmin en huminzuur, dat deze laatsten bij verwarming met sterk salpeterzuur, een schoon helder rood poeder geven, dat in het zuur oplost (zie pag. 86), terwijl geïnzuur met salpeterzuur bleek-rood wordt en bruin oplost. De waterachtige oplossing van geïnzuur wordt door zuringzuur niet gepraecipiteerd, terwijl de humuszuren daarmede bruine vlokken geven.

Bij het acid. apocrenicum zullen wij op het ontstaan van dit zuur uit acid. humicum terugkomen. Voorloopig kan dit aangemerkt worden, dat het ontstaan van het acid. apocrenicum uit de humuszuren niet onmiddellijk, maar uit het acid. geïcum als middenstof geschiedt. Uit het aanwezen van eene stof in de bouwbare aarde, welke, in plaats van $C^{40} H^{12} O^{12}$ te bevatten, uit $C^{40} H^{12} O^{14} \equiv ac. geïcum$ bestaat, besluit MULDER dat het acid. apocrenicum uit deze stof zijnen oorsprong vindt, zoodat de rij der ontledingsprodukten aldus opvolgt: ac. ulmicum, acid. humicum, acid. geïcum, acid. apocrenicum, terwijl zij door eene vierde niet minder belangrijke zelfstandigheid als laatste produkt van oxydatie gesloten wordt, te weten door het acid. crenicum, alvorens de bewerkte stof tot koolzuur en water, of tot de grondstoffen van beiden terugkeert.

MALLET 1) zegt, bij de opgave over de bereiding van papier uit turf, dat wanneer de donker gekleurde oplossing,

1) J. v. Erdm. VII. S. 103.

door behandeling van den turf met alkaliën verkregen, door verdund zwavelzuur wordt nedergeslagen, ook het acid. geicum tevens wordt gepraecipiteerd. Volgens hem wordt het na afwasschen en droogen in een dampbad onoplosbaar in water. Naar hetgeen MALLET er van zegt, is dit waarschijnlijk geen acid. geicum, maar acid. ulmicum of humicum geweest. Het acid. geicum is een van de minst onderzochte zuren dezer reeks, waarvoor de oorzaak welligt te zoeken zal zijn in de moeijelijkheid van afzondering, zoodat het even als al deze stoffen tijdens de bewerking verandert en alzoo spoedig aan de handen van den waarnemer ontsnapt.

KWELAFZETSEL- EN KWELZUUR.

Deze beide zuren, niet minder belangrijk dan de reeds behandelde, worden door velen niet tot de eigenlijke humusstoffen gerekend, op grond dat zij niet direkt als ontledingsprodukten der bewerktuigde stoffen kunnen beschouwd worden, maar ontstaan zijn uit de oxijdatie der eigenlijk gezegde humusstoffen.

Daar het echter zeer weinig op de meerdere of mindere belangrijkheid dezer zuren van invloed is, of zij tot de eigenlijke, dan wel tot de oneigenlijke humusstoffen behooren gerangschikt te worden, en zij zoowel wegens hun ontstaan, als wegens de gewigtige rol, die zij in de natuur spelen, wel waardig zijn gekend te worden, gelooven wij dat ze bij een algemeen overzicht der humusstoffen eene plaats behooren in te nemen.

Het kwelafzetselzuur (*acidum apocrenicum*) behoort even als de vorige zuren tot de geleiachtige stoffen. Het verhoudt zich even als de aluinaarde tegen over zuren en bases, onder verschillende omstandigheden verschillend, waardoor het de eigenschap verkrijgt, om zoo wel eene ruime hoeveelheid water tot zich te nemen, als verschillende bases te gelijk te binden. Door deze eigenschap worden de onoplosbare

apocrenaten, zooals die van het ijzerverzuursel, in water oplosbaar, wanneer zij met oplosbare verbindingen tot dubbelzouten zich vereenigen. Uitgaande van den oorsprong, is het gemakkelijk te begrijpen, dat dit zuur overal moet gevonden worden, waar humusstoffen aan de inwerking der dampkringslucht, of andere oxyderende agentia zijn blootgesteld; van daar dat het ook in de bouwbare aarde aanwezig is, en wel daar het een vijf basisch zuur is, volgens MULDER als de volgende verbindingen

kwelafzetselzuur + 5 NH⁴ O.

» » + 4 NH⁴ O + KaO.

» » + 3 NH⁴ O + KaO, CaO.

» » + 2 NH⁴ O + KaO, CaO, MgO.

» » + NH⁴ O + KaO, CaO, MgO, FeO.

Tengevolge van deze eigenschap, om dubbelzouten te kunnen vormen, welke allen door ammonia oplosbaar worden, acht MULDER dit zuur teregt eene hoogere plaats waardig in de reeks der voor de planten nuttige zelfstandigheden, dan de humuszuren. De zouten die allen ammonia bevatten, zijn meest al zwart.

Het ontstaan van het kwelafzetselzuur geschiedt langs verschillende wegen. Volgens MULDER ontstaat het, door oxydatie van ac. geicum, en van kwelzuur, met dien verstande, dat dit laatste armer aan zuurstof maar ook aan waterstof wordt. Men kan zich die vorming aldus voorstellen:

2 at. kwelzuur + 4 O = C⁴⁸ H²⁴ O⁵⁶ = 1 at. kwelafzetselzuur + 12 HO = C⁴⁸ H¹² O²⁴ + 12 HO.

Zoo ook ontstaat het bij de inwerking van salpeterzuur op org. zelfstandigheden, op humuszuur en derg. (zie p. 86), waarbij zich apocrenas-ammoniae vormt, dat door eenigen verward met acid. nitro humicum, door anderen met den naam van acid. nitrophloreticum bestempeld wordt; uit koolhydraten en proteïnlighamen wanneer zij aan de inwerking van zuren worden blootgesteld; alsmede door behandeling van houtskool met

salpeterzuur 1), en in het algemeen uit die stoffen, waaruit de humuszuren verkregen worden, altoos in verbinding met ammonia als apocrenas ammoniae 2). Wordt de apocrenas ammoniae met potasch gekookt, dan ontwijkt er ammonia; na verzadiging met azijnzuur praecipiteert azijnzuur-koperverzuursel het kwelafzetselzuur als onoplosbaar koperzout, terwijl in de vloeistof kwelzuur opgelost blijft. Het koperzout wordt door gezwaveld-waterstofgas ontleed en het zuur afgezonderd; men verkrijgt dan eene donker bruine oplossing, die na verdamping eene zwart bruine massa achter laat, die donkerder van kleur is dan het kwelzuur.

BERZELIUS vermoedt, dat het een gepaard zuur is en overeenkomt met het acid. aethero-sulphuric., indigo-sulphuric., en dergelijke. De beide toestanden van ongelijke oplosbaarheid, waarin men het acid. apocrenic verkrijgt, schijnen volgens hem te berusten op ongelijke verhoudingen van eene door de lucht ten koste van het acid. crenicum gevormde stof, welke zich met haar verbonden heeft 3).

Wanneer crenas plumbi door verdund zwavelzuur ontleed wordt, dan lossen zich op gelijke wijze acid. crenicum en apocrenic. in de vloeistof op, het laatste echter in kleiner hoeveelheid, terwijl het loodverzuursel in verbinding blijft met een groot gedeelte eener stof, die het zuur bruin kleurt, en noch door zuren, noch door alkaliën kon verwijderd worden, zonder dat het loodzout terstond ontleed werd. Deze kleurende stof schijnt op het zwavelzuur over te gaan en een nieuw loodzout te vormen, dat eenigzins naar apocrenas blumb. gelijk. Wordt kwelafzetselzure kali met azijnzure baryt nedergeslagen, de nederslag met koud water afgewasschen,

1) Proeve eener Phys. Scheik., p. 181.

2) Scheik. Onderz., D. 11, p. 105.

3) BERZELIUS Leerb., D. 4, bl. 193.

en de waschwaters met de doorgeloopene vloeistof vermengd, dan kan men hieruit volgens BERZELIUS door azijnzuur-koper-verzuursel, *crenas cupri* nederslaan. Zet men het afwasschen langer voort, dan lost er acid. *apocrenicum* op. Ditzelfde heeft ook met de kalkverbinding plaats.

Hieruit zou men met waarschijnlijkheid kunnen vermoeden, dat er eene verbinding van acid. *apocrenic.* met acid. *crenicum* bestaat, welke door zuren ongescheiden wordt nedergeslagen, uit welke verbinding op gezegde wijze het acid. *crenicum* afzonderlijk kan verkregen worden. Merkwaardig is de bijzonder groote verwandschap van het *acidum apocrenic.* tot *aluinaarde-hydraat*. Ongelukkigerwijze kan men uit deze verbinding het acid. *apocrenic.* niet afzonderen, daar de *aluinaarde* overal met het zuur medegaat, en zuren de verbinding niet anders oplossen, dan bij eene temperatuur, waarop zij door hunnen invloed de zamenstelling van het zuur veranderen.

De zouten van het kwelafzetselzuur gelijken in de meeste hunner eigenschappen aan die van het kwelzuur. Van allen is het koperzout het meest onderzocht. Uit eene door azijnzuur zuur gemaakte oplossing verkregen, is het een zuurzout, bruin van kleur en slijmerig op het gevoel. Alkaliën *praecipiteren* hieruit een onzijdig zout. Met *ammonia* geeft het zurezout een dubbelzout, ook heeft BERZELIUS met *soda* dubbelzouten verkregen en slechts eenmaal in donker bruine schubben. Het kwelafzetsel en kwelzuur komen dikwerf gezamenlijk voor en vertoonen somtijds eigenschappen, die zoo na aan elkander gelijk zijn, dat men beiden voor een en hetzelfde zou kunnen houden.

Zoo vond BERZELIUS uit eenen verrotten eikenboom een mengsel van kwelafzetsel en humuszuur, dat in vele opzigten aan kwelafzetselzuur denken deed, maar alleen de gemakkelijker afscheiding en oplosbaarheid in salpeterzuur, benevens de mindere verzadigings vatbaarheid deden het onderscheiden.

Het kwelafzetselzuur kan ook door de kunst uit verschillende stoffen verkregen worden. De volgende wijzen van ontstaan zijn vooral gewigtig. Wij zeiden reeds dat wanneer salpeterzuur op humuszuur van welken oorsprong ook, of op houtskool werkte, er apocrenas ammoniae als eindprodukt ontstond; zoo ook wordt phloridzine door verdund salpeterzuur gesplit in phloretine en druivensuiker, deze in humuszuur, en humuszuur eindelijk in acidum apocrenic. Hierbij wordt te gelijkertijd ammonia gevormd, zoodat phloridzine na behandeling met NO^5 apocrenas amm. geeft, en wel als:



Deze samenstelling, door MULDER opgegeven, is uit eene verbinding van humuszuur uit suiker, uit aarde, en uit turf, door inwerking van salpeterzuur verkregen. Met ammonia oververzadigd en bij 120° gedroogd, bleek de samenstelling:



Terwijl de samenstelling van een loodzout, verkregen door nederslaan van eene onzijdige oplossing van aprocren. amm. met onzijdig azijnzuur-loodverzuursel, bleek te zijn bij 110° gedroogd $= \text{C}^{48} \text{H}^{12} \text{O}^{24}, \text{NH}^4 \text{O} + 4 \text{Pb} + \text{aq.}$, welk laatste aeq. water door eene hooge temperatuur welligt zou te verdrijven zijn aangezien het zout moeilijk droogde, doch daar het spoedig ontleedde werd het niet beproefd.

Het anhydrisch zuur is volgens MULDER 1)

	gevonden	berekend
koolstof	59,06	59,00
waterstof	2,87	2,41
zuurstof	38,07	38,59



Het ontstaan van de kwelzuren uit de humusstoffen door oxydatie, geschiedt in de bouwbare aarde bij kleine gedeelten,

1) Scheik. onderz. D. 11. p. 99.

terwijl het zich hierbij vormende mieren- en zuringzuur door dien zelfden invloed in water en koolzuur wordt omgezet.

Volgens MULDER moeten om 1 aeq. kwelafzetselzuur te vormen, verbruikt worden:

		C	H	O	N
2 aeq. humuszuur	==	80	24	24	
1 » amm. oxyd.	==		4	1	1
zuurstof	==			76	
<hr/>					
deze geven		80	28	101	1
<hr/>					
1 aeq. kwelafz. zuur	==	48	12	24	
1 » ammonia	==		3		1
32 » koolzuur	==	32		64	
13 » water	==		13	13	
<hr/>					
		80	28	101	1

De ammonia die hier van het humuszuur op het kwelafzetselzuur verplaatst wordt, moct de tusschendienst vervullen van zuurstof te binden, berustende op de neiging der ammonia tot vorming van salpeterzuur, door wiens bemiddeling de zuurstof zich met de elementen van het humuszuur verbindt. Zijn er echter onbewerkte stoffen, zooals kalk, magnesia, potasch enz. aanwezig, dan ontstaat er bij tegenwoordigheid van water en lucht terstond salpeterzuur. Hebben bij de verrotting de bewerkte stoffen de overhand, dan ontstaat er zooals boven gezegd is ten laatste apocrenas amm., water, en koolzuur.

»Daarom» zegt MULDER »kan de vorming van kwelafzetselzuur in zekeren zin eene organische nitrificatie genaamd worden 1).»

In dit gevoelen deelt ook SLOSSBERGER daar hij het ontstaan

1) Scheik. onderz. D. 11. t, a, p.

van acidum apocrenicum door oxydatie van acidum crenicum verklaart 1)

BERZELIUS stelt het atoom gewigt uit een loodzout = 1693,0 en het verzadigings vermogen = 5,9. Uit een barytzout verkreeg hij voor het at. gew. 1642,2.

Volgens HERMANN 2) is het at. gew. = 1722,9 en het verzadigingsvermogen = 5,80. Hij geeft de samenstelling op :

	gevonden	berekend
koolstof	62,57	62,11
waterstof	4,80	5,07
zuurstof	17,63	17,41
stikstof	15,00	15,41

Ten gevolge van het verschil in at. gew. door hem en BERZELIUS voor dit zuur gevonden, besluit hij dat het zuur van BERZELIUS een eigenaardig zuur is geweest, dat hij naar den oorsprong met den naam van Porla kwelafzetselzuur bestempelt. HERMANN 3) neemt nog eene soort van kwelafzetselzuur aan, dat geene stikstof bevat en noemt dat *Anitro Satsaüre*. Het is een van die zuren die volgens hem, gemengd met andere in de aarde en den turf voorkomen. Door die verschillende hoeveelheden stikstof misleid beschouwt hij ieder als een afzonderlijk zuur en geeft aan ieder eenen afzonderlijken naam. Het is echter niet anders dan een en hetzelfde zuur, verbonden met verschillende hoeveelheden ammonia die het zoo gretig opneemt en zoo moeilijk loslaat. HERMANN erkent dan ook de moeilijkheid om zijn anitro-satsaüre daar te stellen. Hij bezigde tot de analyse een mengsel dat de volgende samen-

1) Zijn „Lehrbuch der org. chemie 2 t. auf, S. 288.”

2) J. v. Erdmann B. XXV. S. 189.

3) Idem.

stelling had :

koolstof	62,8
waterstof	4,0
zuurstof	30,2
stikstof	3,0

Waardoor hij besluit dat het bestond, uit 3 deelen turf-afzetselzuur en 4 deelen Anitro-Satzaüre (stikstof-vrij-kwelafzetselzuur)! Dit stikstof-vrij-kwelafzetselzuur veronderstelt hij gelijk zamengesteld als zijn turf-kwelafzetselzuur, met dien verstande dat de stikstof van dit laatste door zuurstof is gesubstitueerd, welke substitutie voor hem geen ongewoon verschijnsel is »want» zegt hij »*die Modersubstanzen zeigen überhaupt häufige und beachtungswerthe Fülle von substitution des Sauerstoffes durch Stikstof und umgekehrt.*»

Hij omvat met den naam van kwelafzetselzuren eene groep van ligchamen die groote overeenkomst met zijne humuszuren vertoonen. Even als deze laatsten zijn ze oplosbaar in bijtende en koolzure alkaliën en daaruit door zuren, als amorphe zwart bruine zure stoffen praccipiteerbaar, doch verschillen van de humuszuren doordien zij de azijnzure zouten ontleden en het azijnzuur uitdrijven, terwijl de alkalische oplossingen niet door azijnzuur worden nedergeslagen.

Ook verschillen hunne zamenstellingen door dien zij minder waterstof en zuurstof dan de humuszuren bevatten. Onderling verschillen zij door hun afwisselend gehalte aan zuurstof en stikstof. Volgens hem is het eene dwaling om aan te nemen, dat het zuur door LAMPADIUS in den turf en door BERZELIUS in de Porla bron gevonden, hetzelfde zou zijn als dat hetwelk hij in de bouwbare aarde vond, omdat hunne zamenstelling verschilt, niettegenstaande zij in scheikundige eigenschappen overeenkomen. Hetgeen door SPRENGEL en anderen voor humuszuur was aangezien, verklaart HERMANN voor kwelafzetselzuur!

Het koperzout van het turf-kwelafzetselzuur (uit den turf bereid), vond hij in 100 d. zamengesteld uit:

koperverzuursel	12,0
turf-kwelafzetselzuur	88,0
	100,0

Hij neemt in deze verbinding even als in die van de humuszuren gelijke at. bases en zuur aan, en berekent het at. gew. van dit zuur = 3635,1 en voor het verzadigings vermogen 2,74 of $\frac{1}{5}$ van de zuurstof. Door de analyse bleek het zamengesteld uit:

	I	II	berekend
koolstof	63,10	63,0	63,53
waterstof	4,31	4,11	4,15
zuurstof	24,86	24,87	24,95
stikstof	7,73	8,02	7,37



Velen van de zouten, zoo als die van kalk, aluinaarde, ijzer- en koperverzuursel vond hij in koolzure en bijtende alkaliën zonder ontleding oplosbaar.

Uit de bouwbare aarde zonderde HERMANN twee verschillende kwelafzetselzuren af, waarvan hij de zuiverheid zelf betwijfelt, zoodat wij de uitkomsten zijner analyses maar niet zullen mededeelen.

BERZELIUS was de eerste die het kwelzuur ontdekte bij eene onderzoeking van het water der Porla mineraal bron in West-Gothland, hetwelk zoo veel van dit zuur bevatte, dat het geel gekleurd was. Hij noemt het daarom *Quellsaure*, dat in het Nederduitsch oneigenlijk door kwelzuur in plaats van door welzuur overgezet is.

Volgens hem komt het in de natuur voor, in den oker die uit verschillende ijzerhoudende wateren wordt afgezet, en hierin even als in den moeras-erts als een basisch ijzerzout. Het waterachtig aftreksel der bouwbare aarde bevat ook van dit

zuur, en moet ook hier, even als overal waar het in de natuur voorkomt, als een produkt van ontleding der organische stof aangezien worden. Het kwelzuur in den zuiversten vorm waarin BERZELIUS het heeft verkregen vertoont de volgende eigenschappen. Het heeft eene zwak gele kleur, die het volgens hem waarschijnlijk niet toekomt, maar aan eene kleine verandering tijdens de bewerking moet worden toegeschreven, en op geenerlei wijze was te voorkomen. Het mist de geringste neiging tot kristalschieting, is reukeloos, met eenen in droogen toestand prikkelend zuren smaak, bij geconcentreerde oplossingen zamentrekkend. Oplosbaar in alle verhoudingen in water en absoluten alkohol, en even als het acidum apocrenic. in zuur bevattend water. Bij verdampen worden die oplossingen donker van kleur, vooral de alkoholische en er blijft een bruin overschot terug. BERZELIUS schrijft het gehalte aan stikstof in dit zuur bevat aan eene met amm. gepaarde verbinding toe, hetwelk echter door MULDER wordt ontkend, op grond dat het uit zijne proeven gebleken is, dat dit wordt veroorzaakt door dien alle zouten van dit zuur, dat driebasisch is, ammonia houdend zijn, terwijl BERZELIUS het, uit het gevonden aeq. gewigt, als een vier basisch zuur aanziet.

BERZELIUS stelt het atoom gew. = 1333,4 en het verzadigingsvermogen = 7,5. Hij betwijfelt de juistheid dezer beide getallen, want een gedeelte van het acidum crenicum was bij de bewerking in acid. apocrenic veranderd. Uit de verbinding met kalk (de vorige was eene loodverbinding) vond hij het at. gew. = 1358,38. Geen van beide getallen mogen als het ware at. gewigt aangemerkt worden, omdat het zeker is dat de berekeningen op waterhoudende zouten zijn gebouwd daar zij bij eene temperatuur van 100° gedroogd, niet geheel watervrij zijn.

Het at. gew. door HERMANN gevonden stemt even als zijne

opgave voor het verzadigingsvermogen met dat van BERZELIUS overeen. Hij geeft het at. gew. op = 1323,3 en het verzadigingsvermogen = 7,56.

Volgens MULDER is zuiver kwelzuur licht bruin bijna geel van kleur, van eenen zuren eenigzins zamentrekkenden smaak, die in de waterachtige oplossing bijna geheel verdwijnt. De alkalizouten zijn in water oplosbaar, die der aarden en metaal-oxyden meest allen onoplosbaar.

MULDER vond crenas amm. uit bouwbare aarde aan koper-verzuursel gebonden, na drooging bij 140° zamengesteld:

	gevonden	berekend
koolstof	44,98	45,59
waterstof	5,50	5,27
zuurstof	45,64	44,73
stikstof	3,88	4,41



Uit eene andere verbinding bij 140° gedroogd:

	berekend	gevonden
koolstof	45,77	45,53
waterstof	5,35	5,11
zuurstof	46,94	47,16
stikstof	1,94	2,20



en voor acid. crenic. uit bouwbare aarde ook op 140° gedroogd:

	gevonden	berekend
koolstof	46,87	46,78
waterstof	4,97	4,77
zuurstof	48,16	48,45



Hieruit blijkt dat het een veranderlijk ghalte aan water en amm. heeft. MULDER vond na aftrekking van het koper-verzuursel de samenstelling = $C^{24} H^{12} O^{16} + NH^5 O + aq.$ of $2 (C^{24} H^{12} O^{16}) + NH^4 O + 2 aq.$

De alkaliezouten zijn gemakkelijk oplosbaar en gelijken in geconcentreerde oplossing naar extrakt. Zij worden donkerder aan de lucht en zijn gedroogd dikwijls donkerbruin. Deze zoutoplossingen veranderen spoedig en gemakkelijk even als de oplossing van het zuur door bijvoeging van een weinig bijtende kali. BERZELIUS schrijft deze verandering toe aan de omzetting van het acid. crenic. in acidum apocrenic.

HERMANN meent dat de oorzaak hiervoor te zoeken is in de opslorping van zuurstof en stikstof onder afgeven van water, waardoor dan nog eene nieuwe reeks van zuren ontstaat die hij met den naam van oxycrenzuren bestempelt. Het onderscheid waardoor zij van de kwelzuren verschillen, is, dat zij bij geringe overmaat van azijnzuur, met lood en koperzouten praecipitaten geven.

Voor het turf-oxycrenzuur geeft hij de samenstelling $\equiv C^{12} H^3 O^4 N + 6 \text{ aq.}$ Het basisch loodzout bestaat uit 3 at. loodoxyde en 1 at. zuur. Het acid. crenicum behoort tot de zwakke zuren, doch praecipiteert de azijnzure zouten waarbij een groot gedeelte van het zuur in acid. apocrenic overgaat, terwijl de oplossing door verdamping zwartbruin wordt.

Het acid. crenicum verkregen door inwerking van salpeterzuur op acid. apocrenic had dezelfde eigenschappen als dat hetwelk BERZELIUS verkregen had door inwerking van NO^5 op den humus. Door het aan de lucht blootstellen eener oplossing van acidum crenicum, gaat volgens hem dit zuur in een bruin, moeilijk oplosbaar electr. negat. stikstofhoudend ligchaam over, dat in uitwendige eigenschappen volkomen aan acid. humicum gelijk, doch niets anders is dan apocrenas amm. Dit zout is ook in het waterachtig aftreksel van teel-aarde bevat.

Volgens HERMANN 1) ontstaat er kwelzuur door blootstelling

1) J. v. Erdm. t, a, p.

aan de lucht van humuszure alkaliën. Hij verkreeg verschillende soorten van kwelzuren die allen tot eene groep behooren, zich kenschetsende als eene klasse van organische zuren, die opgelost blijven wanneer men een alkalisch aftreksel eener stof die kwelzuren bevat, met azijnzuur verzadigt en de zure vloeistoffen met azijnzuur-koperverzuursel behandelt, zij vallen dan met het koperverzuursel in verbinding met water neder.

Hun onderscheid van de andere humusstoffen grondt HERMANN op de eigenschap van in azijnzure alkaliën oplosbaar te zijn. HERMANN beschouwt hunne constitutie als zuivere koolhydraten, waarin eenige zuurstof atomen van het water door een gelijk getal stikstof atomen vervangen zijn.

De onderscheiding van zijn turf-, humus- en anitro-kwelzuur schijnt alleen op den oorsprong dezer zuren te berusten, want hij erkent dat alle drie de algemeene, door BERZELIUS aan het kwelzuur toegekende eigenschappen bezitten. Ze komen meestal gemengd voor, en verschillen onderling zeer weinig. Uit de grootere neiging die het turf-kwelzuur boven het humuskwelzuur heeft om zich met metallische bases te verbinden, gelooft hij dat het middel zal gevonden worden, beiden van elkander te scheiden.

Onder de lichamen die verder tot de humusstoffen gerekend kunnen worden, verdienen nog genoemd te worden: het acid. glucicum en acidum apoglucicum. Hoewel door sommigen niet tot de eigenlijke humusstoffen gebragt, achten wij het om hunne naauwe verwantschap en gelijktijdig ontstaan niet ongepast hier de beschrijving er van te doen volgen.

De suiker uit zetmeel, en de rietsuiker lossen bij tegenwoordigheid van water eene groote hoeveelheid kalk, baryt of strontiaan op, doch al heeft men met volkomen zuivere

suiker en bij de gewone temperatuur gehandeld dan toch kleurt zich de oplossing met ter tijd, en wordt zelfs bij afsluiting der lucht langzamerhand donker van kleur. Dampst men haar terstond na de bereiding in het luchtledig uit, dan laat zij eene bruine doorzichtige massa achter, die 18 à 20 proc. kalk bevat, indien men dezen gebezigt heeft. Laat men daarentegen het mengsel eenige weken aan zich zelf over, dan neemt de alkalische reactie meer en meer af, en ten laatste kan de kalk niet meer door koolzuur afgezonderd worden. Praecipiteert men nu met zuringzuur, zorg dragende geene overmaat te gebruiken, dan verkrijgt men eene op lakmoespapier sterk zuur reagerende vloeistof welke, met gest vermengd, niet meer in gisting kan gebracht worden. De suiker is ontleed en in een zuur veranderd.

Door basisch azijnzuur-loodverzuursel sloeg PELIGOT 1) dit zuur uit zijne verbinding met kalk neder, en verwijderde het loodverzuursel door gezwavelde-waterstofgas. Hij zegt er van, dat het zeer oplosbaar is, en na verdamping in het luchtledig als eene amorphe massa die uiterlijk veel op looistof geleeek terugblijft, in welken toestand het gretig de vochtigheid uit den dampkring tot zich trok, hetgeen door MULDER ontkend wordt. Boven de 100° verhit, wierd het ontleed. Alle verbindingen zijn volgens hem oplosbaar, uitgezonderd het loodzout. PELIGOT noemt het *acide kali saccharicum*, terwijl DUMAS het glucinzuur wilde genoemd hebben. Door de analyse verkreeg PELIGOT:

	gevonden	berckend
koolstof	14,8	15,4
waterstof	1,9	1,5
zuurstof	14,0	12,8
loodoxyde	69,3	70,3



1) PELIGOT, Ann. de Pharm. B. 30 S. 75.

Ann. de chim et de phys. B. LXVII. S. 154.

De watervrije suiker heeft alzoo, om in dit zuur over te gaan de elementen van 6 at. water verloren. Vermengt men daarentegen eene warm verzadigde oplossing van barythydraat met suiker in haar kristalwater gesmolten, dan ontstaat er eene hevige werking onder plotselinge ontwikkeling eener groote hoeveelheid waterdamp. De inwerking is dan vooral hevig als men in plaats van kalk of baryt, potasch of soda bezigt. Gelijkijdig wordt de massa donker-bruin indien men dezelfde temperatuur onderhoudt. Door uittrekking met water verkrijgt men hieruit eene bruine oplossing die, nadat zij door een zuur verzadigd is, met basisch azijnzuur-loodverzuursel of met onzijdig salpeter- of zwavelzuur-koperverzuursel eene aanzienlijke hoeveelheid van eenen bruinen nederslag geeft.

Voegt men bij de oplossing zeezoutzuur in overmaat, dan ontstaat er een zwartvlokkige nederslag die met zeezoutzuur houdend water afgewasschen, uitwendig veel overeenkomst vertoont met ulminzuur, doch wiens samenstelling van dit aanmerkelijk afwijkt; zij bestaat op 100 deelen uit:

	I	II
koolstof	62,9	62,0
waterstof	5,3	5,4
zuurstof	31,8	32,6

Wanneer het waterstof gehalte $\frac{1}{100}$ minder ware, dan zou deze samenstelling kunnen uitgedrukt worden door $C^{24} H^{10} O^{10}$. Welligt is deze samenstelling juist en ligt de geringe afwijking in de moeilijkheid van afzondering.

SVANBERG heeft een zwart zuur beschreven, verkregen door behandeling van catechu-zuur met bijtende kali, hetwelk hij *japonzuur* noemt en veel overeenkomst met bovengenoemd zuur aanbiedt; hij vond het zamengesteld:

koolstof	62,19
waterstof	4,26
zuurstof	33,55

Het verschil in waterstofgehalte maakt de identiteit van dit zuur met het kalisuikerzuur van PELIGOT (acid. glucicum) zeer twijfelachtig, welk zuur bovendien in alcohol zeer oplosbaar is terwijl het japonzuur hierin onoplosbaar is. Vermoedelijk is dit hetzelfde zuur dat PELIGOT *acide mélassique* noemt. Dit zwarte zuur ontstaat indien men een mengsel van barythydraat en suiker gedurende eenigen tijd aan eene hooge temperatuur blootstelt, waarbij de vloeistof zich meer en meer kleurt en het acid. glucicum in dit zuur verandert. Hij vond de zamenstelling:

	gevonden		berekend
koolstof	61,9	61,0	61,9
waterstof	5,3	5,4	4,3
zuurstof	32,8	33,6	33,8

Indien het gevonden waterstofgehalte iets minder ware, dan kon deze zamenstelling uitgedrukt worden door $C^{24} H^{10} O^{10}$. Derhalve weder eene stof die de waterstof en zuurstof in rede tot water vorming bezit. PELIGOT 1) heeft bij deze behandeling der suiker nog een niet vlugtig ligchaam ontdekt, waarvan hij niets meer zegt dan dat het met groote gemakelijkheid zilverzouten reduceert.

De inwerking van alkaliën op suiker is derhalve van drieërlei aard. De eerste omzetting geeft een ligchaam zonder eenige uitwendige verandering, welligt druivensuiker; de tweede door langere inwerkingen bij de gewone temperatuur, geeft onder afscheiding van water glucinzuur, terwijl eindelijk wanneer de temperatuur nog hooger stijgt, er nog meer water wordt afgescheiden en een tweede zuur gevormd, het *acide mélassique* van PELIGOT. Dit zuur dat ook volgens hem ontstaat bij inwerking van sterk zwavelzuur op rietsuiker, is naar hij meent, in vele gevallen met het ulminzuur verward geworden.

1) Ann. de Pharm. t, a, p.

PELIGOT geeft voor eenige verbindingen van dit zuur eenige formules die echter met de theorie onvereinigbaar zijn.

Het is algemeen aangenomen en door de ondervinding bevestigd dat, wanneer eene bases zich met een zuur verbindt het equivalent water wordt afgescheiden. De suiker nu speelt in deze verbindingen de rol van zuur en wel van een veel basisch zuur, doch niettegenstaande dit, neemt PELIGOT aan dat haar gansche watergehalte in verbinding met baryt of kalk zou verbonden blijven. STEIN onderzocht een door PELIGOT zelven bereid Baryt-Saccharaat, waarvan hij de samenstelling vond:

koolstof	31,080	31,364
waterstof	4,446	4,418
zuurstof	33,440	33,184
baryt	31,034	31,034

Ook de formule die PELIGOT opgeeft voor het zuur van het loodzout uit zetmeelsuiker bereid, wijkt van de theorie af, doch hij tracht beiden in overeenstemming te brengen door aan te nemen dat een dubbel at. amyllum-suiker 7 at. water afgeeft, en daarvoor 6 at. loodverzuursel opneemt. De berekende getallen komen echter even goed met de door de analyse gevondene overeen, wanneer men de afscheiding van 6 at. HO aanneemt.

PELIGOT 1) heeft ook de veranderingen nagegaan die suiker en vooral zetmeelsuiker door inwerking van sterk zwavelzuur ondergaat. Het zou ons echter te ver voeren al zijne uitkomsten hier mede te deelen, dit echter zij vermeld, dat hij bevonden heeft dat beide suikers met dit zuur eene gepaarde verbinding daarstellen, even als het zwavelzuur dit met het benzoëzuur, het aethyloxyd en meer anderen doet. Hij noemt het daarom *suikerzwavelzuur*.

1) t, a, p.

In het luchtledige bij 170° gedroogd, vond hij de samenstelling van het loodzout :

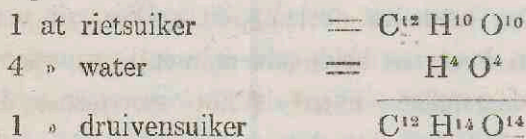
	I	II	berekend
koolstof	18,0	18,6	18,0
waterstof	2,38	2,6	2,4
zuurstof	19,42	21,5	19,9
zwavelzuur	4,90	4,1	4,9
loodoxyde	55,30	53,2	54,8

De rationele formule geeft hij niet op, omdat zij door analyses van andere verbindingen nog nader vastgesteld moet worden. Hij verkreeg dit zuur benevens zwarte stoffen (humus) uit rietsuiker door behandeling op dezelfde wijze.

Volgens MULDER 1) is het kali-suikerzuur van PELIGOT niets anders dan acid. glucicum in verbinding met kalk of baryt tot een onzijdig zout.

Kookt men volgens hem eene met zwavel- of zeezoutzuur vermengde oplossing van rietsuiker, dan wordt er zeer spoedig een bruin ligchaam in glinsterende huidjes afgezonderd, hetwelk hij *sach-ulmine* noemt. Wordt het koken langen tijd voortgezet, dan zet zich de gevormde sach-ulmine in sach-humine om, welke stof aan de zwarte kleur kenbaar is.

Wordt suikeroplossing met dezelfde zuren in het luchtledig gekookt dan heeft er geene verkleuring, geene vorming van ulmine plaats, maar er ontstaat door opneming van water eerst druivensuiker en daarna door afscheiding van water glucinzuur bijv.



1) Bulletin, 1840.

2 » druivensuiker	==	$C^{24} H^{28} O^{28}$
geven		
3 » glucinzuur	==	$C^{24} H^{15} O^{15}$
13 » water	==	$H^{15} O^{15}$
		<hr/>
		$C^{24} H^{28} O^{28}$

Wordt druivensuiker met alkalische aarden, of rietsuiker met zwakke zuren eenige maanden aan de lucht blootgesteld of tot 200° verwarmd, dan vormt zich glucinzuur als een niet kristalliseerbaar, niet vlugtig zuur dat volgens SLOSSBERGER wel, volgens MULDER niet, aan de lucht vervloeit. Blijft de waterachtige oplossing lang aan de lucht blootgesteld dan gaat zij onder bruin worden in acid. apoglucicum over.

De suikeroplossing waaruit MULDER door filtrering de humusachtige stoffen had afgezonderd, is van eene rood-bruine kleur en bevat nog de gansche hoeveelheid zwavelzuur die, tot hare vorming is aangewend. Deze kleur wordt niet veroorzaakt door opgelost acid. humicum of acid. ulmicum, want beiden zijn in zuur water onoplosbaar, maar door een ander zuur, dat door MULDER ontdekt, met den naam van acid. apoglucicum bestempeld is.

Wordt deze bruine vloeistof met koolzuren kalk in overmaat verzadigd, tot siroop dikte uitgedampt en het overschot met de kleinst mogelijke hoeveelheid water uitgetrokken, dan bevat die vloeistof behalve een klein gedeelte zwavelzuren kalk, drie onderscheidene lichamen. Onder het uitdampen wordt het bruine aftreksel telkens op nieuw zuur hetgeen ten deele door krijgt kan veronzijdigd worden. Wordt de vloeistof met alcohol behandeld dan ontstaat er eene groote hoeveelheid van eenen bruinen vlokkigen nederslag. Hetgeen bij filtrering minder bruin doorloopt, kan door beenzwart geheel ontkleurd worden, even als de waterachtige oplossing van dien nederslag.

Deze nederslag is volgens MULDER eene verbinding van het nieuwe org. zuur met kalk. De alcoholische vloeistof door beenzwart ontleurd, bevat nu behalve niet kristalliseerbare suiker nog een ander org. zuur, het vroeger beschreven zuur door PELIGOT acid. glucicum genoemd. Hoe langer de inwerking van het zwavelzuur op de suiker geduurd heeft, des te geringer is de hoeveelheid niet kristalliseerbare suiker, en des te grooter zal de hoeveelheid van dit zuur zijn. Wordt de ontleurde vloeistof in het luchtledig uitgedampt dan verkrijgt men na eenige dagen naaldvormige kristallen van een basisch zout bestaande uit acid. glucicum met kalk, terwijl in de vloeistof, hoewel zij sterk naar suiker riekt, door MULDER slechts sporen van suiker zijn waargenomen, daar alle suiker in acid. glucicum was omgezet.

Bij het uitdampen dezer alcoholische vloeistof reageert zij op nieuw zuur en men verkrijgt door verzadiging met krijt eene nieuwe hoeveelheid van dit kalkzout, dat zich gedurig herhaalt tot alles in acid. glucicum is omgezet. De drie lichamen dus die in de vloeistof terug blijven zijn: eene bruine stof (acid. apoglucicum); eene witte (acid. glucicum); en wanneer de inwerking van het zuur niet te lang geduurd heeft, ook niet kristalliseerbare suiker.

Het ontstaan van het acid. glucicum uit de suiker wordt door MULDER niet aan de werking des kalks toegeschreven, want het zuur bestaat reeds, en wordt slechts bij verzadiging met krijt aan den kalk gebonden, »maar” zegt hij »s'il y a encore du sucre incristallisable dans le sirop restant, c'est la chaux qui peut produire l'acide glucique de celui ci 1).”

Ditzelfde had PELIGOT ook waargenomen zoodat het door de uitkomsten van beiden tot waarheid wordt dat zuren, zoowel als bases in staat zijn niet kristalliseerbare suiker in

1) Bulletin.

acid. glucicum om te zetten. Teregt zegt MULDER dat dit zuur, door PELIGOT aangegeven nog naauwkeuriger onderzoek vercischt, vooral ook om na te gaan welke rol het bij de ontleding van de suiker speelt.

De waterachtige oplossing van acid. glucicum aan de lucht blootgesteld, of met zwavel- of zeezoutzuur behandeld, kleurt zich bruin en verandert in acid. apoglucicum, niet in acid. humicum of acid. ulmicum. Sterke zuren veranderen het in eene stof die met humine veel overeenkomst heeft. De onzijdige alkali-zouten van het acidum glucicum worden door eenige metaalzouten nedergeslagen, door anderen, zoo als onzijdig azijnzuur-loodverzuursel, azijnzuur-koperverzuursel, chloorijzer, salpeterzure-baryt niet.

GERHARDT 1) veronderstelt dat het oplosbare bruine zuur door MULDER acid. apoglucicum genoemd hetzelfde is als de *Assamar*, eene stof uit het teer dat men door drooge overhaling der suiker als eene geel roode siroop verkrijgt, en door REICHENBACH als een vast ligchaam beschreven, door VOELCKER in dien vorm als reeds ontleed wordt aangezien.

De veronderstelling van GERHARDT berust op overeenkomende eigenschappen maar vooral op de gelijke samenstelling van beide lichamen.

	VOELCKER vond voor Assamar.			MULDER voor het acid. Apoglucicum.
koolstof	54,8	54,7	54,6	54,1
waterstof	5,4	5,4	5,3	5,4
zuurstof	39,8	39,9	40,1	40,5

Deze overeenkomst in getallen door de analyse verkregen bewijst ons bedunkens nog weinig voor de identiteit dezer stoffen, zoo lang men omtrent hare constitutie nog in het

1) Suite à la chim. de BERZELIUS, § 997.

duistere verkeert, doch is de veronderstelling van GERHARDT juist dan zou zij naar ons inzien alleen het bewijs leveren dat het acid. apoglucicum ook door drooge overhaling uit de suiker kan verkregen worden en dat de naam van assamar aan dat produkt toegekend, in dien van acidum apoglucicum moest veranderd worden. Ook hier is het te wenschen dat latere onderzoekingen de juistheid of onjuistheid dezer veronderstelling mogen vaststellen.

Zoo als wij reeds zeiden ontstaat het acid. apoglucicum uit het acid. glucic. door blootstelling van eene waterachtige oplossing aan de dampkringslucht gedurende een lang tijdsverloop.

Het is bruin van kleur, zwak zuur, oplosbaar in water. De zouten zijn bruin en oplosbaar; zwavelzuur verandert het in ulminzuur.

Volgens SLOSSBERGER nadert het door zijne algemeene eigenschappen aan het kwelafzetselzuur.

Uit de oplossing van het boven beschreven bruine kalkzout van acid. apoglucicum, wordt het zuur door azijnzuur-loodverzuursel gepraecipiteerd. Het verkregen loodzout door HS ontleed, levert na filtreren en uitdampen der vloeistof het zuivere zuur.

Voert men chloor door eene oplossing van dit kalkzout, dan verkrijgt men een poeder dat in uitwendige eigenschappen veel overeenkomt met dat hetwelk men door behandeling van humuszuur met chloor verkrijgt en ter plaatse is beschreven, terwijl er gelyktijdig mierenzuur gevormd wordt.

Bij drooge overhaling geeft het acid. apoglucicum zure dampen zonder een spoor van ammonia, en verspreidt op platina blik verbrand, even als het acid. glucicum den reuk van brandend papier.

In vrijen staat is het oplosbaar in water en daaruit door alcohol niet praccipiteerbaar; onoplosbaar in aether.

Sterk zwavelzuur lost het bij de gewone temperatuur met

eene roode bloed kleur op; verdund zwavelzuur is zonder werking, zelfs bij verwarming. Sterk salpeterzuur kleurt het eerst, en ontleedt het daarna met ontwikkeling van salpeterigzuur. Wordt het in aanraking gebragt met alkaliën of alkalische aarden dan lossen dezen het op, met eene donker roode kleur. In verdund salpeterzuur, en in slap of sterk zeezoutzuur is het zonder ontleding oplosbaar.

De lood- en zilverzouten geven in de onzijdige alkalische oplossingen bruine geleiachtige nederslagen; die van de verbinding met zilver is in het waschwater oplosbaar en moet daarom uitgeperst worden. MULDER verkreeg voor acid. apogluicum op 120° gedroogd

	gevonden	berekend
koolstof	54,10	54,74
waterstof	5,42	5,46
zuurstof	40,48	39,80

= $C^{18}H^9O^8 + 2 \text{ aq.}$ waarvan hij veronderstelt dat eene hoogere temperatuur nog 1 aeq. HO kan uitdrijven. Voor het aeq. gewigt geeft MULDER op 2513,10. Het kalkzout bleek zamengesteld te zijn, op 130° gedroogd uit:

	gevonden	berekend
koolstof	49,87	49,90
waterstof	4,75	4,53
zuurstof	32,33	32,65
kalk	13,05	12,92

waaruit dezelfde formule $C^{18}H^9O^8 + CaO + HO.$ en voor het aeq. gew. = 2756,65.

Uit het loodzout op 138° gedroogd

	gevonden	berekend
koolstof	36,77	37,36
waterstof	3,10	3,06
zuurstof	21,47	21,72
loodoxyd.	38,66	37,38

$\equiv C^{18}H^9O^8 + PbO$. Dit loodzout op 138° gedroogd bevatte derhalve het anhydrische zuur, waarvan het aeq. gew. $\equiv 3682,65$. Even als het loodzout, vond MULDER het zilverbout uit 1 at. zuur en 1 at. zilveroxyde zamengesteld. Geschiedt de behandeling van suiker met zuren op eene lage temperatuur doch in een gas dat zuurstof bevat, dan begint de vloeistof spoedig te verkleuren en er vormt zich acid. apoglucicum. Deze verkleuring heeft plaats vóór dat er zich vlokken van ulmine vertoonen. Geschiedt de inwerking bij eene lage temperatuur zonder behulp van zuurstof dan vormt er zich ulmine en acid. ulmicum, die op hunne beurt bij verhooging van temperatuur en toetreding van zuurstof in humine en acid. humicum veranderen, waarbij O^2 wordt opgenomen en H tegen O uitgewisseld, zoodat $C^{40}H^{10}O^{14}$ in $C^{40}H^{13}O^{15}$ overgaat.

Bezig men een sterk zuur dan verandert het acid. glucicum en het daaruit voortgebragte acid. apoglucicum, in humine, zonder eerst ulmine, acid. ulmicum of acid. humicum voortgebragt te hebben. De niet kristalliseerbare suiker en het acid. glucicum verschillen in samenstelling van de rietsuiker alleen door de elementen van water.

Vergelijkt men de dubbele formule van het acid. glucicum $\equiv C^{16}H^{10}O^{10}$ met die van het acid. apoglucicum $\equiv C^{18}H^9O^8$ dan ziet men dat tusschen beiden hetzelfde verschil bestaat, als tusschen die lichamen welke zich aan de lucht verkleuren en de bezinksels der extracten voortbrengen, namelijk dat de waterstof en zuurstof er in verminderen waardoor het gehalte aan koolstof stijgt. Geen acid. apoglucicum verkreeg MULDER indien de lucht bij de inwerking van het zuur op de suiker was afgesloten gebleven.

De vorming der humusachtige stoffen is, volgens hem gebonden aan de vorming van het acid. apoglucicum, even als de vorming van het acid. ulmicum en de ulmine aan

die van het mierenzuur. Wat nog meer de onderlinge betrekking dezer ligchamen doet uitkomen is, dat chloor de eigenschap heeft in dit zuur denzelfden nederslag te geven als in het acid. humicum, waardoor alzoo eene nieuwe overeenstemming ontstaat tusschen de humusachtige ligchamen en de apothema der extrakten "dont la connaissance ouvrira un jour plusieurs vues intéressantes dans la science et dont nous ne connaissons encore rien de positif 1)."

Met het acid. glucicum schijnt eene andere organische stof isomeer te zijn, nam: de *caramel* ook wel acid. caramelicum genoemd wier samenstelling $\equiv C^{12} H^9 O^9$ of misschien het dubbel is 2) verkregen door de verhitting van suiker op 210° à 220° . Het is eene smakeloze in water met eene donkere kleur oplosbare stof. Deze stof sterker verhit geeft een zwart produkt dat onoplosbaar in water is, en de waterstof en zuurstof, even als vele dezer ligchamen in reden tot watervorming bezit. Volgens VOELCKER is de samenstelling van deze zwarte stof, door hem caramelan genoemd, $\equiv C^{24} H^{15} O^{15}$. Wederom eene stof die door verhitting van suiker is verkregen, en de overeenstemming aantoot in de produkten, hetzij door verhitting hetzij door inwerking van andere scheikundige agentia uit de suiker te voorschijn geroepen.

Onder de produkten door de inwerking van zuren op plantaardige ligchamen voortgebracht, verdient nog genoemd te worden de zoogenaamde *kunstmatige looistof*.

Dergelijke werking wordt slechts door die zuren teweeg gebracht.

1) MULDER, Bulletin.

2) PELIGOT, Ann. de chim. et de phys. LXVII, f. 172.

welke gedesoxydeerd kunnen worden, zooals salpeterzuur, zwavelzuur, de zuren van de haloiden, chroomzuur en de zuren van het manganesium. De verhouding der produkten die hier bij ontstaan zijn door HATCHETT het eerst onderzocht. Hij vond dat men door die behandeling uit vele stoffen eene in water en alkohol oplosbare zelfstandigheid verkreeg, die de lijmoplossing nedersloeg en daarom door hem kunstmatige looistof genaamd werd. Hij verkreeg haar uit lijnolie, talk, kampher, terpentijn en verschillende harsen, terwijl hij uit stoffen, zooals gom, suiker, enz. welke in het salgemeen zuringzuur geven, gene looistof verkreeg.

q Uit de koolachtige massa die terug blijft na behandeling van houtskool met zwavelzuur, werd door water het zuur verwijderd en door alkohol de looistof uitgetrokken. Hoewel water de looistof het best oplost, doet het dit niet uit de koolachtige massa, zoodat BERZELIUS meent dat de medewerking van den alkohol tot hare volkomene vorming noodzakelijk is. Die alkoholische oplossing is donker bruin bijna zwart, en geeft na verdamping eene ekstraktvormige zwart-bruine zelfstandigheid van de volgende eigenschappen. Zij smaakt zamentrekkend, riekt zwak naar gebrande suiker, en geeft bij destillatie noch cyan noch amm. De koolachtige massa die terugblijft is geene zuivere kool, maar bevat de bestanddeelen van het zwavelzuur, terwijl haar koolstofgehalte dat van de plantaardige stof aanmerkelijk te boven gaat. Eene oplossing van potasch trekt uit de koolachtige massa eene bruine stof zonder dat de kool haar zwavelzuurgehalte verliest. CHEVREUL vond dat de kool uit kampher verkregen na lang uitwasschen het lakmoespapier begon rood te kleuren.

Merkwaardig mag het heeten hoe uit twee onbewerkte ligchamen, kool en een mineraal zuur, ternaire en quaternaire verbindingen ontstaan, gelijksoortig als in de organische natuur door het leven worden voortgebracht.

HATCHETT die zich in 1805 (1) bezig hield om de inwerking van zuren op plantaardige stoffen en de produkten die zij voortbrengen na te gaan, was de eerste die de kunstmatige looistof bekend maakte. Hij stelde haar in drie wijzigingen daar:

1. door inwerking van salpeterzuur op houts- of steenkool;
2. door inwerking van ditzelfde zuur op indigo of eene harsachtige stof, wier produkten door BERZELIUS als verbindingen worden aangezien van de twee gebezigde stoffen;
3. door zwavelzuur op dezelfde stoffen; de hierdoor verkregene vloeistof onderscheidt zich van die door salpeterzuur dat zij geene stikstof bevat.

CHEVREUL 2) heeft later al die stoffen aan een nauwkeurig onderzoek onderworpen.

Wanneer zwavelzuur bij eenen eenigzins verhoogden warmte graad op plantaardige stoffen inwerkt, wordt het tot acidum sulphuros. herleid. De massa wordt dik en kleurt zich zwart tot dat alles het aanzien van kool heeft. Hierbij vormen zich produkten die, uit ongelijksoortige plantenstoffen ontstaan, van meer gelijkaardige natuur uitvallen naarmate zij de eenvoudigheid der onbewerkte ligchamen nader bijkomen.

Het zuur of de kunstmatige looistof, in verbinding met alkaliën wordt aan de lucht veranderd, van daar dat het uit deze verbinding door zuren niet weder is af te scheiden. Het is ontleed geworden in twee andere zuren en in eene indifferente stof, die in water met eene gele kleur oplosbaar is. Deze twee door BERZELIUS als zuren beschouwde stoffen, bevatten volgens hem stikstof, en worden ook geboren bij verrotting van stikstofhoudende ligchamen; hij noemt ze kwel- en kwelafzetselzuur.

Uit de met ammonia oververzadigde salpeterzure oplossing

1) Ann. de chim. LVII, f. 113.

2) Ann. de chim. LXXII, f. 113; LXXIII f. 36.

na de inwerking op de houtskool, praecipiteert acet. cupri zeer weinig, acet. plumbi eene grootere hoeveelheid van een licht-bruin praecipitaat, waaruit door HS een geel zuur wordt afgescheiden. De uitgedampte vloeistof met amm. verzadigd, op nieuw in water opgelost en met acet. plumb. vermengd, gaf eenen naar crenas plumb. gelijkenden volumineusen neder-slag, die een weinig geler dan gewoonlijk was, veroorzaakt door eene stof die volgens BERZELIUS hardnekkig het acid. crenicum volgt. Dit praecipitaat op nieuw door HS ontleed en onder de luchtpomp uitgedampt, leverde een zuur dat veel op acid. crenicum geleek, doch dat bij het blootstellen aan de lucht niet vochtig werd. BERZELIUS zegt daarom dat het nog een zuur bevat, niettegenstaande het zich tegen reagentia als acid. crenicum verhield, hoewel hij echter niet opgeeft welk zuur hiermede vereenigd blijft.

De stof met den naam van kunstmatige looistof bestempeld, heeft eenige eigenschappen die haar van de eiken- en andere looistoffen wezenlijk doet onderscheiden. Hoewel zij de lijmplossing nederslaat, is zij echter ongeschikt tot het looijen; acid. nitr., verandert haar in eene andere looistof.

Zij bevat stikstof en geeft bij overhaling nitras ammoniae. De waterachtige oplossing verandert niet aan de lucht zooals die van gewoon acid. tannicum. De verbindingen met alkaliën worden bruin en geven bezinksels.

Het koolachtig produkt dat verkregen wordt door de vrijwillige ontleding van cyanwaterstofzuur schijnt niet, zooals GAY-LUSSAC meende eene verbinding van stikstof met kool te zijn, maar eene zamenstelling die waterstof bevat.

BOULLAY 1) noemt deze stof *acide azulniquie* om daarmede hare analogie, en tevens haar verschil met het acid. ulmic.

1) Ann. de chim. et de phys., t. XLIII, f. 281.

aan te duiden. THENARD slaat den naam van *paracyan* voor. SLOSSBERGER noemt haar stikstofhoudende humusstof. BOULLAY geeft de navolgende eigenschappen van deze stof op: onoplosbaar in koud en heet water, evenzoo in alkohol. Sterk salpeterzuur lost haar in de koude op en kleurt zich schoon morgenrood; water troebelt deze oplossing. Zeer oplosbaar in alkaliën met eene kleur gelijk aan die van den ulmas kalic. Zuren praecipiteren hieruit een bruin-rood zeer ligt poeder dat na drooging dof is en slechts ten deele het aanzien van ulmin aanbiedt. De metaalzouten ontkleuren de vloeistof en geven bezinksels. Door hitte wordt zij ontleed in cyanwaterstofzure-ammonia, die sublimeert. De teruggang dezer stof door hitte tot dit zout, is in elk geval belangrijk. BOULLAY vond uit vele proeven gedurig de verhouding van de kool tot de stikstof als 5:2.

Zij ontstaat niet alleen bij de vrijwillige ontleding van cyanwaterstofzuur, maar in een woord bij de ontleding van alle cyanverbindingen.

Er zijn nu nog eenige stoffen die door sommigen zoowel wegens hare zamenstellingen als wegens haar ontstaan, tot de humusstoffen gerekend worden, en zeker met meer regt, dan het stikstofhoudend acid. azulmicum. Van die stoffen willen wij nog een paar noemen. Zij zijn nog weinig of niet onderzocht, en hare eigenschappen alzoö weinig bekend.

Het *acid. melogallicum* vroeger *metagallicum* genoemd, werd door PELOUZE in 1833 nader onderzocht. Het is een produkt van ontleding zoowel van het acid. quercitannicum als van het acid. gallicum op eene temperatuur van 250°. Het blijft dan na verhitting als eene zwarte glinsterende kool in de retort terug, die volkomen in water onoplosbaar is. Boven de 260° verhit wordt het geheel ontleed. De oplossing in alkaliën is donker-bruin bijna zwart; zuren praecipiteren hieruit volumineuse zwarte vlokken die bij droogen sterk in-

krimpen en de waschwaters geel kleuren. De samenstelling wordt door PELOUZE opgegeven 1) als:

koolstof	66,67
waterstof	3,70
zuurstof	29,63

= $C^{12}H^3O^4$ of welligt $C^{24}H^8O^8$.

MULDER vond hiervoor eene andere samenstelling (zie scheik. onderz.)

Zij heeft zeer veel overeenkomst met die van het acidum ulmicum uit suiker. Het verhoudt zich als een zuur, verbindt zich met koolzure alkaliën onder afscheiding van het koolzuur. De zouten zijn donker-bruin bijna zwart, niet kristalliseerbaar. Met potasch, soda en ammonia zou het volgens BERZELIUS onoplosbare zouten geven 2). Worden looistof, galnotenzuur of pyrogalnotenzuur met eenen overvloed van alkaliën aan de lucht blootgesteld dan worden zij ontleed, in eene rood gekleurde zelfstandigheid omgezet, en met eene zekere hoeveelheid koolzuur verbonden, die altoos minder is dan het gewigt van de opgenomene zuurstof, oplost. CHEVREUL was de eerste die de scheikundigen hieraan heeft opmerkzaam gemaakt.

De roode stof die zich onder verschillende omstandigheden vormt, schijnt altoos dezelfde te zijn; zij wordt door zuren niet nedergeslagen. Men verkrijgt haar door de alkalische vloeistof met zeezoutzuur te verzadigen tot droogwordens uit te dampen en met alcohol uit te trekken 3). Wordt eene oplossing van gallas-ammoniae aan de lucht blootgesteld dan verbindt zich, volgens DOEBEREINER van het acidum gallicum de zuurstof met de waterstof waardoor dit in ulmin verandert 4).

1) Ann. de chim. et de phys. 1833, fol. 358.

2) BERZELIUS leerboek, D. 4, blz. 124.

3) J. v. Erdmann, D. II, S. 319.

4) Ann. de chim. et de phys., t. XXIV, 1823.

Phlobaphen is eene bruine stof verkregen uit verschillende basten als van esschen-, dennen-, kinaboom, enz. Water praeipiteert het uit de alcoholische aftreksels. Het is in alkaliën oplosbaar en moet naar meening van SLOSSBERGER tot de humusachtige stoffen gebracht worden, even als het *aporetin* eene stof door DÖPPING in den rabarber-wortel gevonden en waarschijnlijk uit omzetting van de roode hars ontstaan.

Het *melanzuur* volgens PIRIA, of *spir-huminzuur* volgens BERZELIUS, ontstaat door blootstelling aan de lucht van de spiroylgzure alkaliczouten, die hierdoor in eene zwarte stof veranderen, welke zeker ulmine of humin zal bevatten als men let op den oorsprong dezer stof en de wijze waardoor zij ontstaat. BERZELIUS geeft de samenstelling op $\equiv C^{10} H^5 O^5$ waardoor bovenstaand vermoeden bevestigd wordt.

Wij zagen dat er onder de behandelde onderwerpen velen waren die goed, maar ook vele anderen die minder duidelijk gekarakteriseerd zijn. Zij ontstonden op tweeërlei wijzen: vooreerst werden zij door de natuur voortgebracht en als zoodanig reeds gevormd aangetroffen, en ten andere werden zij door de kunst daargesteld. Het ontstaan in de natuur had plaats zoodra de bewerkte stoffen aan het leven onttrokken, aan den invloed van chemismus onder den vorm van verrotting waren blootgesteld, waardoor zij zuurstof opnamen en water en koolzuur uitscheiden. Daarom werden zij nimmer bij levende, in den normalen toestand bevindende wezens aangetroffen.

Het kan dus ook niet bevreemden dat deze ligchamen uit zoo uiteenlopende stoffen ontstaan kunnen en zoo menigvuldig worden aangetroffen, wanneer men slechts tot hunnen oorsprong opklimt. Want al vonden EINHOF en SPRENGEL ze in den turf, BRACONNOT ze in het roet, COLLIN in de kool die bij drooge

overhaling van hout terug bleef, KLAPROTH en SMITHON in de ziekelijke uitzweeting des olmbooms, JAMESON in bitumineushout, MULDER in de bouwbare aarde en den turf, BERZELIUS in eenige minerale waters, zij allen moeten als van eenen oorsprong beschouwd worden. De bladeren, wortels, het hout en in het algemeen de plantaardige en dierlijke stoffen ondergaan die eigenaardige scheikundige omzettingen, waardoor zij structuur en samenhang verliezen, en in de zwarte of bruine lichamen worden veranderd met wier beschrijving wij ons bezig hielden. Die omzettingen worden begunstigd en zijn dikwijls afhankelijk van de aanwezigheid van dampkringslucht, vochtigheid, en eenen zekeren warmte-grad.

Doch niet alle bewerktuigde stoffen nemen even spoedig deel aan die verandering in humusachtige lichamen. Het zijn vooral de in water oplosbaren die spoediger verrotten dan de in water onoplosbaren, terwijl daarentegen de vlugtige olieën, de harsen en de vetten in het geheel geene verandering ondergaan, zoodat men deze door middel van alkohol of aether uit de natuurlijke humusstoffen kan afzonderen.

Om door middel der kunst tot het voortbrengen der humusachtige stoffen te geraken zagen wij vooral twee agentia aangewend die, hoewel in eigenschap lijnrecht aan elkander tegengesteld, dezelfde uitwerking op de bewerktuigde stof hadden, daar zij door oxydatie de humusachtige stoffen voortbragten; het waren de minerale zuren en de alkaliën.

Door de inwerking van zuren, hetzij sterke, hetzij verdunde, op cellulose, suiker, gom, zetmeel en proteïne, ontstonden bij de kookhitte die bruine en zwarte stoffen. Waarschijnlijk hebben die stoffen zich eerst in glucose of niet kristalliseerbare suiker omgezet, daar uit de onderzoekingen van MULDER gebleken is, dat er nog een bruin tusschenprodukt ontstaat, het door hem met den naam van acid. apoglucicum bestempelde zuur, waardoor de opvolging in deze orde plaats vindt, dat

de niet kristalliseerbare suiker in acid. glucicum, dit in acid. apoglucicum, en daarna in de bruine of zwarte stoffen verandert, die van het acid. glucicum door de elementen van water verschillen.

Voornamelijk werden onderzocht de produkten die men op die wijze uit de rietsuiker verkreeg. Het waren BOULLAY, MALAGUTI, STEIN en vooral MULDER die zich op uitvoerige wijze daarmede hebben bezig gehouden. Allen kookten de suiker met verschillende zuren als salpeter, zwavel- of zeezoutzuur, met meer of minder water verdund, waardoor zij meer of minder bruin gekleurde stoffen, benevens mierenzuur verkregen. Die stoffen in alkaliën opgelost, lieten soms zwarte stoffen terug, de ulmine en de humine, wier hoeveelheid vermeerderde naarmate de koking langer was voortgezet, en verminderde, naarmate de temperatuur van het mengsel lager, of de langdurigheid der inwerking korter was, terwijl de sterkte van het zuur weinig invloed uitoefende. De aanraking met de dampkringslucht was tot de vorming van al die stoffen op deze wijze bereid, noodzakelijk. Dit in alkaliën onoplosbaar gedoolte bleek na ontleding dezelfde zamenstelling te bezitten als het oplosbare, alleen verschillende door 3 aeq. water minder.

Uit de alkalische oplossing door een zuur nedergeslagen, deed zich het acid. ulmic. als bruine of zwarte, gewoonlijk geleachtige vlokken, soms als schubjes voor, die onoplosbaar in zuur water of in eene oplossing van zwavelzure-potasch, oplosbaar in zuiver water waren.

Door eene sterke drooging verloor het gedeeltelijk zijn vermogen om in alkaliën op te lossen. Deze overgang van het acid. ulmicum van den oplosbaren tot den onoplosbaren toestand werd bevorderd door eene trekking met sterk zeezoutzuur, terwijl daarentegen geconcentreerde oplossingen van alkaliën, het onoplosbaar geworden gedeeltelijk weder oplosbaar maakten.

De uitkomsten van de ontleding der humusachtige stoffen liepen zeer uiteen, grootendeels als gevolg van eene onvolledige drooging of gebrekkige ontledingsmethode.

STEIN stelde voor het acid. ulmic. de formule $\text{C}^{24} \text{H}^9 \text{O}^9$, die van de suiker door de elementen van water verschilt.

MULDER bepaalde voor de bruine stoffen de volgende formules:

Voor de ulmine $\text{C}^{40} \text{H}^{16} \text{O}^{14}$.

» het acid. ulmicum $\text{C}^{40} \text{H}^{14} \text{O}^{12}$.

En voor de zwarte stoffen.

Voor de humine $\text{C}^{40} \text{H}^{15} \text{O}^{15}$.

En voor het acid. humicum $\text{C}^{40} \text{H}^{12} \text{O}^{12}$.

Dewijl door eene eenvoudige verhitting van suiker gelijkwaardige produkten worden verkregen als de humusachtige, heeft men eenigen grond om die lichamen als hydraten der koolstof te beschouwen, met meer of minder hydraatwater.

Niet alleen door zuren maar ook door alkaliën verkreeg men de humusachtige lichamen, wanneer suiker, gom, zetmeel, cellulose, hout en dergel. met alkaliën gekookt of sterk verhit werden. De stoffen alzoo verkregen waren in alles aan die door zuren voortgebracht gelijk.

Behalve de genoemde lichamen waaruit de humusachtige stoffen werden voortgebracht, waren er nog anderen die de eigenschap bezaten om in aanraking met dampkringslucht en alkaliën, bruine of zwarte stoffen voort te brengen. Onder deze noemden wij het galnotenzuur, de looistof en het eigen zuur der cachou, stoffen waarvan echter de naauwkeurige samenstellingen ontbreken.

Moge de door kunst verkregene humusstoffen, hetzij door zuren hetzij door alkaliën voortgebracht, onderling overeenkomen, zij verschillen echter met die der natuur in eenige opzigten, zooals in den loop van deze verhandeling is aangegeven geworden.

Behalve de verhouding tegen eenige reagentia (zie bladz. 84 en 85), beschouwt MULDER het kunstmatige humuszuur polymeer met het natuurlijke.

Wat de beide kwelzuren betreft, zij kunnen niet meer als louter natuur-voortbrengselen aangemerkt worden, daar zij bij de behandeling van houtskool met salpeterzuur, onder de reeks van ligchamen die daardoor ontstaat, eene plaats innemen. Zij maken de laatste groep van zelfstandige ligchamen uit alvorens de bewerkte stof tot koolzuur en water vervalt. Soms echter, als de omstandigheden voor het ontstaan gunstig zijn, treft men nog twee zuren aan, het acid. glucicum en acid. apoglucicum.

Wij verkrijgen alzoo bij voortgaande oxydatie der bewerkte stoffen de volgende reeks van humusachtige ligchamen:

Ulmin	$\equiv C^{40} H^{16} O^{14}$.
Acid. ulmin	$\equiv C^{40} H^{14} O^{12}$.
Humine	$\equiv C^{40} H^{15} O^{13}$.
Acid. humicum	$\equiv C^{40} H^{12} O^{12}$.
Acid. geicum	$\equiv C^{40} H^{12} O^{14}$.
Acid. crenicum	$\equiv C^{24} H^{15} O^{19}$.
Acid. apocrenicum	$\equiv C^{48} H^{22} O^{24}$.
Acid. glucicum	$\equiv C^{16} H^{10} O^{10}$.
Acid. apoglucicum	$\equiv C^{18} H^9 O^8$.

Al die ligchamen mogen als overgangstoestanden aangemerkt worden van de bewerkte stof die aan het leven is ontrokken, en zich omzet in nieuwe verhoudingen tot vorming eener nieuwe generatie.

Juist die gemakelijkheid waarmede zij ontleed worden, moet als de voornaamste kracht beschouwd worden, die als prikkel dient van wat wij gewoon zijn leven te noemen. Maar aan den anderen kant bemoeijelijkt die ontleedbaarheid de opsporing van haar ontstaan en van hare ware samenstelling, en wel behoorde er volhardend geduld en eene groote mate van

naauwkeurigheid toe, stoffen te onderzoeken die onder de handen van den onderzoeker of geheel verdwenen of ten deele ontleed werden.

Na al het verhandelde mogen wij niet ontveinzen dat er ook in deze afdeeling der bewerktuigde scheikunde nog zeer veel duisters heerscht, en er nog veel is waarvan bijna niets met zekerheid bekend is. Doch de weg is gebaad voor volgende onderzoekingen. Wanhopen wij niet dat anderen, door de onderzoekingen der verschillende scheikundigen die zich hiermede hebben onledig gehouden voorgelicht, nieuwe nasporingen en nieuwe ontledingden zullen in het werk stellen, opdat eenmaal de wetenschap zich zal moge verheugen in eene volkomene kennis van stoffen die uit een scheikundig, als zoowel uit een landhuishoudelijk oogpunt zooveel belangrijks aanbieden.

Mogt deze proeve, om van den verspreiden arbeid dier scheikundigen een overzicht te geven, en tot een geheel te vereenigen daartoe iets bijdragen, dan voorzeker zou deze verhandeling meer eer te beurt vallen, dan zij om het vele onvolledige en gebrekkige dat haar aankleeft, waardig is.

E I N D E.

THESES.

I.

De humuszuren zouten zijn als zoodanig ongeschikt tot voeding der planten.

II.

De theorie door WILLIAMSON voor de aethervorming gegeven moet als de meest waarschijnlijke beschouwd worden.

III.

Tot verklaring der saphbeweging in de planten is de endosmose niet toereikend.

IV.

Het stikstofgehalte der planten is niet te verklaren uit de in den dampkring aanwezige ammoniak.

V.

De kristalschieting der gesteenten geschiedde meer door middel van vuur dan door water.

VI.

Tot verklaring der koraaleilanden moet eene daling van den bodem worden aangenomen.

VII.

In de bewerktuigde natuur bestaat geene krachtontwikkeling zonder stofwisseling.

VIII.

Eenzijdig is het gevoelen van LIEBIG „dazs ammoniaksalze im dünger allein keine wirkung hätten, dazs sie, um wirksam zu sein begleitet sein muszten von den mineral substanzen, und dazs die wirkung immer in Verhältnisz stehe — nicht zum ammoniak — sondern zu den mineral substanzen.”

IX.

De kennis aan de constitutie der verschillende alkaloiden geeft nog geen regt tot het vermoeden dat deze ligchamen eenmaal kunstmatig bereid zullen worden.

X.

De ontdekking van STEINHEIL dat de aarde als tweede draad werkt was voor de electrische telegraphie van hoog gewigt.

XI.

De kunstmeststoffen zijn der ontwikkeling van den landbouw voordeelig.

XII.

De hoedanigheid onzer verschillende gewaarwordingen hangen niet af van de waargenomene uitwendige voorwerpen maar van de zintuigs-zenuwen waardoor die gewaarwordingen tot stand komen.

XIII.

Men kan niet uit de aschbestanddeelen der plant tot haren meest geschikten mest besluiten.

XIV.

De dieren zijn niet van verstand ontbloot, en de mensch heeft het instinct met de dieren gemeen.

XV.

Het gezegde van SOUBEIRAN „dat het eene

dwaling is, de waarde van eene mestsoort door haar gehalte aan stikstof te willen uitdrukken” is zeer juist.

XVI.

Het is niet waarschijnlijk dat het ontleden eener organische stof door middel van eenen galvanischen stroom genoegzaam licht zal verspreiden over de constitutie dier stof.

XVII.

Teregt zegt *POUILLET*: „toute hypothèse est bonne qui fait faire de nouvelles découvertes.”

XVIII.

De leer van *INGENHOUSZ*, dat de onbewerktuigde stoffen de eenige voedingsmiddelen der planten zijn, is onwaar.

XIX.

De verbetering der landhuishoudelijke dieren in zich zelf, is te verkiezen boven het kruissen met vreemde rassen.

