



P1019
4113

C10021
68480

Bibliotheek TU Delft
P 1019 4113



C 216848

OVER RIETWAS EN DE MOGELIJKHEID
ZIJNER TECHNISCHE GEWINNING.

OVER RIETWAS EN DE MOGELIJKHEID ZIJNER TECHNISCHE GEWINNING.

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN DEN
GRAAD VAN DOCTOR IN DE TECHNISCHE
WETENSCHAP AAN DE TECHNISCHE HOOGE-
SCHOOL TE DELFT, OP GEZAG VAN DEN
RECTOR-MAGNIFICUS S. G. EVERTS, C. I.,
HOOGLEERAAR IN DE AFDEELING DER
WEG- EN WATERBOUWKUNDE, VOOR DEN
SENAAT TE VERDEDIGEN OP MAANDAG
28 JUNI 1909, DES NAMIDDAGS TE 3 UUR, DOOR
ABRAHAM WIJNBERG, T., GEBOREN TE
AMSTERDAM.



AAN DE DIRECTIE
VAN DE
SCHOOL VOOR SUIKERINDUSTRIE
TE AMSTERDAM.

Het is mij een welkome gelegenheid hier mijn dank uit te drukken aan allen, die mij tijdens mijne studie voor technoloog en het uitwerken van dit proefschrift behulpzaam zijn geweest.

In het bijzonder dank ik U, Hooggeleerde ARONSTEIN voor de groote welwillendheid en steun, die ik steeds van U mocht ondervinden. Menige moeielijkheid tijdens mijne studie hebt Gij voor mij uit den weg geruimd, waardoor Gij mij in hooge mate aan U verplicht hebt.

Gij, Hooggeleerde HOOGWERFF waart het, die mij aanvankelijk bij het organisch onderzoek met Uwe groote kennis en gewaardeerden raad ter zijde stondt. Door Uw aftreden als hoogleeraar ontnaamt Gij mij het voorrecht U heden als mijnen Promotor te mogen toespreken. Weest echter overtuigd van mijne groote erkentelijkheid voor hetgeen Gij voor mij gedaan hebt.

Gij, Hooggeleerde VAN ITERSON, Hooggeschatte Promotor hebt mij het meest aan U verplicht. Dat ik op afwijkende manier mijne studie met succes volbrengen kon, was voor een niet gering deel te danken aan de hulp, die Gij mij verleendet. En dat bij de uitwerking van dit proefschrift ook aan het botanisch gedeelte de volle aandacht kon geschonken worden, is een gevolg van Uwe gewaardeerde medewerking. De vele uren, welke ik de eer had, met U te mogen samenwerken, zullen mij steeds in dankbare en aangename herinnering blijven.

VERBETERINGEN:

Blz. 7, regel 3 v. o. staat aethylester, moet zijn **cetylester**.

Blz. 80, regel 12 v. b. staat $Q_2 O_5$, moet zijn **$P_2 O_5$**

Blz. 80, regel 11 v.o. staat chlorophy, moet zijn **chlorophyl**.

INHOUD.

INLEIDING.

HOOFDSTUK I. OVERZICHT VAN DE CHEMIE DER WASSEN.

- § 1. De bestanddeelen der wassen.
- § 2. Vroegere physische en chemische onderzoekingen betreffende rietwas.

HOOFDSTUK II. BOTANISCHE BESCHOUWINGEN.

- § 1. De wijze van voorkomen van plantenwas in het algemeen.
- § 2. De biologische beteekenis der wasafzettingen.
- § 3. De wijze van voorkomen van rietwas.
- § 4. Het ontstaan der wasafzettingen.

HOOFDSTUK III. DE TECHNISCHE GRONDSTOF VOOR DE BEREIDING VAN RIETWAS.

- § 1. De rol van het rietwas in het suikerbedrijf.
- § 2. Filtervuil als grondstof voor wasbereiding.
- § 3. Rietschraapsel als grondstof voor wasbereiding.

HOOFDSTUK IV. DE PROEFVERWERKING VAN HET FILTERVUIL.

- § 1. De proefverwerking van versch filtervuil.
- § 2. De proefverwerking van oud filtervuil.

HOOFDSTUK V. ONDERZOEK DER VERKREGEN RUWPRODUKTEN.

- § 1. Vooronderzoek van ruwwas.
- § 2. Bepaling der voornaamste constanten.
- § 3. Eenige opmerkingen betreffende de gevonden constanten.
- § 4. Scheiding van het vet-wasmengsel in zijne bestanddeelen en het onderzoek hiervan.
- § 5. Onderzoek van ruwwas verkregen uit oud filtervuil.
- § 6. Onderzoek van was verkregen door extractie van riet-schraapsel.

HOOFDSTUK VI. DE ZUIVERING VAN HET RUWPRODUKT.

- § 1. Schema der ontkleuringsmethoden.
- § 2. Vernietiging der kleurstof langs physischen weg.
- § 3. Vernietiging der kleurstof langs chemischen weg.
- § 4. De kleurstof wordt onveranderd verwijderd.

HOOFDSTUK VII. OVERZICHT DER VERSCHILLENDE PRODUKTEN
VERKREGEN BIJ DE BEREIDING EN RAFFINAGE VAN RIETWAS
EN HUNNE TOEPASSING.

- § 1. De verschillende produkten der wasbereiding.
- § 2. De toepassingen van was in het algemeen.
- § 3. Mogelijke toepassingen van de uit filtervuil te verkrijgen produkten.
- § 4. Enkele proefnemingen in verband met de mogelijke toepassingen van rietwas.

HOOFDSTUK VIII. DE TECHNISCHE WINNING VAN RIETWAS.

- § 1. Aanwijzingen in de litteratuur omtrent de mogelijkheid eener technische gewinning van rietwas.
- § 2. De voorbereiding voor de extractie.
- § 3. De extractie.
- § 4. Capaciteit van de extractie-inrichting.
- § 5. Rentabiliteit van het extractiebedrijf.
- § 6. Raffinage van het ruwwas.
- § 7. Bedrijfsbegrooting.

SLOTWOORD.

VERKLARING DER FIGUREN.

INLEIDING.

Bij eene vergelijkende studie van de sapzuivering in de biet- en rietsuikerindustrie, waarmede ik mij in Maart 1904 bezig hield, viel mij op, dat in de schuimaarde der rietsuikerfabrieken, het z. g. filtervuil, een aanmerkelijke hoeveelheid „was” voorkomt, een bestanddeel dat in de schuimaarde der bietsuikerfabrieken ontbreekt. Voor zoover mij toen bekend was, had men in de rietsuikerindustrie nog nimmer aan dit bestanddeel waarde gehecht en dus evenmin de vraag overwogen of het filtervuil als een waardevolle grondstof voor de bereiding van rietwas kon gebruikt worden. Uit de toen tot mijn beschikking zijnde litteratuur ¹⁾ over deze stof bleek mij, dat rietwas zeker een lichaam is, dat op grond van meerdere eigenschappen, zooals hardheid, hoog smeltpunt (82° C.), voor praktische toepassing bruikbaar kon zijn, en dat dus meer aandacht verdiende dan men er aan geschonken had. Bedenkt men bovendien, dat jaarlijks enorme quantiteiten filtervuil geproduceerd worden, welke als vrijwel waardeloos worden beschouwd, en dat daarin gemiddeld ongeveer 10 0/0 was (op droge stof berekend)

¹⁾ Archief van de Javasuikerindustrie I blz. 66.

aanwezig is, bij fabrieken die volgens het defecatie-systeem werken, dan wekt het te meer verwondering, dat dit zoo bij uitstek praktische vraagstuk nog nooit grondig en afdoend bestudeerd is.

Ik stelde mij daarom voor, van dit onderwerp een nadere studie te maken en daarbij hoofdzakelijk volgende punten te behandelen:

1^e. Zoo mogelijk alles te verzamelen, hetgeen betreffende rietwas bekend is, zoowel op botanisch, chemisch als technisch gebied.

2^e. Na te gaan of het mogelijk is oeconomisch uit filtervuil rietwas te bereiden.

3^e. Zoo noodig naar een methode te zoeken om het daarbij verkregen produkt te raffineeren.

4^e. Een onderzoek in te stellen naar de eigenschappen en samenstelling van de te verkrijgen produkten.

5^e. De bruikbaarheid van de produkten na te gaan voor de vervaardiging van preparaten of voor andere doeleinden, en dus den weg voor hunne toepassing aan te geven.

Het ligt voor de hand, dat ik het bij de opstelling van deze punten niet noodzakelijk achtte mij absoluut daaraan te moeten houden, maar dat ik mij voornam het geheel van de omstandigheden te laten afhangen, de studie in de eene of andere richting uit te breiden of in te korten. Bij mijnen arbeid heb ik grootendeels ten gevolge van de sub 2 verkregen resultaten de practisch-technische zijde van het onderwerp op den voorgrond geplaatst, niet alleen, omdat ik mij als technoloog daartoe het meest aangetrokken gevoelde, maar bovendien, omdat ik meende daarmede het

best in het belang de rietsuikerindustrie werkzaam te zijn.

Bij de uitwerking van bovenstaande punten bleek spoedig, dat de geschetste taak in vele opzichten niet gemakkelijk was, voor een groot deel een gevolg van de veelzijdigheid van het onderwerp. Naast het chemisch gedeelte van het onderzoek stond het zuiver botanische deel; doch ook de uitwerking der zeker niet minder belangrijke praktische zijde van het vraagstuk, leverde vele moeielijkheden op.

Het *botanisch gedeelte* kon betrekkelijk kort gehouden worden, daar aan het klassieke onderzoek van DE BARY slechts weinig valt toe te voegen. Toch leverde het microscopisch-anatomisch onderzoek enkele interessante gezichtspunten op.

Bij het *chemisch onderzoek* bleek, dat het door het extraheeren van filtervuil verkregen ruwwas een andere samenstelling bezit dan dat, hetwelk door vroegere onderzoekers was bestudeerd en dat door hen verkregen werd door afschrapping van rietstengels.

Het door extractie verkregen ruwwas, bestond uit een mengsel van een product, dat in samenstelling met dit laatste overeenstemt en van glyceriden, harszuren, oxyzuren, lecithine, kleurstoffen e. a. m. Het isoleeren en identificeeren van elk der bestanddeelen uit een dergelijk mengsel zou — zoo men er al in slagen mocht — een arbeid zijn, die tengevolge van den stand onzer tegenwoordige kennis van dergelijke lichamen een onafzienbaren tijd zou kosten. Reeds bij afwezigheid van „wasbestanddeelen” zou het volledig onderzoek op groote bezwaren stuiten. Teekenend

is hetgeen LEWKOWITSCH ¹⁾ betreffende het onderzoek van een mengsel van vetzuren zegt: „Gegenwärtig ist ein Versuch, etwa wie man in der organischen Analyse die einzelnen Elemente ermittelt, alle einzelnen in einem Oele oder Fette vorkommenden Fettsäuren zu identifizieren und quantitativ zu bestimmen eine hoffnungslose Aufgabe”. Ik heb mij er dan ook mee moeten tevreden stellen, om met behulp van bestaande methoden een — zij het dan ook benaderd — beeld van de samenstelling van het mengsel te geven, een arbeid, die reeds op zich zelf veel tijd kostte.

Eveneens was een volledig onderzoek van de wasbestanddeelen van dit mengsel uiterst bezwaarlijk. Van de meeste plantenwassen is trouwens thans de juiste samenstelling nog niet bekend. Aan de vaak uitsluitend op elementairanalyse berustende formules van de samenstellende bestanddeelen dier wassen, dient niet altijd groote waarde te worden gehecht. In een verhandeling van GRESHOFF en SACK ²⁾ betreffende het onderzoek van pisangwas, waarin ook op grond van elementairanalyse formules worden gegeven, vestigen de schrijvers de aandacht op de ware beteekenis dezer formules: „Les formules ci-dessus données n'ont d'autre signification que celle de la teneur en carbone et en hydrogène. Du reste généralement l'étude des cires végétales n'est guère plus avancée...”

Aan de formule van het eigenlijke rietwas, eveneens uitsluitend op grond van elementairanalyse, als $C_{24}H_{50}O$ aangenomen, wordt in de litteratuur de beteekenis van

¹⁾ LEWKOWITSCH. Analyse de Fette, Oele und Wachse. Deel I blz. 244.

²⁾ Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas. 1901 pag. 68.

die van een verzadigden, alifatischen alcohol gehecht, zonder dat dit door een enkele chemische reactie bevestigd is, terwijl bovendien de proefnemingen, die men daarmee verricht heeft bij juistere beoordeeling tot een andere conclusie hadden moeten leiden. Het is mij dan ook gelukt aan te toonen, dat de aanname, dat rietwas uit den alifatischen alcohol $C_{24}H_{50}O$ zou bestaan, onjuist is. Ik mocht er in slagen eenig licht in de samenstelling van dit was te brengen.

Voor de bestudeering van het *praktische gedeelte* van het vraagstuk was ik in de gelukkige omstandigheid fabrieksproeven te kunnen nemen. Dat desondanks dit praktische deel niet zoo volledig kon zijn, als door mij gewenscht werd, moet geweten worden aan de omstandigheid, dat de grondstof uit Java moest worden overgestuurd. In het geheel kon ik over ± 5 ton filtervuil beschikken; het transport van grootere quantiteiten zou te belangrijke uitgaven vereischt hebben.

Voor al het vinden eener goede, oeconomische raffineermethode bleek van veel belang. Dat het zoeken naar deze methode een tijdroovende arbeid was, blijkt uit het verslag der proefnemingen, hoewel daarin niet alle door mij aangewende pogingen, om het was te ontkleuren, vermeld zijn. Terecht merkt HEFTER ¹⁾ op: „Die richtige Auswahl der passenden Raffinationsmethode aus der Unzahl der bekannten Verfahren „ist nicht immer leicht zu treffen; sie erfordert neben „genauer Kenntnis der Natur der einzelnen Fette ein

¹⁾ HEFTER. Technologie der Fette und Oele. Berlin, 1906 Bd. I. blz. 590

„inniges Vertrautsein mit der Weiterverarbeitung der-
„selben und eine reiche Erfahrung”.

Bij de bespreking van de winning van rietwas in de praktijk is een globale fabrieksbegrooting opgenomen. In hoeverre de daarbij genoemde cijfers juist zijn, zal de praktijk moeten leeren, doch zelfs bij aanmerkelijke verhooging der genoemde produktiekosten blijft nog een ruime winstmarge over. Er was dus ook alle grond om op het nemen van proeven op Java aan te dringen en sedert kort hebben eenige fabrieken aldaar een proefinstallatie ingericht.

HOOFDSTUK I.

Overzicht van de Chemie der Wassen.

§ 1. DE BESTANDDEELEN DER WASSEN.

Onder „wassen” verstaat men een groep van lichamen die in „physische eigenschappen” veel punten van overeenkomst met de vetten vertoonen. Meestal hebben de wassen een hardere consistentie, voelen bij zachte verwarming min of meer kleverig aan en geven niet altijd als de vetten op papier een „vetvlek”.

In „chemisch opzicht” onderscheiden zij zich hoofdzakelijk van de vetten daarin, dat ze niet als deze overwegend glyceriden zijn, doch grootendeels uit esters van hoogere éénatomige alcoholen en vetzuren bestaan, gemengd met vrije alcoholen, vetzuren, koolwaterstoffen, enz. Deze omschrijving is echter niet volkomen; enkele lichamen met den naam van was bestempeld moeten op grond van hunne samenstelling tot de vetten gerangschikt worden, terwijl bij andere het tegenovergestelde te constateeren valt. Zoo is Japanwas een triglycerid, dus feitelijk een vet, terwijl spermaceti, gewoonlijk bij de vetten gerekend hoofdzakelijk palmitinezure ~~aethylester~~ is. Aardwas is noch een eigenlijk vet, noch een was.

Onze kennis betreffende de juiste samenstelling der

wassen is zeer onvolledig. Slechts enkelen, waaronder bijen-, wol- en carnaubawas zijn nader bestudeerd, doch van vele weet men zelfs bij benadering de juiste samenstelling niet. Van een systematische indeeling der wassen op grond van hunne samenstelling kan dan ook thans geen sprake zijn. Men bepaalt zich er meestal toe de wassen te splitsen in twee hoofdgroepen, nl. dierlijke en plantaardige wassen.

De *dierlijke wassen* zijn opnieuw te verdeelen in vloeibare en vaste wassen. In de litteratuur worden de volgende genoemd:

a. *Vloeibare wassen:*

Walratolie.

Döglingolie.

b. *Vaste wassen:*

Bijenwas.

Wolwas.

Spermaceti.

Insectenwas.

Psyllawas.

Cochenillewas.

Hommelwas.

Cicadewas.

Was van *Ceroplaster ceriferus*.

” ” ” *rubeus*.

Verreweg de meest belangrijke representant in practisch opzicht uit bovenstaande lijst is bijenwas.

Van de plantaardige wassen zijn beschreven:

Carnaubawas.

Palmwas.

Pisangwas.

- Gondangwas.
 Japanwas.
 Koeboomwas.
 Ocubawas.
 Balanophorenwas.
 Myrthewas.
 Was van *Ficus ceriflua* (Javaansche plantenwas).
 Was van *Ficus gummiiflua*.
 Vlaswas.
 Cheameropswas.
 Gramineënwas.
 Eucalyptuswas.
 Buxuswas.
 Vacciniumwas.
 Tabakswas.
 Drimyswas.
 Fouquera Splendenswas.
 Hexwas.
 Japansche vogellijmwas.
 Beukenwas.
 Druivenwas.
 Druivenbladenwas.
 Medicagowas.
 Bryoniawas.
 Olijvenwas.
 Opiumwas.
 Rietwas.
 Was van *Bucharis confertifolia* COLLA. (Chili).
 „ „ *Myrica Faya*. AIT (Can. eil.)
 „ „ *Klostockia cerifera* KARST. (Z. Amerika).
 Kagawas van *Cinnamomum pedunculatum* N. (Japan).

Bovenstaande lijst toont aan hoe zeer verbreid was in het plantenrijk voorkomt. De hoeveelheid van de meeste wassoorten is echter zoo klein, dat zij geen technische toepassing hebben gevonden. Uit een praktisch oogpunt zijn voornamelijk de eerstgenoemde tien van belang.

In nevensstaande tabellen ¹⁾ is getracht, de verschillende lichamen, die men uit was geïsoleerd of daarin aangetoond heeft, zoo volledig mogelijk bijeen te voegen.

Behalve de in bovenstaande tabellen genoemde lichamen, zijn nog eenige alleenstaande verbindingen in sommige wassen aangetoond. Zoo bevindt zich in druivenwas vitin ($C_{20} H_{32} O_2$) en de palmitinezuren esters van oenocarpol ($C_{26} H_{39} (OH)_3 \cdot H_2 O$). Bovendien bevat elke was kleine hoeveelheden reuk- en kleurstoffen, die niet nader onderzocht zijn.

Uit deze tabellen blijkt hoe groot de verscheidenheid is der bestanddeelen, die men in wassen heeft aangetoond en bovendien, dat deze bestanddeelen meestal lichamen met een groot aantal C-atomen zijn. Van deze lichamen maken de esters der éénatomige verzadigde alcoholen in den regel het hoofdbestanddeel uit en de verschillende wassen danken hieraan hunne karakteristieke eigenschappen.

¹⁾ De gegevens voor deze tabellen zijn verzameld, behalve uit LEWKOWITSCH, HEFTER, FÜRTH (Vergleichende chemische Physiologie der niederen Tiere. Jena 1903) en CZAPEK (Biochemie der Pflanzen. Jena 1905. I. Bd. S. 181 v. w. J.) uit de speciaal literatuur op dit gebied. De volledige aanhaling daarvan zou hier te veel plaats hebben ingenomen.

ALCOHOLEN.

ALGEMEENE FORMULE.	NAAM.	FORMULE.	SMELTPUNT ° C.	AANGETROFFEN O.A. IN :
$C_n H_{2n} + 2O$	Lethal.	$C_{12} H_{26} O$	—	Walrat.
	Pisang ceryl alcohol.	$C_{13} H_{28} O$	78°	Pisangwas.
	Methal.	$C_{14} H_{30} O$	—	Walrat.
	Cetyl alcohol.	$C_{16} H_{34} O$	50°	Walrat bijenwas.
	Octodecylalcohol.	$C_{18} H_{38} O$	59°	Walrat.
	Medicagol.	$C_{20} H_{42} O$	80°	Medikagowas.
	Carnaubylalcohol.	$C_{24} H_{50} O$	68—69°	Wolwas.
	Onbenoemd.	$C_{24} H_{50} O$	—	Bijenwas.
	Onbenoemd.	$C_{25} H_{52} O$	—	Bijenwas.
	Cerylalcohol.	$C_{26} H_{54} O$	79°	Wolwas, opiumwas, vlaswas.
	Isocerylalcohol.	$C_{27} H_{56} O$	62°	Wolwas, carnaubawas, bijenwas, was van <i>Ficus gummiflua</i> .
	Myricylalcohol.	$C_{30} H_{62} O$	85—88°	Bijenwas, carnaubawas, schellakwas.
	Onbenoemd.	$C_{31} H_{64} O$	—	Gramineënwas.
	Psyllostearylalcohol.	$C_{33} H_{68} O$	68—70°	Was van <i>Psylla alui</i> .
Onbenoemd.	$C_{34} H_{70} O$	74—75°	Hommelwas.	
Tarchoxylalcohol.	$C_{50} H_{102} O$	82°	Tarchoanthus camphoratus.	
$C_n H_{2n} O$	Lanolinalcohol.	$C_{12} H_{24} O$	102—104°	Wolwas.
	Onbenoemd.	$C_{15} H_{30} O$	73°	Was van <i>Ficus gummiflua</i> .
	Vitol.	$C_{17} H_{34} O$	—	Druivenbladenwas.
	Onbenoemd.	$C_{36} H_{72} O$	66.6°	Cochenillewas.
$C_n H_{2n} - 6O$	Ficocerylalcohol.	$C_{17} H_{28} O$	198°	Gondangwas.
	Onbenoemd.	$C_{22} H_{38} O$	172°	Japansche vogellijmwas.
	Hicylalcohol.	$C_{25} H_{44} O$	175°	Hexwas.
	Mochylalcohol.	$C_{26} H_{46} O$	234°	Japansche vogellijmwas.
$C_n H_{2n} + 2O_2$	Melyssylalcohol.	$C_{25} H_{52} O_2$	103.5°	Carnaubawas.
	Drinol.	$C_{28} H_{58} O_2$	—	Drimyswas.
	Coccerylalcohol.	$C_{30} H_{62} O_2$	101—104°	Cochenillewas.
	Glycerine.	$C_3 H_8 O_3$	—	Demeeste wassen in geringe hoeveelheden.
$C_n H_{2n} + 2O_3$ Constitutie niet volledig bekend.	Phytosterine.	$C_{26} H_{44} O$	137—138°	Vlaswas.
	Isocholesterine.	$C_{26} H_{44} O$	137—138°	Wolwas.

Z U R E N.

ALGEMEENE FORMULE.	NAAM.	FORMULE.	SMELTPUNT ° C.	AANGETROFFEN O.A. IN:
$C_n H_2 n O_2$	Kapronzuur.	$C_6 H_{12} O_2$	-2°	Wolwas.
	Kaprinzuur.	$C_{10} H_{20} O_2$	30°	Wolwas.
	Laurinzuur.	$C_{12} H_{24} O_2$	43.5°	Walrat, myrthenwas.
	Ficocerylzuur.	$C_{13} H_{26} O_2$	57°	Gondangwas.
	Myristinzuur.	$C_{14} H_{28} O_2$	53.8°	Walrat, wolwas, cochenillewas.
	Palmitinzuur.	$C_{16} H_{32} O_2$	62.6°	Vele wassen.
	Stearinzuur.	$C_{18} H_{36} O_2$	70°	Vele wassen.
	Lignocerinzuur.	$C_{24} H_{48} O_2$	79°	Carnaubawas.
	Carnaubazuur.	$C_{24} H_{48} O_2$	72.5°	Carnaubawas, wolwas.
	Pisangcerylzuur.	$C_{24} H_{48} O_2$	71°	Pisangwas.
	Cerotinzuur.	$C_{26} H_{52} O_2$	78-82°	Bijenwas, carnaubawas, Chineesche was,
		$C_{27} H_{54} O_2$	—	wolwas.
	Melissinzuur.	$C_{30} H_{60} O_2$	90°	Bijenwas.
	Psyllostearylzuur.	$C_{33} H_{66} O_2$	94-95°	Psyllawas.
	Onbenoemd.	$C_{34} H_{68} O_2$	—	Bijenwas.
$C_n H_2 n - 2 O_2$	„	$C_{60} H_{120} O_1$	64.5°	Tabakswas.
	„	$C_{70} H_{140} O_2$	63°	Tabakswas.
	„	$C_{12} H_{22} O_2$	—	Cochenillewas.
	„	$C_{14} H_{26} O_2$	—	Cochenillewas.
	Physetoliezuur.	$C_{16} H_{30} O_2$	30°	Walrat.
	Oliezuur.	$C_{18} H_{34} O_2$	140°	Vlaswas.
	Döglingzuur.	$C_{19} H_{36} O_2$	—	Döglingolie.
	Vitoglykol.	$C_{28} H_{44} O_2$	—	Druivenbladenwas.
	Linolzuur.	$C_{18} H_{32} O_2$	—	Vlaswas.
	Linoleenzuur.	$C_{18} H_{30} O_2$	—	Vlaswas.
	Lanopalminzuur.	$C_{16} H_{32} O_3$	87-88°	Wolwas.
	Onbenoemd.	$C_{21} H_{42} O_3$	103.5°	Carnaubawas.
	Coccerinzuur.	$C_{31} H_{62} O_3$	92-93°	Cochenillewas.
	Lanocerinzuur.	$C_{30} H_{60} O_4$	104-105°	Wolwas.
	Japanzuur.	$C_{22} H_{42} O_4$	117.7°	Japanwas.

E S T E R S.

NAAM.	FORMULE.	SMELTPUNT ° C.	AANGETROFFEN O.A. IN:
Ficocerylzure ficocerylester.	$C_{30} H_{52} O_2$	61°	Gondangwas.
Palmitinzure cetylester.	$C_{32} H_{64} O_2$	55°	Spermaceti.
Palmitinzure cerylester.	$C_{42} H_{84} O_2$	79°	Opiumwas
Palmitinzure myricylester.	$C_{46} H_{92} O_2$	72°	Bijenwas, palmwas, buxutswas.
Stearinzure cerylester.	$C_{44} H_{88} O_2$	82.5°	Chineesche opiumwol.
Stearinzure cholesterinester.	$C_{44} H_{78} O_2$	65°	Wolvet.
Stearinzure isocholesterinester.	$C_{44} H_{78} O_2$	72°	
Pisangcerylzure pisangcerylester.	$C_{37} H_{74} O_2$	—	Pisangwas.
Cerotinzure cerylester.	$C_{52} H_{104} O_2$	82.5°	Palmwas, insectenwas.
Cerotinzure myricylester.	$C_{56} H_{112} O_2$	83.5°	Carnaubawas.
Cerotinzure cholesterinester.	$C_{52} H_{94} O_2$	85.5°	
Melissinzure myricylester.	$C_{60} H_{120} O_2$	—	Hooi-, tabakswas
Psyllostearylzure psyllostearylester.	$C_{66} H_{132} O_2$	96°	Psyllawas.
Coccerinzure coccerylester.	$C_{61} H_{122} O_4$	106°	Cochenillewas.

KOOLWATERSTOFFEN.

NAAM.	FORMULE.	SMELTPUNT ° C.	AANGETROFFEN O.A. IN:
Bryonaam.	$C_{20} H_{42}$	—	Bryoniawas.
Onbenoemd.	$C_{27} H_{56}$	60.5°	Bijenwas.
Ceroteen.	$C_{27} H_{54}$	—	Gramineënwas.
Meleen.	$C_{30} H_{60}$	—	Bijenwas.
Onbenoemd.	$C_{31} H_{64}$	68°	Bijenwas.
Onbenoemd.	$C_{35} H_{60}$	—	Hexwas.

Speciaal zijn het doorgaans de hoogere alcoholen, die het karakter dier esters bepalen, en om die reden mogen deze alcoholen hier in het kort besproken worden.

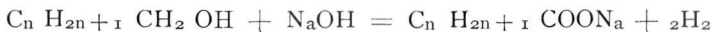
Zij zijn vaste lichamen zonder kleur, reuk of smaak, onoplosbaar in water, weinig of niet oplosbaar in kouden alcohol, goed oplosbaar in warmen alcohol en petroleumaether. Uit de beide laatstgenoemde vloeistoffen zijn zij meestal gemakkelijk om te kristalliseeren. Zij smelten zonder ontleding. Bij verhitting boven het smeltpunt worden de koolstofrijkere spoedig ontleed, zoodat de meesten niet kunnen gedistilleerd worden, zelfs niet in het vacuum.

Door de meeste reagentia worden de hoogere alcoholen bij gewone temperatuur niet aangetast. Verdunde zuren en alkaliën oefenen daarop niet de minste inwerking uit. Zelfs bij koken met sterke alcoholische kalio oplossingen ondergaan zij geen verandering, zoodat zij na verdunning met water weer onveranderd precipiteeren. Bij het onderzoek van vetten en wassen worden zij onder de rubriek „onverzeepbaar” gerangschikt.

Bij verhitting met organische zuren, of de anhydriden daarvan, vormen zij esters. Alleen de azijnzure en benzoëzure esters zijn ietwat nader bestudeerd. Vooral geacetyleerde alcoholen spelen bij het onderzoek van wassen een belangrijke rol. Zij zijn gemakkelijk oplosbaar in heeten alcohol en kunnen daaruit ook goed worden omgekristalliseerd. Hiervan wordt soms gebruik gemaakt om een hooger alcohol uit een mengsel te isoleeren. Men acetyleert dan eerst het mengsel met behulp van azijnzuuranhydride en natriumacetaat, kristalliseert het

reactieprodukt uit heeten alcohol om, totdat het smeltpunt constant is, verzeept het acetaat en verkrijgt daarbij den alcohol, die dan ter verdere zuivering nogmaals uit alcohol kan worden omgekristalliseerd.

Zeer kenmerkend voor de hoogere alcoholen is het gedrag daarvan bij verhitting met natronkalk op 300° C. Hierbij gaat de alcohol over in een vetzuurzout met evenveel koolstofatomen en wel volgens de formule:



HELL¹⁾ maakt van deze reactie gebruik om het moleculairgewicht van hoogere alcoholen te bepalen, door de bij de verhitting met natronkalk ontstane waterstof op te vangen en te meten. A. en P. BUISINE²⁾ hebben de door HELL aangegeven methode eenigszins gewijzigd, terwijl LEWKOWITSCH³⁾ op deze reactie een methode baseert om de alifatische alcoholen te scheiden van cholesterinen en koolwaterstoffen.

Bij gewone temperatuur met sterk zwavelzuur behandeld, gaan de hoogere alcoholen over in alkylsulfaten, die bij koken met water of zoutzuur weer in de oorspronkelijke bestanddeelen uiteenvallen. COCHENHAUSEN⁴⁾ wil deze reactie benutten bij scheidingen van alifatische alcoholen en andere lichamen, doch proefnemingen door LEWKOWITSCH⁵⁾ verricht met een mengsel van alcoholen uit wolwas afkomstig hebben daarbij geen bevredigende resultaten gegeven.

1) LIEBIG'S Annalen 223 blz. 269.

2) Moniteur scientifique 1890 blz. 1127.

3) LEWKOWITSCH. Technologie der Öle, Fette und Wachse I pag. 413.

4) Döngl. polyt. Journ. 1897, pag. 283.

5) l. c. p. 413.

§ 2. VROEGERE PHYSISCHE EN CHEMISCHE ONDERZOEKINGEN
BETREFFENDE RIETWAS.

Onderzoekingen betreffende de fysische en chemische eigenschappen van rietwas zijn niet talrijk.

AVEQUIN¹⁾ had zich een hoeveelheid rietwas verschaft door het riet voorzichtig af te schrapen. Het verkregen schraapsel werd gezuiverd door het met kouden alcohol uit te trekken, totdat geen kleurstoffen en andere bestanddeelen meer werden opgelost en het daarna met alcohol uit te koken. De beschrijving van de eigenschappen van het aldus verkregen produkt is in verband met het verder onderzoek zóó interessant, dat wij deze grootendeels laten volgen:

„Cette matière est insoluble dans l'eau; elle est „également insoluble dans l'alcool à 36° froid.

„Elle est entièrement soluble dans l'alcool bouillant „et ne s'en sépare point par le refroidissement. Elle „se prend au contraire en masse opaline et ressemble „à une solution alcoolique de savon animale. Plus „l'alcool est fort, mieux elle s'y dissout à chaud. „4 Grains de cette substance suffisent pour solidifier „1 once d'alcool à 36° et lui donne la consistance et „l'apparence de l'opodeldoch; on pourrait même s'y „méprendre à la vue.

„Elle est insoluble dans l'éther sulfurique à froid. „Elle s'y dissout difficilement à chaud et en petite „quantité; par le refroidissement l'éther la laisse déposer „sous forme de petits cristaux grenus”.

1) Annales de Chimie et de Physique. Tome LXXV. 2e série, pag. 218.

„Elle est excessivement dure; sa cassure est nette,
 „et l'on peut facilement la réduire en poudre en la
 „triturer dans un mortier, elle est alors d'une grande
 „blancheur.

„Réduite sous forme de bougie, elle brûle avec une
 „belle flamme blanche, comme la cire ou le spermaceti.

„Elle fond à 82° C.; à 80° elle se solidifie. C'est,
 „je crois, la substance de ce genre dont le point de
 „fusion est le plus élevé.

„Fondue au bain-marie et coulée en petite masse
 „dans un vase froid et bon conducteur du calorique,
 „elle se prend à l'instant même, se crispe en touchant
 „le corps froid, sa surface inférieure présente alors
 „des guillochures déterminées par le retrait subit que
 „cette matière prend en se figeant.

„Son poids spécifique est égal à 0.961 à la tem-
 „pérature de 10° .

„Elle est sans odeur, ou presque sans odeur
 „définissable.

„Elle se combine très difficilement avec les alcalis.

„L'air atmosphérique n'a aucune action sur cette
 „substance. J'ai conservé de la cérosie de cannes
 „pendant plusieurs années dans un flacon mal bouché
 „sans qu'il en soit résulté aucun changement dans ses
 „propriétés physiques.

„Elle est susceptible d'affecter une forme cristalline;
 „pour l'obtenir sous cet état, on la fait fondre au bain-
 „marie dans une capsule de porcelaine et on la laisse
 „refroidir lentement. Lorsque la surface est solidifiée,
 „on la perce au moyen d'une lame de couteau chauffée
 „et l'on fait écouler la portion liquide. L'intérieure de

„la capsule présente alors une foule d'aiguilles cristallisées tronquées et entrelacées, bien apparenties. Je dirais cependant que cette cristallisation ne peut s'obtenir qu'en agissant sur une livre de matière au moins, sur une plus petite quantité le résultat n'est pas assez satisfaisant, bien qu'il soit très sensible.

„Cette substance est identique sur toutes les variétés de cannes à sucre, et elle offre de l'intérêt sous plusieurs points de vue: 1^e. son point de fusion très élevé; 2^e. sa consistance, qui la rapproche de la dureté du bois; 3^e. sa cristallisation; 4^e. son application possible à l'éclairage comme bougie de luxe; 5^e. sa propriété de solidifier l'alcool, propriété qu'aucune substance de ce genre ne partage avec elle”.

Een meer volledige beschrijving der physische eigenschappen van een wassoort zal men tevergeefs in de litteratuur zoeken.

DUMAS 1) verrichtte van door AVEQUIN bereid rietwas een elementairanalyse, na het nogmaals uit alcohol te hebben omgekristalliseerd, en kwam tot de formule $C_{96} H_{96} H_4 O_2$ (oude schrijfwijze).

Ook behandelde hij rietwas met kokende geconcentreerde kalioplossing, en vond, dat het daarbij geen merkbare verandering ondergaat, zooals blijkt uit onderstaande cijfers, verkregen bij elementairanalyse van het produkt vóór en na de behandeling.

	Vóór de behandeling met K O H		Na de behandeling met K O H
C	81.2	81.—	81.—
H	14.2	14.—	14.16
O	4.6	5.—	4.84

1) Annales de Chimie et de Physique. 1840, Tome LXXV, 2e série, pag. 222—223.

Ook LEWY¹⁾ voerde een elementairanalyse uit, waarvoor hij het materiaal ontving van DUMAS, en vond eenigszins afwijkende cijfers. Hij komt tot de formule $C_{48} H_{48} O_2$ (oude schrijfwijze).

Ook PRINSEN GEERLIGS²⁾ heeft betreffend rietwas een onderzoek verricht, waarbij hij voor dit lichaam de formule $C_{24} H_{50} O$ vond. Wij komen later op een en ander nader terug. (Zie § 6 Hoofdstuk V).

1) Annales de Chimie et de Physique. Tome XIII. pag. 438, 3e série.

2) Archief voor de Java-Suikerindustrie, I, 1893, pag. 67.

HOOFDSTUK II.

Botanische beschouwingen.

§ I. DE WIJZE VAN VOORKOMEN VAN PLANTENWAS IN HET ALGEMEEN.

Reeds in het vorig hoofdstuk hebben wij besproken, hoe het begrip „wassen” in den regel zeer ruim wordt opgevat en zelfs in die gevallen, waarin groote quantiteiten der stof ter beschikking staan, vaak moeilijk beslist kan worden, of zij onder deze rubriek mag worden gerangschikt. Nog zwaarder wordt de opgave, wanneer men, zooals met de zoogenaamde „wasafzettingen” van tal van planten het geval is, slechts over zeer geringe hoeveelheden stof kan beschikken en het oordeel op microchemische reacties moet baseeren. Daarbij dient dan nog bedacht te worden, dat de wassen, zooals wij zagen, zeer indifferente lichamen zijn, zoodat men zich in hoofdzaak tot het onderzoek van enkele physische constanten moet beperken. In den regel verstaan dan ook de planten-anatomen onder „plantenwas” die vaste, in water onoplosbare excretie- en secretieproducten, welke beneden 100° smelten, onoplosbaar zijn in kouden, maar oplosbaar in kokenden alcohol en die zich tenopzichte van de gebruikelijke reagentia indifferent gedragen, dus bijvoorbeeld geen kleurreactie geven met jodium,

chloorzinkjood, houtstofreagentia of organische kleurstoffen. WIESNER¹⁾ heeft terecht op het weinig bevredigende van deze omschrijving gewezen en toonde met behulp der akroleïne-reactie aan, dat in alle door hem onderzochte gevallen het zoogenaamde plantenwas glyceriden bevatte. Sommige der gewoonlijk als plantenwas aangeduide stoffen bestaan, zooals wij reeds zagen, zelfs uitsluitend uit vetten of vetzuren; zoo geldt dit voor het vroeger genoemde Japanwas, hetwelk in China en Japan gewonnen wordt uit de zaden van verschillende *Rhus*-soorten en dat in hoofdzaak uit palmitin, palmitinzuur en kleine hoeveelheden stearin en arachin bestaat²⁾. In andere gevallen echter vormen de glyceriden en vetzuren slechts een gering percentage en somtijds zijn ze slechts als sporen aanwezig. Dit laatste geldt o. m. voor het rietwas, het was van *Acer striatum* en dat der coniferennaalden. Hoewel de samenstelling der meeste plantenwassen nog een nader onderzoek vereischt, zijn de representanten der hoogere alcoholen toch zoo veelvuldig geconstateerd, dat het mij wil voorkomen, dat de uitspraak van WIESNER (l. c.), als zouden de „waslagen”, die zoo veelvuldig op de plantenoppervlakte voorkomen, uit chemisch oogpunt beter den naam van „vetlagen” verdienen, niet voldoende gerechtvaardigd is.

De plantenwassen worden slechts bij uitzondering in het inwendige der plantenorganen aangetroffen.

1) Ueber die kristallinische Beschaffenheit der geformten Wachsüberzüge pflanzlicher Oberhäute. Botanische Zeitung, 34 Jahrgang, 1876, S. 225—236.

2) Men vergelijke voor het Japanwas: MOLISH in WIESNER's „Die Rohstoffe des Pflanzenreiches”. 2. Aufl. 1900. S. 538. en verder CZAPER, Biochemie der Pflanzen 1905, Bd. I S. 181.

Het „koeboomwas” afkomstig uit het melksap van *Brosimum galactodendron*, ¹⁾ het „Ficuswas” bereid uit het melksap van *Ficus ceriflua*, ²⁾ de „Balanophorenwas” o. a. op Java verkregen uit de knollen van *Balanophora elongata*, ³⁾ zijn hiervan voorbeelden. Zeer algemeen treft men plantenwas op de epidermi van verschillende bovenaardsche plantendeelen aan, vooral op de oppervlakte van bladeren komt het zeer veelvuldig voor, maar ook op stengels, secundaire schorsen, vruchten en bloemdeelen wordt het dikwerf waargenomen. Van chemisch standpunt zijn deze wassoorten herhaaldelijk onderzocht ⁴⁾ maar over den bouw der waslagen zijn slechts weinig onderzoekingen verricht. Niettegenstaande dit, is juist de chemie dezer wassoorten nog slechts zeer onvoldoende bekend en daarentegen de anatomie, dank zij vooral het klassieke onderzoek van DE BARY ⁵⁾, in hare hoofdpunten opgehelderd. De mededeelingen over den bouw van de waslagen, welke aan de verhandeling van DE BARY voorafgaan, brengen voor het meerendeel vergeleken met zijn onderzoek, slechts weinig belangrijks en behoeven dan ook hier niet te worden besproken. Alleen hetgeen WIESNER in zijne „Technische Mikroskopie” ⁶⁾ over het was van den suikerriet-stengel mededeelt, zal bij onze verdere besprekingen van eenig belang blijken. Maar ook na de verhandeling van DE BARY is over dit

1) BOUSSINGAULT Agronomie, Bd. VII.

2) GRESHOFF en SACK. Rec. trav. chim. Pays-Bas. T. XX (1901) p. 65.

3) Dit was is harshoudend. Men vergelijkte WIESNER, Rohstoffe.

4) Men vergelijkte het overzicht in CZAPEK l. c.

5) Ueber die Wachsüberzüge der Epidermis. Botanische Zeitung. 29, Jahrgang, 1871, S. 128, 145, 161, 566, 573, 589, 605.

6) Wien 1867 S. 252.

onderwerp weinig belangrijks geschreven, waarop echter weder twee korte mededeelingen van WIESNER ¹⁾ een uitzondering maken.

DE BARY ²⁾ toonde aan, dat men de wasafzettingen op den epidermis naar hunnen bouw in de volgende vier groepen kan indeelen, welke groepen niet scherp begrensd zijn, maar door overgangen met elkander worden verbonden.

a. *De enkelvoudige korrellaag.* Deze wasafzetting bestaat uit een enkele laag korreltjes van ongeveer 1 μ , die òf dicht tegen elkander liggend een min of meer samenhangende laag vormen òf op grooter afstand van elkander verspreid voorkomen. Deze vorm is de meest algemeene, maar uit een technisch oogpunt zeker minst belangrijke, daar de geringe hoogte der waslaag voor de technische winning groote bezwaren zou opleveren. Bekende voorbeelden met dichtaaneenliggende korreltjes zijn de bladeren van sommige grassen, waarvan het bekend is, dat zij zich door water niet laten bevochtigen. Wij zullen zien, dat ook de onderzijde der bladeren van *Saccharum officinarum* hiertoe behoort. Ook de bladeren van verschillende koolsoorten (roode, witte, zeekool) zijn hiertoe te rekenen. Als voorbeelden van epidermi met ver van elkander gelegen korreltjes kunnen de bovenoppervlakten der bladeren van *Tropaeolum majus*, *Vitis vinifera* aangevoerd worden.

Hierbij valt nog op te merken, dat, wanneer de

¹⁾ Beobachtungen über die Wachsüberzüge der Epidermis. Botanische Zeitung, 29 Jahrgang, 1871, S. 769 en de bovengeciteerde verhandeling: „Ueber die krystall. Beschaffenheit u. s. w.”

²⁾ Men vergelijke behalve de geciteerde verhandeling ook DE BARY, Vergleichende Anatomie der Vegetationsorgane. Leipzig 1877, S. 86-93.

korreltjes zeer dicht aaneensluiten, een overgang tot een anderen vorm van wasafzetting: de zoogenaamde „glazuurlaag” ontstaat. Dit geldt o. a. voor de zooveven genoemde bladeren van het suikerriet. In andere gevallen bezitten de korreltjes een eenigszins gerekte gedaante en wanneer dit sterk geprononceerd wordt, zal de korrellaag meer tot de later te noemen „staafjeslaag” naderen. Dit geldt o. a. voor de wasafzetting van *Allium*-soorten en het rijp der éénjarige takken van *Acer striatum*.

b. *De gehoopte korrellaag.* Bij dezen afzettingvorm is het was in meerdere lagen als korreltjes of staafjes opgehoopt. De lagen bereiken doorgaans een aanmerkelijk belangrijker dikte dan die der enkelvoudige korrellaag; de plantendeelen, welke dezen vorm van wasafzetting bezitten, zijn dan ook meestal veel duidelijker „berijpt.” De korreltjes en staafjes zelve blijven gewoonlijk aanmerkelijk beneden 1μ , maar ook de laagdikte is nog zoo gering, dat in geen van de gevallen, waarin deze afzettingvorm wordt gevonden, van een technische gewinning van het was sprake is. Voorbeelden van de uit meerdere lagen staafjes bestaande lagen leveren: de bladeren van *Eucalyptus globulus*, verschillende grasbladeren, zooals o. a. *Secale cereale*; zulke voor korreltjeslagen: de berijpte *Ricinus*soorten, *Kleinia ficoides*, de onderbladvlakte van *Abies pectinata*.

c. *De korst- of glazuurlaag.* Deze veel minder talrijk aangetroffen wasafzetting vertoont zich in den vorm van een huidlaag, welke de cuticula gelijkmatig overdekt en somtijds volkomen doorschijnend is. De dikte kan zeer uiteenloopen: bij *Thuja occidentalis*

en *Sempervivum tectorum* bedraagt haar dikte slechts ongeveer 1 μ , maar in andere gevallen kan zij zeer aanzienlijk zijn. Onder deze rubriek treft men dan ook de belangrijkste gevallen aan, waarin de wasvorming zoo aanzienlijk is, dat zij eene technische gewinning loont. Zoo komt het was op de stam-opperhuid der palmen: *Ceroxylon andicola* en *Klopstockia cerifera* van den Andus in lagen van 6 m.M. dikte voor en wordt daarvan door afschrapen als „palmwas” gewonnen; iedere boom levert ongeveer 12,5 Kg. was. 1) Op de boven- en onderoppervlakte der jonge bladeren van den Braziliaanschen Carnaubapalm *Copernicia cerifera* komt het was voor afgezet in lagen van 15-19 μ en wordt daarvan na drogen door afkloppen verzameld. Hoe belangrijk de gewinning dezer wassoort is, komt nog nader ter sprake. De fijnere bouw van de waslagen bij den Carnaubapalm is onderzocht door WIESNER 2), die zich op de Parijsche tentoonstelling van het jaar 1867 materiaal voor dit onderzoek kon verschaffen. Het bleek hem, dat de waslaag was opgebouwd uit primatische staafjes, die loodrecht op de bladoppervlakte staan, maar welke zoo dicht aaneensluiten, dat zij een continue laag vormen. Wij hebben hier dus met een overgangsvorm tot de straks te bespreken „staafjeslaag” te maken.

De vruchten van verschillende *Myrcia*-soorten zijn met soortgelijke waslagen van een dikte van 0,1—0,3 m.M. overdekt en leveren door uitsmelting het zoogenaamde *myrtle-* of *myrthenwas*, welk was zoowel in Noord- en

1) Deze was bevat als hoofdbestanddeelen cerin en myrcin.

2) L. c. Botanische Zeitung 1871.

Zuid-Amerika als aan de Kaap en in Abessynië gewonnen wordt.

Eindelijk laat zich tot deze groep van wasafzetting ook het was der Candalilla (Mexico) rangschikken. De waslaag op deze plant, waarvan de dagbladen kort geleden met zooveel ophef melding maakten, bereikt een aanzienlijke dikte. Ongetwijfeld zal de gewinning dezer wassoort loonend zijn, wanneer de plant zoo veelvuldig voorkomt als wordt opgegeven. Men zal echter nadere berichten moeten afwachten alvorens een definitief oordeel te kunnen uitspreken.

d. De staafjeslaag. Deze vorm van wasafzetting is voor onze verdere bespreking stellig de belangrijkste, hoewel zij het zeldzaamst werd aangetroffen. De waslaag bestaat hier uit afzonderlijke staafjes, welke min of meer loodrecht op de oppervlakte van den epidermis gericht zijn, soms ver van elkander verwijderd, soms dicht aan elkander sluitend. Voornamelijk vindt men dezen vorm van wasafzetting bij monocotylen; de bladeren van *Heliconia farinosa*, *Alchmia farinosa* *Musa*-, *Canna*- en *Strelitzia*-soorten zijn hiervan goede voorbeelden. De witte zônen onder de knoopen van verschillende grashalmen, bepaalde deelen van de bladscheden dier grassen vertoonen dezelfde afzettingswijze en aangezien dit ook voor het suikerriet geldt, zal deze vorm hieronder uitvoerig besproken worden. Onder de dicotylen werd de staafjeslaag aangetroffen op de opperhuid der vrucht van *Benincasia cerifera* en de bladeren van *Cotyledon orbiculata*, waarbij eenige interessante afwijkingen van het monocotylen-typus

werden waargenomen, welke hier echter niet nader zullen behandeld worden.

De staafjes bezitten in den regel een dikte van ongeveer 1 μ , de dikkere bereiken echter een diameter van 3 tot 4 μ . De lengte kan tot 150 μ bedragen, maar doorgaans zijn ze aanmerkelijk korter.

Omtrent den bouw der staafjes bestaan twee uiteenloopende opvattingen. Terwijl DE BARY onderstelt, dat zij behooren tot de zoogenaamde „georganiseerde vormelementen”, meent WIESNER ¹⁾, dat zij moeten opgevat worden als kristallijne vormingen. Zelfs beschouwt WIESNER de afzonderlijke staafjes als even zoovele kristalindividuen en meent, dat de gekromde gedaante, die de staafjes vaak vertoonen, hiermede niet in strijd is, daar vetzuurkristallen van soortgelijke gedaante bekend zijn.

DE BARY steunt zijne opvatting met het door hem waargenomen feit, dat de staafjes vaak in de lengterichting gestreept zijn en dus daarvoor een „lagenstructuur” waarschijnlijk moet worden geacht. Maar bovendien maken, volgens dezen onderzoeker, de eigenaardigheden der bovengenoemde staafjeslagen van *Benincasia* en *Cotyledon* een groei der wasstaafjes door „intussusceptie” hoogst waarschijnlijk. WIESNER baseert zijne aanname in de eerste plaats op het door hem ondeckte feit, dat de wasstaafjes dubbelbrekend zijn en op de overweging, dat de plantenwassen na oplossing in kokenden alcohol of aether in kristallijnen vorm worden afgezet, terwijl hij de opvatting van DE BARY

¹⁾ In de bovenaangehaalde verhandeling: „Ueber die krystall. Beschaffenheit, u. s. w.” Bot. Ztg. 1876.

omtrent den groei door intussusceptie tracht te weerleggen door de onderstelling in te voeren, dat het was in opgelosten vorm door de opperhuid wordt afgezet en het oplosmiddel plaatselijk-reeds-gevormd-was tot oplossing zou kunnen brengen. Er schijnt mij evenwel voor de invoering dezer hypothese stellig geen voldoende grond te bestaan, de aanname van een groei door intussusceptie verklaart de bedoelde eigenaardigheden op veel natuurlijker wijze, terwijl bovendien de hoogst opmerkelijke gedaante, rangschikking en plaats van vorming der staafjes veel meer pleiten voor de aanname van een georganiseerden bouw dan voor het bestaan van kristalindividuen. Overweegt men verder nog, dat wij door verschillende feiten voor de cuticula toch een dergelijke bouw moeten onderstellen en dit laagje in chemische samenstelling een groote overeenkomst met de waslagen vertoont, een omstandigheid, die later nog nader besproken zal worden, dan verdient stellig de hypothese van DE BARY de voorkeur boven die, welke door WIESNER werd geformuleerd.

§ 2. DE BIOLOGISCHE BETEKENIS DER WASAFZETTINGEN.

Naar alle waarschijnlijkheid bestaat de functie der wasafzetting in den regel daarin, dat zij de werking van de cuticula: het beletten van den gaswissel door den buitenwand der epidermiscellen, verhoogt.

Zoo toonde FRIEDR. HABERLANDT¹⁾ aan, dat koolbladeren, welke zorgvuldig van hun korrelaagje waren ontdaan, per dag en per d.M²., 4,03 gram water

¹⁾ Wissensch-prakt. Unters. Wien 1877, geciteerd naar G. HABERLANDT, Physiol. Pflanzenanatomie 2. Aufl. Leipzig 1904.

verdampten, terwijl vergelijkingsbladeren, waarvan het waslaagje niet verwijderd was, in dien tijd 3,6 gram afstonden. Een tweede proef leverde respectievelijk 4,63 en 3,03 gram.

TSCHIRCH deed dergelijke proeven met *Eucalyptus globulus* en wijst er op, dat speciaal de bladeren en stengels van xerophyle planten veelvuldig met waslagen overdekt zijn. TITTMANN vond verder, dat bij *Sedum* en *Echeveria*-soorten de vorming der waslagen merkbaar geringer is, wanneer deze planten in vochtige omgeving worden gecultiveerd, dan onder normale omstandigheden.

KERNER en DELPINO meenen, dat de waslagen een middel zijn, hetwelk de plant in den strijd tegen insecten, speciaal tegen de mieren zou benutten, welke insecten door de gladheid der oppervlakte zouden worden teruggehouden. Inderdaad wijst het veelvuldig voorkomen van wasafzettingen nabij de bloem op een dergelijke functie. De wasvorming aan de bovenbinnenzijde der Nepenthesbekers heeft zeker een soortgelijke, hoewel omgekeerde functie, nl. deze: de in den beker aanwezige insecten van den wand te doen teruggliden.

Ook G HABERLANDT ¹⁾ voert eenige treffende voorbeelden van de beteekenis van de waslagen als verweermiddel tegen mierenbezoek aan, hij meent, dat deze functie der wasafzettingen speciaal dan als zeer waarschijnlijk mag worden aangenomen, wanneer de waslagen slechts betrekkelijk smalle dwarszonen der stengelorganen bedekken of daaraan bijzonder sterk ont-

¹⁾ S. c. S. 100.

wikkeld zijn, en hij geeft als voorbeelden hiervan op de knopen van verschillende Bamussoorten en ook die van *Saccharum officinarum*. Inderdaad kon door mij in een plantenkas, welke door een inval van mieren was bezocht, geconstateerd worden, dat de volwassen suikerrietplanten vrij van insecten bleven, niettegenstaande de daarnaast staande gewassen in sterke mate werden bezocht.

Een speciaal hiervoor door mij verrichtte proef gaf nog meerder zekerheid, dat werkelijk de waslagen hierbij een rol spelen. Een aantal mieren werd op een blad papier door een breeden ring verfingesloten en nu werd in 't midden daarvan een stuk rietstok geplaatst, dat een 4-tal leden bevatte. Weldra trachtten nu de mieren tegen den stok op te klimmen, maar zoo zij al er in slaagden een eind naar boven te komen, dan gleden ze toch meest reeds bij de waslaag van den eersten knoop naar omlaag en indien zij deze passeerden, dan gleden ze steeds bij een der hoogere, sterk geprononceerde wasafzettingen naar beneden. De top werd nooit bereikt.

Toch moet vermeld worden, dat indien zich de voorloopige inlichtingen, welke mij daaromtrent verstrekt zijn, bevestigd worden, de dikte der wasafzettingen ook voor het suikerriet beïnvloed wordt door de vochtigheid der omgeving, hetgeen voor een beteekenis daarvan bij het voorkomen der cuticulaire transpiratie zou pleiten. Of dus inderdaad de door HABERLANDT aangewezen functie de uitsluitend geldende is, of wel, dat hier beide genoemde functiën door de waslaag gelijktijdig worden vervuld, laat zich thans nog niet beslissen.

Een derde beteekenis, welke waslagen ongetwijfeld in vele gevallen voor de plant bezitten, is het verhinderen van het blijvend bevochtigen der bladeren. In den regel neemt men aan, dat dit daarom voor de plant van belang is, wijl hierdoor verstopping der spleetopening en zou worden voorkomen. Inderdaad wordt door deze opvatting de meerdere wasafzetting, die vaak nabij de huidmondjes wordt geconstateerd, bevredigend verklaard; ook het veelvuldig uitsluitend aantreffen van het was op de onderzijde der bladeren, welke in die gevallen ook meestal dicht met huidmondjes zijn bezet, bevestigt deze aanname. Toch wordt naar mijne meening een ander voordeel, hetwelk de plant van het droog blijven der bladeren ondervindt, over het hoofd gezien n. l. dit, dat de zeer beduidende gewichtstoename, welke tengevolge van een sterke bevochtiging zou optreden en den bladsteel hoogere eischen van draagkracht zou stellen dan waarop hij werd gebouwd, wordt voorkomen.

De bladeren van het suikerriet behooren tot degene, waarvan zich vooral de onderzijde moeilijk blijvend laten bevochtigen en wij zullen weldra zien, dat dit ook hier aan de afzetting van was moet worden toegeschreven.

§ 3. DE WIJZE VAN VOORKOMEN VAN RIETWAS.

De beschrijvingen der suikerrietvarieteiten beperken zich in den regel tot de vermelding van de aanwezigheid van was op den stengel, maar slechts hoogst zelden vindt men nadere opgaven of dit in groote of geringe kwantiteit daarop voorkomt. Toch schijnt de mate der wasafzetting voor de verschillende varieteiten,

welke in cultuur zijn, zeer uiteen te loopen. AVEQUIN vermeldt in zijne vroeger geciteerde verhandeling van het jaar 1840, dat „la canne violette” het rijkst van was voorzien is, daarop volgt volgens dezen onderzoeker „la canne à rubans”, de varieteit, die destijds op Java vrijwel algemeen werd gekweekt en die eveneens overvloedig wasvorming vertoonde, terwijl „la canne de’Otaïiti” nauwelijks een derde deel daarvan zou bezitten en „la Canne créole” van Malabar en Bengalen hem slechts een zeer geringe hoeveelheid was leverde. Dat ook de tegenwoordig op Java gekweekte varieteiten rijk zijn aan was, volgt reeds uit de door ons gegeven analyses van filtervuil, (zie Hoofdstuk IV), maar of hierin plaatselijke verschillen bestaan, zal een nader onderzoek moeten uitmaken. Het is niet onwaarschijnlijk, dat na het ingang vinden van de later te schetsen procédés voor rietwasgewinning, bij de selecties, ook de wasafscheiding zal worden in het oog gehouden. Dat er sommige varieteiten door hun wasrijkdom de aandacht hebben getrokken, volgt o.a. uit de benaming *Rocha*, d. i. wasriet, welke men op Formosa aan een der aldaar gekweekte varieteiten heeft gegeven 1).

Wij zullen ons in het volgende bepalen tot de beschrijving van het voorkomen van het was op het zoogenaamd *Rood Egyptisch* suikerriet, dat waarschijnlijk 2) van origine afkomstig is uit Java, waar het

1) Ontleend aan: „Het trassen van riet op het eiland Formosa” Archief v. d. Javasuikerindustrie. Bijblad v. d. 17den Jaargang, 18 Januari 1909.

2) Wij hebben de beschikking over een tweetal levende stoelen en eenige stokken op alcohol te danken aan de welwillendheid van Dr. VAN BIJLERT te Wageningen. De stokken in de kas aldaar bereiken een hoogte van ongeveer 2½ Meter en een stengeldikte aan den basis van ± 3 c.M., zij kunnen dus als voldoende uitgegroeide volwassen exemplaren beschouwd worden.

onder den naam *Violet Cheribou* bekend is. De plaat I geeft op $\frac{2}{3}$ der ware grootte een beeld van een tweetal leden met de begrenzende knopen en wel op ongeveer 20 c.M. boven de grondoppervlakte. Deze internodiën behooren tot de langste van den stengel, want zooals bekend is, zijn de onderste zoo wel als de hoogere korter dan die in het midden (de zoog. „groote periode van groei” is hierin zichtbaar.) De figuur 1 van plaat I geeft het aanzicht van den stengel in eene richting loodrecht op het vlak, waarin de bladeren geplaatst zijn, d. i. dus ook datgene, hetwelk de okselknoppen bevat. In onze figuur is van de oogden der drie bladschede-inplantingen het middelste niet zichtbaar, een omstandigheid, die aan geringe onregelmatigheden der stengelstructuur is te wijten. Dit blijkt ten duidelijkste uit de afbeelding van deze zelfde internodiën in fig. 2, waar ze in eene richting loodrecht op die van den vorigen stand zijn weergegeven en het oog van den middelsten knoop nu duidelijk waarneembaar is.

Zooals uit deze afbeeldingen blijkt, is de wasafzetting op den stok het sterkst in een zône van ongeveer 1 c.M. beneden de inplanting der bladschede. Maar ook lager is zij nog zeer duidelijk zichtbaar om eerst onder het midden van het internodium veel minder geprononceerd te worden. Schijnbaar bevat het gedeelte gelegen tusschen den karakteristieken groenen ring en de bladschede-inplanting van den ondersten der begrenzende knopen geen wasafzetting. Men overtuigt zich echter door afschrappen gemakkelijk, dat ook hier een laag aanwezig is, die

stellig minder dik is dan die aan het bovenste deel van het internodium, maar toch vooral ter hoogte van den ring, waar de toppen der aangelegde bijwortels zichtbaar worden, niet onbelangrijk mag genoemd worden. Wij zullen weldra nader hierop terugkomen.

Ook de oogen zijn met een dun waslaagje bedekt.

Het was is slechts zeer los op den stengel bevestigd en laat gemakkelijk in den vorm van schilfers en schubbetjes los, dit geldt vooral voor het deel, waar de waslaag het dikst is, terwijl de bevestiging op de lagere deelen van het internodium steviger is.

Behalve op den stengel komt het was, in met het ongewapende oog duidelijk zichtbaren vorm, voor op de bladscheden, vooral wanneer deze eerst korten tijd uit de oudere zijn te voorschijn getreden en nog niet lang aan invloeden van buiten waren blootgesteld. Het was is daarop in den vorm van een fijn dons waarneembaar, dat echter zeer gemakkelijk loslaat, veel sneller dan dit voor den stengel ergens het geval is. Op de bladeren is het was met het ongewapende oog niet zichtbaar.

De fijnere bouw van de wasafzettingen is, zooals wij reeds zeiden, het eerst verklaard door DE BARY, welke onderzoeker aantoonde, dat de wasvorming op den stengel moet gerekend worden tot de typische „staafjeslagen”. Fig. 1 van plaat II geeft een beeld van de opperhuid met waslaag (in dwarsdoorsnede) ter hoogte van de sterkste wasvorming en wel voor een internodium, dat volkomen overeenkomt met de twee, welke wij op plaat I hebben afgebeeld. De staafjes bereiken hier een lengte van ruim 80 μ en

bezitten een dikte van iets meer dan 1 μ . Daarbij valt op te merken, dat door DE BARY staafjes van 100 tot 150 μ werden waargenomen, eene lengte, welke de door mij onderzochte staafjes nimmer bereikten.

De uiteinden der staafjes zijn steeds min of meer gebogen en voor de langere zelfs vaak kurkentrekker-vormig gedraaid, de top is afgerond. Deze staafjes sluiten aan hun basis en tot op eenige hoogte daarboven zonder tusschenruimten aan elkander, de boven-einden wijken echter uiteen. Tengevolge hiervan en van den genoemden eigenaardigen vorm der uiteinden, zal het licht hier diffuus gebroken worden en dit verklaart het wit-donzige voorkomen van de wasafzetting hier ter plaatse.

Wij willen hierbij nog opmerken, dat de vervaardiging van doorsneden met dergelijke waslagen een zeer lastige opgave is; microtoomdoorsneden bleken hiervoor niet geschikt, de praeparaten moesten met veel voorzorgen uit de hand worden gesneden.

Wat den bouw der epidermiscellen en dien van het onderliggend schorsparenchym betreft, zoo toont onze afbeelding, dat een scherp geteekende cuticula zichtbaar is, terwijl de wanden van den epidermis en de beide onderliggende cellagen sterk verdikt zijn. In die verdikte wanden zijn poriën zichtbaar, dit geldt voor den epidermis zoowel als voor het parenchym. Juist de aanwezigheid van poriën in den verdikten buitenwand van de opperhuid, is eene omstandigheid, waarop wij de aandacht willen vestigen. In verband daarmede verwijzen wij naar Fig. 2 dezer

plaat, waarin men een beeld van die opperhuid in bovenaanzicht aantreft.

De structuur van blad- en stengelepidermis der verschillende grassen vertoont een zeer overeenkomstigen hoogst karakteristieken bouw. Behalve de sluit- en nevecellen der huidmondjes, die wij voorloopig buiten beschouwing kunnen laten, is die epidermis n.l. opgebouwd uit 3 verschillende soorten cellen, welke door WIESNER¹⁾ zijn aangeduid als: langcellen, kortcellen en kiezelcellen. De langcellen zijn cellen, die in den regel in de lengterichting van het orgaan sterk gerekt zijn en welker wanden min of meer gegolfd zijn. De kortcellen zijn steeds in de lengterichting van het orgaan korter dan in de breedterichting en doorgaans min of meer gekromd. De kiezelcellen zijn min of meer vierhoekig en niet veel grooter dan de kortcellen, zij zijn echter van deze onderscheiden door de aanzienlijke wandverdikking en de sterke verkiezeling. Het lumen dezer laatste elementen is in den regel nog slechts als een punt of kleine spleet zichtbaar. De genoemde celvormen liggen steeds in rijen, welke aan de langsrichting van het orgaan parallel loopen, de kortcellen zijn daarbij steeds onder de kiezelcellen gelegen. In Fig. 2 zal men deze 3 celvormen gemakkelijk terugvinden en opmerken hoe de kiezelcellen en kortcellen paarsgewijze voorkomen. In het door ons afgebeelde stukje epidermis komen zij in dubbelparen voor, maar in dit opzicht bestaat groote verscheidenheid en vooral op deze hoogte van den rietstengel is de bouw van den

1) Technische Mikroskopie I. c.

epidermis zeer weinig regelmatig ¹⁾). Het zal nu onmiddellijk opvallen, dat de langcellen hier door het bezit van talrijke poriën in den buitenwand gekenmerkt zijn. Deze poriën komen, zooals uit Fig. 1 blijkt, voor in de verdikking van den wand, die eerst secundair is aangelegd. De kortcellen missen die poriën, maar het bleek mij, dat hier de genoemde verdikking veel minder geprononceerd is en de buitenwand dus aanmerkelijk dunner. Zeer overtuigend is de aanwezigheid van de poriën in den buitenwand ook nog waar te nemen in Fig. 7, welke (voor een anderen stengel ongeveer hetzelfde) een lengtedoorsnede over een langcel, een daar beneden grenzend paar van een kiezelcel en een kortcel weergeeft en een tweetal daarnaast gelegen parenchymcellen. (De cuticula ligt hier rechts).

De poriën in het secundair verdikte deel van den buitenwand bereiken hier eene zeer beduidende afmeting.

WIESNER beschreef in zijne Technische Mikroskopie in 1867 de wasschubbetjes, die men van den stengel kan lospraepareeren als structuurlooze, bijna ondoorzichtige, van regelmatig verdeelde openingen doorbroken lichamen en zegt, dat deze openingen beantwoorden aan de kiezelcellen op welker oppervlakte geen was zou gevormd worden. DE BARY bestrijdt deze opvatting en wijst er op, dat de waslaag ter hoogte van den sterk geprononceerden witten band wel onderbroken blijkt door de aldaar aangetroffen haren en ook op de daar voorkomende sluitcellen der

¹⁾ Toevallig troffen wij in Fig. 1 de dwarsdoorsnede van de opperhuid over langcellen, onze verdere figuren geven echter ook kiezel- en kortcellen in doorsnede te zien.

stomata ontbreekt, maar overigens over alle epidermiscellen gelijkmatig verdeeld is en zonder openingen. Dit geldt tenminste daar, waar de waslaag nog intact is. Bij oudere stengeldeelen, die lang van den beschutenden invloed van de bladschede verstoken waren en aan uitwendige invloeden blootgesteld, neemt men wel doorbreking van de waslaag waar, hij vermoedt daarom, dat WIESNER's materiaal van dergelijke stengeldeelen of van een andere plant afkomstig was. Inderdaad deelt WIESNER ¹⁾ kort daarop mede, dat hij zijne waarnemingen verrichtte aan een stengel afkomstig van Asga, Zuidelijk van Madras en die waarschijnlijk tot den vorm *Saccharum violaceum* moest gerekend worden. Overigens handhaaft hij zijne verklaring voor het ontstaan der waargenomen openingen.

In dit verband is het van belang op te merken, dat de waslaag bij de door mij onderzochte stengels ook boven de kiezelcellen aanwezig bleek. Wel werd de door DE BARY beschreven doorbreking door haren geconstateerd, welke vooral dicht onder de inplanting der bladschede voorkomen en kon ook het vrijblijven der op deze hoogte van het internodium niet zeldzaam voorkomende huidmondjes worden opgemerkt, maar overigens was de waslaag hier zoowel als elders onafgebroken.

Beschouwen wij thans de waslaag ter hoogte van het midden van een internodium. Fig. 3 plaat II geeft een beeld hiervan en doet zien, dat zij hier een beduidend geringere hoogte bezit. De staafjesstructuur

¹⁾ Bot. Ztg. I. c. 1871.

is duidelijk zichtbaar, maar de lengte der staafjes bedraagt gemiddeld niet meer dan 8μ , terwijl hunne uiteinden veel minder gebogen zijn dan dat bij de dikke waslaag het geval was. Het behoeft dan ook niet te verwonderen, dat deze waslaag veel meer doorschijnend is en niet die witte oppervlakte vertoont. De epidermiscellen zijn belangrijk minder verdikt, poriën komen minder talrijk voor maar zijn toch bij bovenaanzicht zeer goed te constateeren, weer uitsluitend op de langcellen. In tegenstelling met de epidermiscellen onder de dikke waslaag, die voor het meerendeel ongekleurd celvocht bezitten, zijn die op deze hoogte van den stengel nagenoeg alle voorzien van anthocyaan-houdend celvocht, welker bruin violette kleur door de waslaag heen zichtbaar is. Zooals uit onze figuur zichtbaar is, bevatten de parenchymcellen onmiddellijk onder de opperhuid gelegen geen bladgroen, terwijl dit wel in een zône van cellen voorkomt op eenigen afstand daarvan gelegen.

De bouw van de waslaag en die der onderliggende cellagen komt voor het overige, lagere deel van het internodium vrijwel met den hier gevondenen overeen. Alleen de ringvormige zône, waarop de bijwortels zichtbaar worden, wijkt, vooral wat den bouw der onderliggende lagen betreft, van deze structuur af. Het waslaagje werd hier dikker bevonden: 12μ , maar daar dit ook elders op het internodium niet standvastig van hoogte is, mag aan deze waarneming niet te veel gewicht worden gehecht. Zoowel de epidermiscellen als de daaronder gelegen parenchymcellen zijn hier in sterke mate verdikt. De laatstgenoemde nog veel sterker

dan onder de dikke waslaag het geval was, de tusschenlamellen zijn zeer breed ontwikkeld.

De langcellen zijn in den buitenwand van zeer talrijke en geprononceerde poriën voorzien. De kortcellen zijn weer gekenmerkt door betrekkelijk dunne buitenwanden.

Hiermede is in hoofdzaak de bouw van de waslaag op den volwassen stengel beschreven. Teneinde nu de ontwikkeling daarvan verder na te gaan, is het jongste internodium opgezocht, waarop die waslaag voor het eerst zichtbaar wordt. Dit is het geval, wanneer het jonge internodium ongeveer 5 m.M. lengte bezit en valt samen met het tijdperk, waarin zich juist de bladschede van den stengel heeft gedifferentieerd. Het waslaagje is dan als een dun wit beslag van ongeveer 1 m.M. breedte op het bleeke internodium zichtbaar. Fig. 6 van plaat II geeft een dwarsdoorsnede van het stengeltje op deze hoogte en toont hoe de staafjesstructuur reeds duidelijk is aangelegd. De epidermiscellen zijn nog dunwandig, van poriën in den buitenwand is dan ook nog geen sprake, zooals ook bij bovenaanzicht onmiddellijk blijkt.

Aan de onderzijde van dit witte bandje treft men een grenszône aan, waarin zich de wasvorming in haar eerste begin bevindt en Fig. 5 van dezelfde plaat geeft van dezen toestand een beeld in bovenaanzicht. Men ziet daaruit, dat het was voor het eerst zichtbaar wordt in den vorm van kleine verhevenheden op het oppervlak van de cuticula en dat die zich spoedig tot duidelijke korte staatjes verlengen. Deze staafjes staan steeds in groepen vereenigd.

Meestal begint de vorming op de grenswanden der cellen, maar ze heeft ook wel boven de cellen plaats. Hoe meer men den wasring nadert, des te dichter zijn de staafjes opeengehoopt en in dien ring zelf staan ze overal onmiddellijk tegen elkander aan.

Beschouwen wij thans nog de wasafzetting op de bladschede en de bladschijf. Hier is deze voor het meerendeel der cellen van een geheel anderen aard en wordt ze het best tot de „enkelvoudige korrellaag” gebracht, waarbij echter moet opgemerkt worden, dat de korreltjes zoo dicht aaneensluiten, dat ze moeilijk van elkander zijn te onderscheiden en het was ook hier als schubbetjes loslaat. Men ziet den bouw dezer laag in Fig. 1 plaat III afgebeeld, waar een dwarsdoorsnede van een deel der bladschede is weergegeven, welk deel ter zijde van een nerf is genomen, zoodanig, dat de bastbundel dier nerf nog gedeeltelijk zichtbaar is en het midden der doorsnede een huidmondje te zien geeft. De huidmondjes bevinden zich namelijk op langsrijen in de lengterichting der bladschede aan weerszijden der nerven. Dit zijn ook de deelen van de bladschede, waar het bladgroen het dichtst is opgehoopt en ook het meest nabij de opperhuid komt, hetgeen in onze figuur duidelijk waarneembaar is.

Ook de bladschijf vertoont een zelfden bouw der waslaag maar zoowel bij de bladschede als de bladschijf zijn niet alle cellen uitsluitend met een korrellaag bedekt. Het meest opvallend is dit voor de bladschede, waar de kortcellen bundels staafjes dragen. Deze staafjes behooren tot de dikste, welke door mij werden waargenomen, ze zijn steeds aan hun einde gekromd. Aan

het voorkomen dezer staafjesbundels is het toe te schrijven, dat de bladschede het vroeger beschreven, berijpte uiterlijk vertoont, want terwijl de korrellaag vrijwel doorzichtig is, moeten deze vlokken het licht diffuus breken.

De staafjes laten uiterst gemakkelijk los en het praepareeren van een stukje epidermis, waarop de bundels zichtbaar zijn, eischt groote omzichtigheid. Men krijgt met de noodige voorzorgen een beeld, zooals in Fig. 2 plaat III is weergegeven, waarin de korrellaag op de overige epidermiscellen voor de duidelijkheid is weggelaten.

Op de opperhuid der bladschijf komen die bundels staafjes niet voor.

Zoowel op de bladschede als op de bladschijf treft men geen wasafzetting aan in de onmiddellijke nabijheid der spleetopening. Daarentegen zijn voor beide de waskorreltjes op de nevencellen in de richting naar de spleet uitgerekt en bezitten duidelijk staafvorm, zooals dit in Fig. 1 plaat III is afgebeeld. Of de sluitcellen geheel vrij zijn van wasafzetting, zooals DE BARY en WIESNER aannemen of wel alleen in de omgeving der spleetopening en niet boven de bladgroenhoudende einden dier cellen, zooals het mij in vele gevallen toescheen, liet zich door de groote moeilijkheid dezer waarneming niet met volkomen zekerheid beslissen.

Ten slotte moge nog een en ander omtrent den aard der celwanden van epidermis en onderliggend parenchym worden meegedeeld. Reageert men op den epidermis en het onderliggend parenchym van den volwassen stengel met chloorzinkjood, dan blijkt,

dat de wanden met uitzondering van de binnenzijde der epidermiscellen geen cellulose-actie vertoonen. Speciaal de wanden der kortcellen bezitten nog een duidelijke cellulose-laag. De cuticula wordt donkerbruin gekleurd. Ook zij opgemerkt, dat de boven beschreven, dieper gelegen bladgroenhoudende parenchymzone wél een cellulose-actie vertoont. Het nog meer naar binnengelegen parenchym, zoowel als de elementen der daarin gelegen bastbundels geven die actie niet.

Met de houtstofreagentia blijkt, dat het wegblijven van de cellulose-actie voor het onmiddellijk onder de opperhuid gelegen parenchym verklaard moet worden uit de aanwezigheid van houtstof, maar dat dit voor het zich niet met chloorzinkjood kleurende deel der epidermiscelwanden (van den stengel althans) niet het geval is. Deze wanden toch vertoonen geen houtstofreactie, met phloroglucine en zoutzuur kleuren zij zich, met uitzondering der kleurloosblijvende kiezelcellen, geel. Wij moeten daaruit besluiten, dat die wanden geheel zijn doortrokken met cutine.

Van eenig belang is verder de actie met rutheenrood, die een inzicht geeft in de verdeeling der pectine. Door deze kleurstof worden vooral de tusschenlamel en de binnenzijde der poriën in de verdikte parenchymcellen rood gekleurd. Maar ook de wanden der epidermiscellen met uitzondering weder van die der kiezelcellen kleuren zich rood. De cuticula blijft volkomen kleurloos, zoodat men hierin een zeer goed middel heeft deze zichtbaar te maken. Bovendien worden ook de verdikte wanden der meer naar binnengelegen parenchymcellen, die ook minder sterk

verhout zijn dan de buitenste, rood gekleurd. Dit laatste bevestigt de waarneming van WIESNER¹⁾, dat de pectinestoffen van den rietstengel vooral in de secundaire verdikkingen der mergparenchymcellen zijn afgezet. De aanwezigheid van pectine in den wand der epidermiscellen is niet zonder belang voor de beoordeeling der processen, die bij de wasvorming verlopen.

De epidermiscellen der bladschede wijken in zooverre van die van den volwassen stengel af, als zij beduidend verhout blijken, waarvan weder de kiezelcellen en hier ook de kortcellen zijn uitgezonderd. Ook hier komt pectine in de wanden der lang- en kortcellen voor.

§ 4. HET ONTSTAAN DER WASAFZETTINGEN.

De chemische processen der wasvorming in het plantenlichaam zijn tot heden nog geheel duister.

Wel heeft DE BARY in zijne reeds meermalen aangehaalde verhandeling de opvatting van WIGAND²⁾, KARSTEN³⁾ en ULOTH⁴⁾, volgens welke onderzoekers de wasvorming een metamorphose (*Metakrasis*) van de cuticula zou voorstellen, volkomen weerlegd en aange-toond, dat wij hier met een secretieproces te maken hebben, waarbij de cuticula als zoodanig intact blijft en nergens wijziging ondergaat, maar hiermede zijn de inwendige processen, welke de wasvorming begeleiden niet nader verklaard.

DE BARY toonde aan, dat de wasvorming reeds in

1) Technische Mikroskopie 1867 S. 258.

2) Bot. Zeit. 1850 S. 426.

3) Poggend. Ann. Bd. 109 S. 643.

4) Flora 1867 S. 422.

den celwand plaats vindt, want hij slaagde er in uit dien wand door voorzichtige verhitting was uit te drijven. Verder wijst hij er op, dat hij nimmer in den celinhoud der wasvormende epidermiscellen wasdeelen kon aantoonen en komt ten slotte tot het resultaat, dat het was naar alle waarschijnlijkheid in den celwand uit de koolhydraten wordt opgebouwd. Daarbij acht hij het niet mogelijk te beslissen of dit koolhydraat de cellulose der celwand is of wel een, dat door de levende cel wordt aangevoerd.

Op drie belangrijke punten moge nu in dit verband de aandacht worden gevestigd.

Vooreerst, dat de nieuwere onderzoeking, in 't bijzonder die van ERLÉNMEYER en PLANTA, buiten twijfel hebben gesteld, dat de opbouw van het bijenwas in het bijenlichaam plaats vindt uit koolhydraten, waarvoor glucose, laevulose en rietsuiker gelijkelijk geschikt zijn. Voor de productie van 1 gram was verbruiken de bijen ongeveer 12 gram suiker¹⁾. Stikstof-verbindingen zijn bij deze productie slechts in zooverre noodig als zij vereischt worden voor het voedsel der bijen, hetgeen slechts in zeer geringe hoeveelheid het geval is, een grooter kwantum daarvan vermindert de wasproductie.

In de tweede plaats moge hier gewezen worden op het veelvuldig voorkomen van poriën in de verdikte epidermisbuitenwanden. Deze poriën wijzen op een gemeenschap van den celinhoud met de buitenzijde der celwanden. Tot heden is het voorkomen van

¹⁾ Een interessant en zeer volledig overzicht der onderzoekingen, welke op dit gebied verricht zijn, is te vinden in v. FÜRTH. Vergleichende chemische Physiologie der niederen Tiere, Jena 1903, S. 404.

dergelijke poriën in den buiten-epidermiswand alleen in enkele bijzondere gevallen verklaard geworden, n. l. door HABERLANDT ¹⁾ in het geval van de zogenoemde „Fühltüpfel”. Van een dergelijke functie is bij een harden, dikken epidermiswand als die der grassen stellig geen sprake. Het komt ons dan ook alleszins waarschijnlijk voor, dat de bedoelde poriën hier een rol spelen bij de wasvorming en dat deze dus uit een door de cel aangevoerd koolhydraat plaats vindt.

In de derde plaats wenschen wij in herinnering te brengen, dat de cuticula in samenstelling met de zogenoemde plantenwassen groote overeenkomst vertoont. De onderzoekingen van FRÉMY en URBAIN ²⁾ bewijzen, dat de *cutine*, waaruit de cuticula is opgebouwd, naar alle waarschijnlijkheid tot de vet- of wasachtige mengsels moet worden gerekend. Zij konden door verzeeping met kali daaruit een gekristalliseerd stearocutinzuur $C_{56} H_{48} O_8$ en een vloeibaar oleocutinzuur $C_{28} H_{20} O_8$ isoleeren. Ook de onderzoekingen van WISSELINGH ³⁾, die o. m. aantoonde, dat de cutine verschillend is van de suberine, wijzen in dezelfde richting. Een verschil met de eigenlijke wassen en vetten is het hoogere smeltpunt.

¹⁾ Die Sinnesorgane im Pflanzenreich. Leipzig, 1901.

²⁾ Berichte 1877 S. 90. Comp. Rendus 1882 p. 926 en 1885 p. 19.

³⁾ Over cuticularisatie en cutine. Verhandelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen. 1894.

HOOFDSTUK III.

De technische grondstof voor de bereiding van rietwas.

§ I. DE ROL VAN HET RIETWAS IN HET SUIKERBEDRIJF.

In de rietsuikerindustrie heeft men tot heden alleen het was leeren kennen als een verontreiniging van het suikersap, en wordt het dan ook als een noodwendig kwaad beschouwd.

Thans zij hier in het kort de rol besproken, welke rietwas in het suikerbedrijf speelt.

Nadat het riet eventueel den crusher (shredder) gepasseerd heeft, komt het in de molens, waar het sap eruit geperst wordt. Bij deze bewerking zal het was, dat zooals wij in het vorige hoofdstuk gezien hebben, als een los laagje op het riet ligt, al grootendeels loslaten en met het sap de fabriek ingaan. Voor zoover dit nog niet gebeurd is, zal dit plaats hebben door de daarop volgende imbibitie, waartoe meestal heet condenswater gebruikt wordt, hetwelk de laatste deelen was doet loslaten. Het aldus bewerkte riet, ampas genaamd, bevat nog slechts weinig was. Een monster hiervan, leverde mij bij analyse 0.63 pCt. was. ¹⁾ De temperatuur van het imbibitiewater zal

¹⁾ Daar dit het eenige monster was, waarover ik beschikken kon, kan ik niet uitmaken in hoeverre dit cijfer algemeene beteekenis heeft.

hier grooten invloed hebben. De ampas is dus, afgezien van andere praktische bezwaren, op grond van dit lage wasgehalte niet als grondstof voor de wasbereiding te gebruiken. ¹⁾

Het van de molens komende ruwsap bevat een groote hoeveelheid gesuspendeerde verontreinigingen, waaronder dus ook het was behoort. Een deel hiervan bevindt zich in het schuim, zooals uit volgende analyse ²⁾ blijkt:

Schuim uit sapgoten en smeltkisten afgeschept en daarna gedroogd:

Ampasvezel	62.50
Rietwas	4.12
Eiwit	26.25
Water	7.13
	100.00

Meestal passeert het sap groote koperen zeefplaten, waardoor een belangrijk deel der zwevende bestanddeelen, dus ook het was wordt teruggehouden, doch een groot gedeelte dezer uiterst fijn verdeeld zijnde verontreinigingen passeert de kleine openingen en moet bij de eigenlijke sapzuivering verwijderd worden. Deze laatste heeft nu plaats:

- a. volgens het defecatiesysteem, of
- b. volgens het carbonatiesysteem.

In beide gevallen wordt aan het sap kalk toegevoegd; bij de eerste methode juist zooveel als noodig

¹⁾ Daar het diffusiesysteem op Java niet is ingevoerd laten wij het buiten bespreking.

²⁾ H. C. PRINSEN GEERLIGS. Handboek ten dienste van den Suikerriet Cultuur. Deel 3, blz. 107.

is om de onzuiverheden te precipiteeren, elke overmaat kalk zorgvuldig vermijdend, bij de laatste wordt een groote overmaat kalk toegevoegd, en deze daarna door koolzuur weggenomen.

Verreweg het meerendeel der suikerfabrieken, past het eerstgenoemde systeem toe. De gang van dit procédé komt feitelijk op het volgende neer: Het bij de toevoeging van kalk en bij koking ontstaande neerslag omhult de zwevende verontreinigingen, zooals klei, pectinen, was, enz., en dit neerslag wordt verzameld. Dit in de filterpersen terugblijvende is het z.g. filtervuil, en bevat in den regel verreweg het grootste deel van het was, welke met het riet de fabriek is ingevoerd. Voor de samenstelling van dit vuil vond WINTER 1):

	TAYLOR FILTER.	FILTER- PERS.
Water	67.73	69.26
Saccharose	10.50	9.96
Reduceerende suiker	—	—
Asch	—	7.59
Eiwit	0.87	1.94
Was	3.04	5.13
Ampasvezel	11.—	—
Kalk.	0.67	—
Magnesia	0.08	—
IJzeroxyde en aluinaarde.	3.06	—
Phosphorzuur.	1.49	1.42
Kiezelzuur.	0.21	—
Zand en klei.	1.70	—

1) WINTER. Mededeelingen Kagok I 43. 44. 45.

Het hooge suikergehalte ($\pm 10\%$) is een gevolg van de moeilijke uitwaschbaarheid van het neerslag, tengevolge van de aanwezigheid van pectinen en wasachtige bestanddeelen.

Voor de verschillende suikerfabrieken loopen de suikerverliezen in het filtervuil sterk uiteen, al naar gelang van de gevolgde werkwijze. Fabrieken welke hun vuil afzoeten, behouden daarin toch nog $\pm 4\%$ saccharose, terwijl daar waar het vuil niet afgezoet wordt het saccharosegehalte ongeveer 10% bedraagt. Het gemiddeld suikerverlies varieert van $0.06-0.09\%$ op rietgewicht, met vrij groote schommelingen naar boven en naar beneden.

Bij verwerking van wasrijk riet kan het voorkomen, dat het was stolt en de doeken verstopt. Door verwarming van de kamers der filters kan de temperatuur geregeld worden en wordt dit euvel voorkomen, doch nu zal de kans groot zijn, dat het sap troebel gaat loopen, doordat het was smelt en men dit aldus in het verdamplichaam krijgt ¹⁾.

Gemiddeld bedraagt de hoeveelheid nat filtervuil ruim 1% op rietgewicht. Het watergehalte varieert van $50-70\%$. Op droge stof is $10-12\%$ was aanwezig, een gehalte, dat in sommige gevallen nog aanmerkelijk kan stijgen al naar de verwerkte rietvariëteit. ²⁾

Het helder, bezonken, gedefequerd sap wordt of direct naar de verdamping gevoerd, of ondergaat een filtratie door de z.g. schoonsapfilters, welke ten doel

¹⁾ Zie handelingen v. h. 8e congres 1907 v. h. Algemeen syndicaat van suikerfabrikanten op Java, blz. 403.

²⁾ Zie resultaten v. d. onderlinge fabricage-contrôle in de verslagen van het Proefstation Kagok.

hebben, de nog niet verwijderde zwevende bestanddeelen terug te houden.

Dat hieronder ook wasdeelen een belangrijke rol spelen, blijkt uit onderstaande analyse van een neerslag, dat door een zandfilter was teruggehouden uit een schoonsap: ¹⁾

Rietvezel.	69.1 pCt.
Eiwitstof.	6.9 „
Was	7.7 „
Asch	16.3 „
	<hr/>
	100.0 pCt.

De asch had volgende samenstelling :

Kiezelzure kalk.	5 pCt.
Phosphorzure kalk.	8.8 „
Koolzure „	2.2 „
Onbepaald	0.3 „
	<hr/>
	16.3 pCt.

Ook wordt het schoonsap wel over bronsgaas gefiltreerd, waardoor een kleinere of grootere hoeveelheid vuil wordt tegengehouden. PRINSEN GEERLIGS geeft voor een dergelijk neerslag de volgende analyse: ²⁾

Gom- en vezelachtige stof .	95.60 pCt.
Asch	4.40 „

Onder de gom- en vezelachtige stoffen, die hier gezamenlijk genoemd worden, zal wel een bepaalde hoeveelheid rietwas schuilen.

Bij de fabrieken, die volgens het carbonatatiesysteem werken, heeft de precipitatie en verwijdering der zwe-

¹⁾ PRINSEN GEERLIGS. Handboek ten dienste van de suikerrietcultuur op Java Dl. 3 blz. 202.

²⁾ Zelfde boek blz. 203.

vende bestanddeelen vollediger plaats. Men verkrijgt 8 à 10 maal zooveel schuimaarde als bij de defecatiemethode, welke schuimaarde kwalitatief in hoofdzaak dezelfde bestanddeelen bevat doch in geheel andere verhouding naast een groote overmaat calciumcarbonaat. Volgende analyses van schuimaarde, verkregen zoowel bij enkele als bij dubbele carbonatatie, geven een duidelijk inzicht in hare samenstelling:

BESTANDDEELLEN.	FILTERVUIL VERKREGEN BIJ ENKELE CARBONATATIE UITGE- WASSCHEN.	FILTERVUIL VERKREGEN BIJ DUBBELE CARBONATATIE.	
		1e CARBONA- TATIE NIET UIT- GEWASSCHEN.	2e CARBONA- TATIE NIET UIT- GEWASSCHEN.
Saccharose	3.90	10.1	8.1
Reduceerende suiker . . .	Sporen	0.38	afwezig
Ampas	3.08	6.10	0.50
Was	3.43	2.48	afwezig
Organisch zuur	1.94	2.12	4.2
Eiwit	2.55	2.72	afwezig
Gom	1.11	1.20	afwezig
Koolzure kalk	67.94	61.94	85.01
„ magnesia	1.80	1.21	0.10
Ijzeroxyde en aluinaarde .	2.41	4.66	0.51
Phosphorzuur	0.71	0.87	0.12
Kiezelzuur	8.48	1.35	0.64
Zand en klei	2.48	4.37	afwezig
Onb. Anorg. stof	0.17	afwezig	0.82
Totaal Anorg. stof	83.99	74.90	87.20

Uit deze analyses zou dus volgen, dat bij de eerste carbonatatie alle was verwijderd wordt, daar in de schuimaarde van de tweede carbonatatie geen was kon worden aangetoond. Na de sapzuivering en filtratie zou men dus, op grond van bovenstaande analyses,

in de carbonatatiefabrieken geen was meer moeten aantreffen. Toch vindt men in de meeste fabrieken nog sporen van was, ook na de sapzuivering, niet alleen in het verdamplichaam, maar tot zelfs in de melasse toe, zooals meerdere personen uit de praktijk mij meedeelden.

De incrustaties welke zich tijdens het verdampen in het verdamplichaam vormen, bevatten dan ook altijd kleine hoeveelheden was, onafhankelijk van de toegepaste methode van sapzuivering.

Zoo vond KOBUS in dergelijke afzetsels het volgende gehalte aan was: ¹⁾

1 ^e lichaam	2.01 pCt.
2 ^e „	1.23 „
3 ^e „	1.63 „
4 ^e „	0.93 „

Overeenkomstige uitkomsten vond PECK ²⁾ in afzetsels van verdampapparaten op Hawaii.

Ook is het bij het vermalen van wasrijk riet voorgekomen, dat de kijkglazen met een vettig aanslag bedekt werden; een dergelijk afzetsel gaf volgens PRINSEN GEERLIGS na droging de volgende analyse-uitkomsten: ³⁾

Phosphorzure kalk	48.7 pCt.
Rietwas	40.2 „
Kiezelzuur	5.7 „
Niet bepaald	5.4 „
	<hr/>
	100.0 pCt.

¹⁾ Archief 1900 blz. 694.

²⁾ Bulletin No. 21 v. h. proefstation op Hawaii.

³⁾ Bijblad Archief No. 26 blz. 555. 1906.

§ 2. FILTERVUIL ALS GRONDSTOF VOOR DE WASBEREIDING.

Uit het voorgaande volgt, dat bij de thans gevolgde fabricagemethoden vooral het filtervuil van de defecatie-fabrieken voor wasbereiding in aanmerking komt. De andere washoudende afvalproducten, zooals schuim en ampas, bevatten òf te weinig was (ampas), òf worden in te kleine quantiteiten geproduceerd, zoodat de verwerking daarvan alléén niet loonend is. Filtervuil is in de eerste plaats om zijn hoog wasgehalte daarvoor aangewezen. Bovendien is het, dank zij zijne samenstelling, ook een gunstige grondstof voor de extractie, daar het eene aanmerkelijke hoeveelheid ampasvezel kan bevatten,¹⁾ en deze door zijn groot absorptievermogen voor het oplosmiddel de extractie zal vergemakkelijken.

Een fabriek, die per campagne 1,000,000 picol riet vermaalt, daarbij 1.1 0/0 nat filtervuil, dus 11,000 picol verkrijgt met gemiddeld 4 0/0 was, verwijdert jaarlijksch $0.04 \times 11000 = 440$ picol of ruim 27000 K.G. was.

Java, met zijn 175 Suikerfabrieken, werpt dus jaarlijks — de productie van elke fabriek op rond 25000 K.G. stellend — $175 \times 25,000 = 4,375,000$ K.G. was als geheel waardeloos weg. Uit deze cijfers blijkt, dat het hier hoeveelheden plantenwas betreft, die het voor de suikerindustrie in hooge mate wenschelijk maken, na te gaan in hoeverre de technische winning daarvan mogelijk is.²⁾

1) Om goede harde perskoeken te verkrijgen, wordt soms opzettelijk wat fijn-gehakte ampas bij het vuilsap gevoegd.

2) Zie nader hieromtrent Hoofdstuk IX.

Voor de thans met carbonatatie werkende rietsuikerfabrieken zou het met het oog op een eventueele wasbereiding van belang kunnen worden, volgens een gecombineerd defecatie- en carbonatatie-systeem te arbeiden, zooals reeds op enkele Indische fabrieken wordt toegepast.

§ 3. RIETSCHRAAPSEL ALS GRONDSTOF VOOR DE
WASBEREIDING.

Een geheel andere vraag is echter of het mogelijk is, het was van het riet te winnen, vóórdat het sap daaruit geperst wordt. Gezien de wijze van voorkomen van het was op den rietstengel lijkt dit niet absoluut onmogelijk, daar bij vele rietsoorten reeds door een eenvoudig borstelen het waslaagje loslaat.

Indien men er in slagen mocht een borstelmachine te construeeren, die het riet volledig „voorreinigt”, vóórdat het in de molens komt, zou niet alleen het suikerbedrijf daardoor een belangrijke verbetering ondergaan, maar ook de wasbereiding vereenvoudigd worden.

De voordeelen van de verwerking van wasvrij riet kunnen in de volgende punten worden samengevat:

a. Men verkrijgt een sap dat zuiverder is, daar het een kleinere hoeveelheid zwevende, moeilijk te verwijderen onzuiverheden bevat. Door het borstelen zullen tevens zand, klei, resten van insecten, stof, enz., verwijderd worden.

b. Het afzoeten van het filtervuil zal gemakkelijker kunnen plaats hebben, en het suikerverlies in het

filtervuil verminderen, dank zij de afwezigheid van rietwas. Of deze afname van suikerverlies belangrijk zal zijn, is niet vooruit te bepalen, daar naast het rietwas ook pectinen en eiwitstoffen oorzaak zijn van de moeilijke uitwaschbaarheid van het neerslag.

c. Men verkrijgt het ruwwas in een veel zuiverder vorm, waardoor het niet behoeft geraffineerd te worden, tenzij men het volkomen wit verlangt, hetgeen dan met geringe kosten kan plaats hebben.

d. Door middel van eenzelfde extractie-installatie kan een grootere hoeveelheid was geproduceerd worden, waardoor de productiekosten van het was tot een minimum zullen dalen.

e. Men zal van alle verdere onaangename gevolgen, die veroorzaakt worden door aanwezigheid van was in het schoonsap verschoond blijven. Zoo zal door de afwezigheid van was in de afzetsels van de verdamplichamen de warmtetransmissie daarin beter plaats hebben, dus de verdampinstallatie beter functionneeren.

f. Het filtervuil zal beter geschikt zijn als meststof, daar het, dank zij de afwezigheid van het was, een voor dit doel meer geschikte structuur verkrijgt.

g. De wasbereiding zal dan onafhankelijk worden van de methode van sapzuivering.

Natuurlijk heeft het afborstelen van het riet zijne voor de hand liggende bezwaren, welke noodwendig verbonden zijn aan een dergelijke machinale bewerking van zulke enorme quantiteiten riet, gelijk thans dagelijks in de rietsuikerfabrieken vermalen worden. De eerste eisch moet zijn, dat de machine zoodanig werkt, dat ze geen stagnatie in het hoofdbedrijf ver-

oorzaakt; bovendien mag het riet tijdens deze bewerking niet lijden daar dan suikerverliezen konden ontstaan.

Of een goede praktische oplossing van dit vraagstuk mogelijk zal zijn, moet de toekomst leeren, de verwezenlijking daarvan zou echter zooveel voordeelen meebrengen, dat wij meenden hierop de aandacht te moeten vestigen.

HOOFDSTUK IV.

De proefverwerking van het filtervuil.

§ 1. DE PROEFVERWERKING VAN VERSCH FILTERVUIL.

Ten einde een groote hoeveelheid was tot mijne beschikking te hebben, verzocht ik den met mij bevrienden administrateur van de suikeronderneming Ketanggoengan West ¹⁾ mij een groote hoeveelheid versch gedroogd filtervuil te doen toekomen. Ook had ik verzocht mij wat rietschraapsel te doen zenden. Het was namelijk mijne bedoeling om eenige vergelijkende analyses te kunnen maken en dus na te gaan of het uit filtervuil verkregen product identiek was met hetgeen ik uit het schraapsel kon afzonderen.

Tot mijne teleurstelling werd mij slechts een zeer kleine hoeveelheid *rietschraapsel* gezonden. De oorzaak daarvan is deze, dat het veel beslommering geeft een groot quantum daarvan te verzamelen. De hoeveelheid welke \pm 100 Gr. bedroeg, werd in een gewoon laboratorium-extractieapparaat met petroleumaether geextraheerd, waarbij ongeveer 28 Gr. was verkregen werden.

¹⁾ Den Heer E. VAN BALLUSECK, wien ik hier voor zijne welwillende bemoeiingen hartelijk dank zeg.

Voor de eigenschappen van het verkregen produkt zie Hoofdstuk V.

De eerste zending *filtervuil*, welke uit Indië gestuurd werd, bestond uit ± 60 kg. *versch* vuil, boven de ketels gedroogd. Eenige voorloopige extractieproeven met benzine en alcohol gaven respectievelijk 14.2 en 15.1 pCt. was, op droge stof berekend. Door de directie der „Hollandsche Melksuikerfabriek” te Uitgeest werd mij de gelegenheid gegeven, in een aldaar aanwezig extractie-apparaat dit filtervuil te extraheeren. 1) De groote afmetingen van dit apparaat waren echter van dien aard dat het niet doenlijk was met de betrekkelijk kleine hoeveelheid schuumaarde, waarover ik beschikte, de extractie zoodanig uit te voeren, dat dit een maatstaf voor de groote praktijk kon geven. Ik bepaalde er mij dus toe in den grooten extracteur het filtervuil uit te koken met een groote overmaat benzine, en de wasoplossing vervolgens in den distillateur af te dampen. De laatste hoeveelheden benzine werden verwijderd door in de vetachtige massa stoom te blazen. Ten slotte werd het resteerende zoo goed en zoo kwaad als het ging uit den distillateur verzameld. De opbrengst bedroeg 13.2 kg. Het bleek, dat het verkregen produkt zich tijdens de stoominjectie met water geëmulgeerd had en ± 60 pCt. was bevatte, zoodat de eigenlijke opbrengst $0,6 \times 13,2 = 7,92$ kg. of $\frac{100}{60} \times 7,92 = 13$ pCt. was.

1) De directie heb ik elders mijn erkentelijkheid betuigd, hier wil ik ook den Heer C. M. DHONT, destijds te Uitgeest, mijn hartelijken dank voor diens daadwerkelijke hulp uitdrukken.

Het verkregen produkt was week en kwam ook in andere physische eigenschappen (zie hoofdstuk V) niet overeen met het in de litteratuur beschreven rietwas. Door een misverstand ging het grootste deel van het verkregen product verloren, en werd besloten een proef op grootere schaal te herhalen. Op mijn verzoek werd een grootere hoeveelheid filtervuil uit Java naar Holland gezonden, zoodat het mogelijk werd thans de proeven op grootere schaal uit te voeren.

§ 2. DE PROEFVERWERKING VAN OUD FILTERVUIL.

De nieuwe lading filtervuil, \pm 4000 Kg. bedragend, was eerst op Java ettelijke maanden aan regen en wind blootgesteld geweest, doordat het buiten de fabriek op een hoop was geworpen. Het was daar in de zon gedroogd, daarna in houten vaten en krandsjangs verpakt en naar Holland gezonden.

Allereerst werd een analyse van een gemiddeld monster van het vuil gemaakt ¹⁾, waarbij de volgende uitkomsten verkregen werden:

Klei en zand	8.88 %
In HCl opl. SiO_2	0.62 „
MgO	1.01 „
CaO	6.74 „
FePO_4	4.50 „
P_2O_5	4.88 „
SO_3	0.39 „
Onbepaald	0.48 „
Aschbestanddeelen	————— 27.50 %.

¹⁾ Volgens de methoden uit TERVOOREN. Handboek ten dienste van de Suikerrietcultuur op Java. Deel I. pag. 254 e. v.

Ampas	25.89 0/0	27.50 0/0.
Eiwit	11.70 "	
Was (oplosm. CHCl ₃)	15.53 "	
Pectinen	0.92 "	
Onbepaalde org. rest	8.76 "	
Organische stoffen	—————	62.80 0/0.
Water	9.70 "	
		<u>100.00 0/0.</u>

Ter vergelijking volgt hieronder een beknopte analyse van een monster filtervuil, mij uit Antigua toegezonden; voor zoover mij bekend is, werd van filtervuil uit dit land afkomstig, nog geen analyse gepubliceerd. Zooals uit onderstaande cijfers blijkt, is de quantitative samenstelling nog al afwijkend van die van het filtervuil uit Java; het aschgehalte is belangrijk lager, het wasgehalte daarentegen hooger.

Water	4.78 0/0
Asch	15.74 "
Was.	17.94 "
Ampas	35.57 "
Eiwit	12.64 "
Suikers	sporen "
Onbepaald.	13.33 "
	<u>100.00 0/0</u>

Voor de wasbereiding uit het filtervuil was men vrijwel op extractie aangewezen. Aan warme uitpersing kon met het oog op het betrekkelijk lage gehalte niet gedacht worden, daar men bij de gebruikelijke persmethoden van vetrijk materiaal in de resten meestal 8—12 0/0 vet terughoudt ¹⁾.

¹⁾ HEFTER. Bd. I blz. 142.

Niettemin werd getracht langs den volgenden weg het was af te scheiden. Een hoeveelheid uiterst fijn gemaakt filtervuil werd in een groot bekglas met water gemengd en door de massa gedurende eenigen tijd stoom geblazen. Op deze manier hoopte ik het was uit te smelten en dan aan de oppervlakte van het water te kunnen afscheppen. Het was bleek echter zoo innig met de andere bestanddeelen van de schuimaarde verbonden, dat geen scheiding plaats vond.

Ten einde na te gaan of een bepaald extractiemiddel ook bijzonder de voorkeur verdiende, hetzij met het oog op de quantitative opbrengst hetzij voor de hoedanigheid van het produkt, werden met verschillende extractiemiddelen voorproeven gedaan, waarvan de uitkomsten in onderstaande tabel vereenigd zijn:

OPLOSMIDDEL.	OPBRENGST AAN WAS.	KLEUR.	SMELTPUNT VAN HET WAS.
Chloroform	15.53 %	bruingroen	71° C.
Zwavelkoolstof	14.3 %	donkergroen	75° C.
Petroleumaether	12.1 %	bruin	73° C.
Aether	12.87 %	lichtgroen	62° C.
Trichlooraethyleen.	14.89 %	bruinzwart	73° C.
Tetrachloorkoolstof	19.3 %	bijna zwart	71° C.
Alcohol	21.24 %	donkerbruin	72° C.

Met geen der extractiemiddelen kon een kleurloos of zelfs lichtgekleurd produkt worden verkregen. Opvallend is het hooge percentage, dat men bij extractie met alcohol verkrijgt. Vermoedelijk is dit toe te schrijven aan het tevens in oplossing gaan van harsen en andere stoffen. Met het oog op het later te verrichten

onderzoek van het was werd voor de proef in het groot benzine als extractievloeistof genomen, daar bij gebruik daarvan de kans op noodlooze verontreiniging van het ruwwas zoo klein mogelijk was.

De groote lading filtervuil had waarschijnlijk tijdens de reis geleden, vooral het deel, dat in de krandsjongs verpakt was. Het geheel had een onaangename duffe, schimmelige grondlucht. Terwijl het vuil in de houten vaten uit groote harde stukken perskoek bestond, was het vuil in de krandsjongs — vermoedelijk tengevolge van wateraantrekking bij de onvoldoende afsluiting tijdens de lange reis — geheel en al tot uiterst fijn stof geworden. In dezen vorm kon 't niet geëxtraheerd worden, daar bij den grooten extracteur, welke gebruikt moest worden, het fijne filtervuil zoo dicht op elkaar gaat pakken, dat de benzine niet binnen in de stof kan doordringen. Bovendien laat de benzine zich later zeer moeielijk uit de geëxtraheerde massa uitstoomen. Dit fijne filtervuil uit de krandsjongs moest dus eerst eene voorbereiding ondergaan, waardoor het voor de extractie geschikt werd gemaakt.

Het filtervuil uit de vaatjes werd wat fijner geslagen, waardoor ongeveer erwtengroote stukjes verkregen werden, zoodat het materiaal bij vulling van den extracteur de benzine voldoende kon laten circuleeren en niet zoo grof was, dat de benzine slechts onvolkomen in het schuim kon doordringen en op die manier een volledige extractie verhinderen. De eerste proefextractie had gefractionneerd plaats, in de hoop langs

dezen weg een scheiding naar kleur of andere eigenschappen teweeg te brengen.

De extracteur werd gevuld met 435 Kg. van het materiaal en vervolgens de benzine uit het reservoir toegevoerd. Daar het extractieapparaat niet geschikt was de benzine continu te laten circuleeren, werd, nadat voldoende benzine was toegestroomd (± 1000 L.), de aanvoer afgesloten en de extracteur met den koeler in verbinding gebracht. Vervolgens werd de benzine voorzichtig aan den kook gebracht (begin temperatuur $\pm 75^{\circ}$ C.) en gedurende twintig minuten zachtjes bij $\pm 80^{\circ}$ C. doorgekookt. Daarna werd de washoudende vloeistof in den distillateur afgelaten, de benzine afgedistilleerd en ten slotte het terugblijvende in blikken bussen afgelaten.

Deze bewerking werd herhaald echter met deze wijziging, dat achtereenvolgens nog 10, 8 en 8 uur gekookt werd.

Verkregen werden de volgende gewichtshoeveelheden ruwwas:

1 ^e fractie.	5.7 Kg.
2 ^e „	13.2 „
3 ^e „	7.2 „
4 ^e „	2.1 „
		<hr/>
		28.2 Kg.

De 435 Kg. filtervuil hadden dus volgens deze bewerking 28.2 Kg. ruwwas geleverd of bijna 6.5 0/0. In het geëxtraheerde filtervuil werd bij analyse na droging nog 3.5 0/0 was gevonden. De extractie had dus volstrekt niet volledig plaats gehad, doch dit moet toegeschreven worden aan het voor dit doel gebrek-

kige apparaat; bij een continue extractie, waarbij steeds verse benzine op het filtervuil loopt, zullen betere uitkomsten verwacht kunnen worden.

Het fijne in de kransjans aanwezige vuil werd eerst een weinig aangevocht met stoom en daarna door een verkleiningsmachine gestuurd. In deze verkleiningsmachine werd de massa door middel van een schroef, welke zich in een cilindervormige ruimte bevond, door de cirkelvormige openingen van een schijf geperst en vervolgens door een draaiend mes afgesneden, zoodat het daar in den vorm van cilindertjes uitkwam. Deze werden op blikken platen opgevangen en vervolgens in een droogkamer bij $\pm 80^{\circ}$ C. gedroogd.

Na droging waren het harde, tamelijk gelijkvormige, min of meer cilindrische stukjes van 7 mm. diameter en een lengte van 1—1.5 cm. Deze stukjes waren vrij poreus, zoodat er voldoende kanaaltjes open waren gebleven voor de circulatie van de benzine en groot en hard genoeg om het gevaar te vermijden, dat de massa in den extracteur op elkaar pakte. Het aldus gegranuleerde filtervuil werd daarna op overeenkomstige wijze behandeld als dat uit de vaatjes; een drietal proeven gaven daarbij volgende resultaten:

	PROEF A.	PROEF B.	PROEF C.
	300 Kg.	300 Kg.	300 Kg.
Opbrengst 1 ^e extractie (± 3 uur)	4.7 Kg.	5.1 Kg.	4.8 Kg.
„ 2 ^e „ (8 uur)	9.6 „	10 „	9.7 „
„ 3 ^e „ „	3.1 „	3 „	3 „
„ 4 ^e „ „	1.2 „	1.3 „	1 „
	18.6 Kg.	19.4 Kg.	18.5 Kg.
of	6.2 0/0	6.45 0/0	6.18 0/0

Gemiddeld **6.3** %, dus een bijna even groote opbrengst als van het in de houten vaten aanwezige filtervuil.

Dat werkelijk de extractie met het fijnpoederige filtervuil — zonder de voorafgaande granulatie — onbevredigende uitkomsten geeft, leeren onderstaande cijfers, verkregen door de bewerking van 300 Kg. fijnpoederig filtervuil:

Opbrengst 1 ^e extractie	5	Kg.
„ 2 ^e „	3	„
„ 3 ^e „	1.1	„
„ 4 ^e „	0.7	„
	<hr/>	
	9.8	Kg.

In plaats van 6.3 % werd hier dus slechts 3.26 %, of ongeveer de helft gewonnen.

HOOFDSTUK V.

Onderzoek der verkregen ruwprodukten.

§ 1. VÓÓRONDERZOEK VAN RUWWAS.

De produkten verkregen bij de verwerking van oud en versch filtervuil weken in uiterlijke eigenschappen sterk van elkaar af. Het uit *versch* filtervuil verkregen was beantwoordde in het geheel niet aan de verwachtingen, die men ervan kon koesteren op grond van de in de litteratuur genoemde eigenschappen van rietwas. Het bleek een donkergroen gekleurde massa van zalfachtige consistentie te zijn, iets vaster dan die van boter.

De produkten verkregen bij de extractie van *oud* filtervuil, dat meerdere maanden aan de lucht had gelegen, waren allen harder, doch liepen onderling, wat hunne consistentie betref, ook uiteen, hetgeen een gevolg was van de gefractioneerde extractie. De eerste fracties waren belangrijk weeker dan de laatst verkregene; met den nagel konden de eerste gemakkelijk bekrast worden. De laatste fracties waren zeer hard, lieten zich juist nog met den nagel bekrassen, doch waren vaak zoo bros, dat hierbij groote schilfers loslieten. Ook in kleur toonde zich bij de verschillende

fracties een duidelijk onderscheid: de eerste fracties waren sterk groen, de tweede meer bruinachtig en de laatste bruin tot lichtbruin.

De smeltpunten der opeenvolgende fracties toonden een duidelijke stijging:

	Smeltpunt:
1 ^e Fractie	54° C
2 ^e „	64° C
3 ^e „	72° C
4 ^e „	79° C

De verzeepingsgetallen der opeenvolgende fracties namen af:

	Verzeepingsgetal:	
1 ^e Fractie	56.1	55.4
2 ^e „	51.3	49.2
3 ^e „	40.7	42.3
4 ^e „	39.4	40.2

Voor een uitvoerig onderzoek naar de eigenschappen en samenstelling van de in filtervuil aanwezige vet- en wasachtige lichamen, was het weeke vet, dat uit *versch* filtervuil verkregen was, aangewezen, daar uit de oude schuimaarde reeds tijdens het maandenlang liggen aan de lucht een deel der in benzine oplosbare bestanddeelen verdwenen is of in andere lichamen omgezet. Het versche filtervuil was wel niet volledig geëxtraheerd, doch bevatte kwalitatief vrij zeker de voornaamste in benzine oplosbare bestanddeelen van het filtervuil. Bij dit onderzoek moest er rekening mee gehouden worden, dat in dit uit *versch* filtervuil bereidde produkt, behalve het was, dat zich buiten op

de schors van het riet bevindt, ook vetachtige stoffen uit het inwendige van het riet¹⁾ aanwezig konden zijn.

Zooals reeds gezegd, was het te onderzoeken produkt een grasgroen gekleurde, weeke massa, waarvan de reuk duidelijk aan kottoran²⁾ herinnerde. Het had zich bij de bereiding tijdens het uitdrijven van benzine met stoom, sterk met water geëmulgeerd. Dit water werd bijzonder hardnekkig vastgehouden; zelfs na langdurige verhitting op het waterbad en toevoeging van keukenzout en chloormagnesium, werd de emulsie niet verbroken. Eerst na toevoeging van een overmaat watervrij natriumsulfaat werd een donkergroen, bijna watervrij vet verkregen.

Op papier gebracht, gaf dit daarop reeds in de koude een vetvlek. Aangestoken, brandde het met een sterk lichtgevende, roetende vlam.

Volgende voorproefjes dienden ter oriëntering omtrent den aard van het produkt:

*a. Onderzoek op glyceriden*³⁾. Een weinig der stof werd in een reageerbuisje verhit met boorzuurhydride. De onaangename reuk van acroleïne werd duidelijk waargenomen. Bij condensatie der ontwikkelde dampen

1) Men vergelijkte: SZYMANSKI. Berichte Versuchsstation West-Java. Heft II 1896, pag. 19.

2) Kottoran is de gebruikelijke Indische naam voor filtervuil.

3) Om herhaald citeeren te vermijden, zij hier medegedeeld, dat bij dit onderzoek gebruik werd gemaakt van de volgende werken over vetanalyse:

J. LEWKOWITSCH. Chemische Technologie und Analyse der Öle, Fette und Wachse. Braunschweig 1905.

BENEDIKT-ÜLZER. Analyse der Fette und Wachsarten. Berlin 1905.

G. HALPHEN. Analyse des matières grasses. Paris 1906.

N. SCHOORL. De analyse der meest voorkomende organische zuren, vetachtige stoffen, enz. Amsterdam 1906.

F. VAN LEENT. Analyse der voornaamste vette lichamen. Amsterdam—Leipzig 1907.

en verwarming van het condensaat met ammoniakale zilveroplossing werd reductie waargenomen. Glyceriden waren dus aanwezig.

b. Onderzoek op verzeepbaar en onverzeepbaar. Een weinig der stof werd met een sterke alcoholische oplossing van kaliumhydroxyd eenigen tijd gekookt. De oplossing kleurde zich donkerbruin en bleef troebel. Eerst na toevoeging van een groote overmaat absoluten alcohol verdween deze troebeling bij verwarming bijna geheel. Bij toevoeging van eenige druppels water ontstond in deze alcoholische oplossing direct weer een troebeling. Bij verdunning met veel water scheidde zich een vlokkelig neerslag af, dat zich bij koken aan de oppervlakte van de vloeistof als een dun zwart laagje verzamelde. De na afkoeling en filtratie verkregen heldere oplossing schuimde bij schudden hevig. Toevoeging van eenige druppels verdund zoutzuur veroorzaakte opnieuw een troebeling; bij schudden werd geen schuim meer gevormd.

Uit deze voorproef volgt, dat zoowel verzeepbare als onverzeepbare stoffen aanwezig waren.

c. Onderzoek op onverzadigde lichamen. Bij het schudden van een oplossing van het produkt in zwavelkoolstof met een oplossing van bromium in hetzelfde oplosmiddel, scheen de bruine kleur van de laatste te verdwijnen. Bij de bruingroene kleur van het produkt was dit niet met zekerheid uit te maken.

Een proefje van dezelfde oplossing van het vet in CS_2 , geschud met broomwater gaf duidelijk een volkomen ontkleuring van het laatste, zoodat onverzadigde lichamen aanwezig waren.

Tevens werd de elaidineproef uitgevoerd; na de inwerking van het salpeterigzuur vormde zich uit het weeke vet na eenige uren een hardere massa, hetgeen het voorafgaande bevestigt.

d. Onderzoek op vrije zuren. Het was werd geschud met warmen alcohol. Na bekoeling vormde zich in de reageerbuis een dikvloeibare, gelatineuze oplossing, die eerst na toevoeging van veel alcohol dunvloeibaar werd. Een druppel van deze oplossing werd op een gevoelig blauw lakmoespapiertje gebracht en daarnaast een druppel water geplaatst. Bij het samenvloeien der beide druppels vertoonde zich duidelijk een kleine roode streep, zoodat vrije zuren aanwezig waren.

Uit bovenstaande voorproeven was gebleken, dat het produkt niet uit zuivere was in chemischen zin bestond, maar dat naast echte was zeker glyceriden en vrije zuren voorkwamen. In hoeverre daarin nog andere bestanddeelen voorkwamen, moest het nader onderzoek leeren.

§ 2. BEPALING DER VOORNAAMSTE CONSTANTEN.

Het onderzoek werd thans voortgezet met de bepaling der volgende constanten.

Smeltpunt. Een nauwkeurige bepaling van het smeltpunt was hier niet gemakkelijk, omdat de zeer donkere kleur van het mengsel de juiste waarneming zeer bemoeielijkte. De best overeenstemmende uitkomsten werden verkregen door het vet in een aan beide zijden open capillair buisje aan den thermometer te bevestigen, dezen in een bekersglas met water lang-

zaam te verwarmen en het oogenblik waar te nemen, dat het vetzuiltje door den vloeistofdruk omhoog gedreven werd. Het bleek, zooals trouwens bekend is, dat de diameter van het buisje invloed heeft op de uitkomst; indien het buisje wijder is, wordt het smeltpunt lager gevonden. Bij de smeltpuntbepalingen, die door mij werden uitgevoerd, werd daarom steeds een capillair buisje van constanten diameter en wel van 1 mM gebezigd. Nadat het gesmolten vet in het buisje was opgezogen, werd het \pm 24 uur aan zich zelf overgelaten, omdat het smeltpunt ook afhankelijk is van den tijd verlopen na het stollen. Als smeltpunt werd de temperatuur genomen, waarbij het zuiltje omhoog steeg, hoewel steeds werd waargenomen, dat het vet al min of meer doorschijnend begon te worden, voordat dit punt bereikt was. De overgang van den vloeibaren in den vasten toestand heeft blijkbaar geleidelijk plaats.

Bij drie proefnemingen met het uit versch filtervuil verkregen product, werd gevonden:

Smeltpunt: 54.5° 55° en 58° C.

Ook werd volgens de methode van POHL de temperatuur bepaald, waarbij zich een druppel van het vet aan het reservoir van een thermometer vormt, nadat deze eerst in het even gesmolten vet was gedompeld en gedurende 24 uur was afgekoeld. De druppel, welke zich vormde, was ondoorschijnend. Daar het vet reeds bij verwarming tot een temperatuur beneden het smeltpunt week wordt, heeft de duur van de verwarming grooten invloed op de uitkomst. Wordt zeer langzaam verwarmd, dan vindt men een te lage

temperatuur, bij snelle verwarming een te hooge.

De bij langzame en snelle verwarming gevonden cijfers schommelden voor het ruwwas tusschen 51 en 55° C. De temperatuur, waarbij de druppel van den thermometer viel, was bij snelle verwarming $\pm 56^{\circ}$ C.

Stolpunt. Evenmin was het stolpunt scherp te bepalen. Bij toepassing van de methode van DALICAN werd als stolpunt $\pm 51^{\circ}$ C. gevonden.

Soortelijk gewicht. Dit werd bepaald met behulp van een buisje van SPRENGEL. Het soortelijk gewicht bedroeg bij 100° C. vergeleken met water van 15° C. : 0.968.

De *brekingsindex* en het *draaiend vermogen* konden wegens de donkere kleur van het produkt niet bepaald worden.

Zuurgetal. Ook hierbij bemoeielijkte de kleur van het was de juiste bepaling van het zuurgetal. Bovendien was het produkt moeielijk in alcohol oplosbaar. Eerst door ± 1 Gr. op te lossen in ± 250 c.c. alcohol van 95 0/0, bleken voldoende overeenstemmende cijfers te kunnen verkregen worden.

Zuurgetal: 38.9 en 38.4.

Verzeepingsgetal. Daar hier rekening moest gehouden worden met de aanwezigheid van moeielijk verzeepbare stoffen, of bestanddeelen, die de verzeeping konden belemmeren, werd zoowel de koude verzeeping met petroleumaether als de warme met alcohol toegepast.

Voor de laatste werden afgewogen hoeveelheden vet gedurende $\frac{1}{2}$, 1, $1\frac{1}{2}$, 2 en 3 uur met overmaat alcoholische kali aan terugvloeibuis gekookt, daarbij om de oplossing te bevorderen nog ± 100 c.c.

absolute alcohol toegevoegd en daarna teruggetitreerd.

De verkregen verzeepingscijfers waren:

na $\frac{1}{2}$ uur koken	140.3
„ 1 „ „	154.2
„ $1\frac{1}{2}$ „ „	161.7
„ 2 „ „	168.—
„ 3 „ „	167.9

Eerst na twee uur koken, was dus onder bovengenoemde omstandigheden de verzeeping geëindigd.

Bij de koude verzeeping bleek de alcoholische kali zich niet te mengen met den petroleumaether. De oorzaak daarvan bleek te bestaan in een te hoog watergehalte van de alcoholische kali¹⁾. Een nieuwe oplossing van alcoholische kali, waarbij *absolute* alcohol voor de bereiding gebruikt was en elke onnoodige watertoevoeging vermeden, vertoonde dit euvel niet.

Bij het gebruik maken van petroleumaether met laag kookpunt ($40-60^{\circ}$ C) kon het produkt moeielijk in oplossing gebracht worden, zoodat zeer groote hoeveelheden oplosmiddel noodig waren. Bij een tweede serie proeven werd de koude verzeeping uitgevoerd met benzine van kookpunt $100-120^{\circ}$, waarin het vet gemakkelijker oploste.

De uitkomsten waren:

Koude verzeeping met petroleumaether van kookpunt $40-60^{\circ}$ C.

Na 24 uur	156.7
„ 48 „	161.2
„ 72 „	161.2

¹⁾ Merkwaardig genoeg vindt men deze finesse in de handboeken over vetanalyse niet vermeld.

Met petroleumaether van kookpunt 100—120° C.

Na 24 uur	160.7
„ 48 „	161.—

In beide gevallen werd dus een lagere uitkomst verkregen dan bij de warme alcoholische verzeeping. Daarom werd nagegaan of door verwarming van de benzineoplossing met alcoholische kali weer hogere verzeepingscijfers gevonden konden worden:

Warme verzeeping met benzine van kookpunt 40—60° C.

Na 1 uur	165.2
„ 2 „	165.4

Met benzine van kookpunt 100—110° C.

Na 1 uur	165.4
„ 2 „	165.3

Benzine als oplosmiddel kan dus ook bij de warme verzeeping worden toegepast en heeft dan nog het voordeel de analyseduur te verkorten; immers bij gebruik van alcoholische kali alleen duurde het twee uur, vóórdat het hoogste verzeepingscijfer werd bereikt, terwijl dit hier reeds na één uur was verkregen.

Hehnergetal. Dit getal geeft bij een mengsel als dit de totale hoeveelheid onoplosbare vetzuren + het onverzeepbare aan. Het vet werd eerst gedurende twee uur met alcoholische kali aan terugvloeiakoeler gekookt, de troebele oplossing na verdunning met water met verdund zwavelzuur ontleed, en daarna gedurende eenigen tijd op waterbad verwarmd, totdat de onderste laag helder was geworden. De bovendrijvende vetzuren bleven ondoorzichtig. Zij

werden op de gebruikelijke wijze verzameld en gewogen:

Hehnergetal: 88.38 en 88.94.

Reichert-Meisslgetal. Dit werd op de gebruikelijke wijze bepaald. De bij distillatie verkregen vetzuren hadden duidelijk naast de eigenaardige filtervuilreukte, ook die van de zuren, welke men bij overeenkomstige bepalingen in boter waar kan nemen, zoodat vermoedelijk boterzuur en dergelijke aanwezig zijn.

Gevonden werd. 7.1 en 6.8.

Acetylgetal. Dit werd bepaald in het mengsel van vetzuren en onverzeepbaar verkregen bij de bepaling van het Hehnergetal. Het acetylverzeepingsgetal bedroeg 72.3 en 74.—.

Glycerine. De glycerinebepaling werd uitgevoerd volgens de acetinemethode van BENEDIKT en CANTOR, waarbij de beide volgende uitkomsten verkregen werden:

Glycerinegehalte. . . . 7.14 en 7.31 0/0.

Foodgetal. Als joodgetal, bepaald volgens HÜBL., werd bij een duplo-bepaling gevonden: 59.8 en 60.2.

Aschgehalte. Dit bedroeg 2.03 0/0. Bij kwalitatief onderzoek van de asch bleek deze overwegend uit calciumphosphaat, naast kleinere hoeveelheden kiezelzuur te bestaan.

Onverzeepbaar. De bepaling van het onverzeepbare kan plaats hebben, door het vet te verzeepen, en daarna òf de *droge* zeep met een doelmatig extractiemiddel uit te trekken, òf door de *zeepoplossing* met petroleum-aether of een andere geschikte vloeistof uit te schudden.

Bij toepassing van het eerste principe werd als volgt te werk gegaan: 3 à 4 Gr. van de stof werden in een

klein, vooraf gedroogd en gewogen kolfje gebracht en daarin de verzeeping met alcoholische kali uitgevoerd. Na verzeeping werd de inhoud van het kolfje in een porceleinen schaal overgegoten, het kolfje eenige malen met warme 25 0/0ige alcohol nagewassen en ten slotte met water uitgekookt, om het zich nog aan den wand van het kolfje bevindende onverzeepbare volledig van zeep te bevrijden. Hetgeen dan nog aan den wand bevestigd blijft, kan als zuiver onverzeepbaar beschouwd worden en behoeft niet verwijderd te worden, daar ditzelfde kolfje later dienst doet bij de extractie van de droge zeep.

De zeepoplossing in de schaal werd vervolgens met eenige schepjes zand en wat natriumbicarbonaat, om de overmaat NaOH weg te nemen, gemengd en op een waterbad tot droog ingedampt. Vooral als de zand-zeepmassa droog begint te worden, moet goed geroerd worden, daar anders alles als één vaste klomp aan de schaal bakt. Daarna werd de fijnkorrelige inhoud van de schaal in een extractiehuls gebracht en deze in het vacuum \pm 24 uur boven zwavelzuur gedroogd. Vervolgens had extractie plaats met petroleumaether (kpt 40—60° C.), die vooraf boven chloorcalcium gedroogd was, in een Soxhletapparaat voor z.g. koude extractie. De apparaten voor warme extractie met losse binnenbuis zijn bij gebruik van petroleumaether niet geschikt, daar door het verschil in kookpunt van de verschillende fracties van dit extractiemiddel, de vloeistof in de binnenste buis heftig gaat koken en daardoor het regelmatig afhevelen belet wordt.

De binnenbuis van den koeler van het extractie-

apparaat werd afgesloten door een kurk, waarin zich een buisje met natronkalk bevond, zoodat ook tijdens de extractie geen wateraantrekking kon plaats hebben. Al deze voorzorgen om de extractie zoo watervrij mogelijk te doen plaats hebben, bleken noodig, daar de zeep zeer hygroscopisch was en spoedig „verschmierte”. Desondanks waren de resultaten verre van bevredigend. Het onverzeepbare, op bovenbeschreven wijze bepaald, schommelde tusschen 35 en 55 % en bevatte veel asch.

In de hoop betere resultaten te verkrijgen, werd dezelfde bewerking nogmaals herhaald, doch thans werd volgens DONATH de natriumzeep met behulp van calciumchloride overgevoerd in het onoplosbare calciumzout, dit afgefiltreerd, gedroogd, enz. Hierbij werden eveneens onvoldoende resultaten verkregen, ook bij gebruik van aceton en benzol als extractiemiddel.

Ten slotte trachtte ik goede resultaten te verkrijgen door gebruikmaking van een der uitschudmethoden, en wel werd daartoe de methode, aanbevolen door HEINRICH SCHICHT en KARL HALPERN ¹⁾ met een enkele wijziging toegepast.

± 5 Gr. der stof werden met 25 c.c. absoluten alcohol en 3 Gr. KOH, dat in zoo weinig mogelijk water was opgelost, een half uur aan terugvloeibuis gekookt. Na afkoeling werd het reactieproduct met 25 c.c. van een 10-procentige oplossing van zuiver KCl gemengd, hetgeen volgens de schrijvers een uitstekend middel is om emulsie te voorkomen. Dit

¹⁾ Chemiker Zeitung, No. 22, XXXI, 1907.

bleek evenwel slechts gedeeltelijk juist te zijn; de lastige emulsievorming heeft bij de volgende bewerking wel degelijk plaats, maar niet in die mate als zonder K Cl. Vervolgens moet volgens SCHICHT en HALPERN de zeep-oplossing vier maal met 200 c.c. petroleumaether, welke geen fractie boven 60° C. bezit, uitgeschud worden. Deze hoeveelheid bleek echter niet voldoende te zijn om al het onverzeepbare in oplossing te brengen; het uitschudden moest in het geheel tien maal plaats vinden. De gezamenlijke petroleumaether-uittreksels werden daarna met 50-procentigen alcohol gewasschen, totdat de vloeistof neutraal reageert, de alcoholische vloeïstoffen verzameld, tot een klein volume ingedampt, opnieuw met petroleumaether uitgeschud, en deze laatste bij de reeds verkregen petroleum-aether-extracties gevoegd.

Ten slotte werden de gezamenlijke uittreksels afgedistilleerd tot een klein volume, dit overgespoeld in een gewogen kolfje en volledig afgedampt. Het op deze wijze verkregen onverzeepbaar was bijna wit, en bevatte slechts geringe sporen asch.

Een duplo-bepaling gaf: 27.3 en 28.1 %.

Onderzoek op lecithine. Het lag voor de hand in het vet op lecithine te zoeken, daar SZYMANSKI¹⁾ dit lichaam in serehziek riet had aangetoond.

Daartoe moest het ruwwas eerst van aschbestanddeelen bevrijd worden, daar deze hoofdzakelijk uit phosphaten bestaan. Eenvoudige filtratie van het vet over filtreerpapier had niet het minste resultaat daar,

¹⁾ Berichte Versuchstation West Java. Heft VI, 1896, pag 20—21.

het aschgehalte na filtratie nog ± 2 0/0 bedroeg.

Daarna werd getracht het beoogde doel te bereiken door het produkt ettelijke malen uit te koken met methylalcohol (een goed oplosmiddel voor lecithine) en de aldus verkregen oplossing heet te filtreeren. Na afdamping van den methylalcohol bleek het vet slechts 0.24 0/0 asch te bevatten, welke asch slechts sporadisch phosphorzuurreactie vertoonde.

Een bepaalde hoeveelheid van het aldus verkregen vet werd met de vijfvoudige hoeveelheid van een mengsel van salpeter en watervrije soda gesmolten en het P Q_2 O_5 gehalte volgens de molybdeenmethode bepaald. 5 Gr. vet gaven 0.019 Gr. Mg_2 P_2 O_7 .

Door vermenigvuldiging met 7.27 werd hieruit het lecithinegehalte berekend; dit gaf 2.7 0/0 lecithine.

Onderzoek op stikstof. Daartoe werd in 5 Gr. vet een stikstofbepaling volgens KJELDAHL uitgevoerd. Een duplo-bepaling gaf 0.13 en 0.16 0/0 N.

Het voorkomen van stikstof is gedeeltelijk toe te schrijven aan de aanwezigheid van lecithine en bovendien aan die van andere lichamen, zooals chlorophyllen eiwitachtige stoffen.

Onderzoek op phytosterine. Hierop werd gereageerd met behulp van de gebruikelijke kleurreacties. De donkere kleur van het produkt maakte het moeilijk met zekerheid phytosterine aan te toonen. Zoo gaf de LIEBERMANN'sche reactie (een weinig oplossen in azijnzuuranhydrid en vervolgens druppelsgewijze sterk zwavelzuur toevoegen) eerst een rosarode verkleuring, welke spoedig in een mooi groene overging. Vermoedelijk was deze groene kleur te danken aan samen-

smelting van de geelbruine kleur van het vet met de blauwe kleur, die eigenlijk moest worden waargenomen.

De reactie met chloroform en zwavelzuur was duidelijker. Het chloroform nam een prachtige bloedroode kleur aan, het zwavelzuur toonde duidelijk groene fluorescentie. Een weinig der chloroformoplossing in een wit porceleinen schaal gebracht, werd achtereenvolgens blauw, groen en geel.

Daar overeenkomstige kleurreacties ook door hars veroorzaakt kunnen worden, moet het nader onderzoek uitmaken of dit laatstgenoemd bestanddeel ook aanwezig was.

§ 3. EENIGE OPMERKINGEN BETREFFENDE DE GEVONDEN CONSTANTEN.

De in de vorige paragraaf beschreven resultaten samenvoegend, verkrijgt men de volgende analyse:

Smelpunt	55° C.	
Stolpunt	51° C.	
Soortel. gew.	0.968	bij 100° C.
Zuurgetal.	38.65	
Verzeepingsgetal (koude verzeeping)	161.2	
„ (warme verzeeping)	167.9	
Estergetal	129.—	
Hehnergetal	88.66	
Reichert-Meissl getal	7.—	
Acetylgetal (van vetzuren + onverzeepbaar).	73.2	
Glycerine	7.2	0/0
Joodgetal	60.—	
Onverzeepbaar	27.7	0/0
Aschgehalte	2.03	0/0
Lecithine	2.7	0/0
Stikstof	0.15	0/0
Phytosterine	aanwezig	

De benaderde samenstelling van het vet-wasmengsel is dus:

Glycerine	7.—	0/0
Vrije en gebonden zuren	61.—	0/0
Onverzeepbaar.	28.—	0/0
Asch	2.—	0/0
Totaal.	98.—	0/0
Kleurstoffen, eiwitachtige lichamen, enz.	2.—	0/0
	100.—	0/0

In hoofdzaak bestaat dus het onderzochte produkt uit slechts ± 30 0/0 wasbestanddeelen en ± 70 0/0 vetten en andere lichamen.

De aandacht dient er op gevestigd te worden, dat het produkt, hetwelk hier onderzocht werd, verkregen was door zeer *onvolledige* extractie van *versch* filtervuil, waarin na de extractie nog een aanmerkelijke hoeveelheid in heete benzine oplosbare bestanddeelen waren teruggebleven. Daar de vetten het gemakkelijkst in benzine oplossen, bleef juist het was voor het grootste deel in het filtervuil terug. Het produkt, dat verkregen werd bij extractie van oud filtervuil, bevat in tegenstelling met het hier onderzochte slechts weinig vetten en hoofdzakelijk wasachtige lichamen (zie § 5 van dit hoofdstuk) ¹⁾

Bij beschouwing van het estergetal en glycerinegehalte blijkt, dat behalve glyceriden weinig of geen andere verzeepbare lichamen aanwezig kunnen zijn,

¹⁾ Bij extractie van hooi en stroo verkreeg J. KÖNIG (Berichte 1870 blz. 566) eveneens een mengsel van vetten en wassen. Dit mengsel werd met kokenden absoluten alcohol behandeld. Bij bekoeling scheidt zich het was in groote vlokken of schubben af. Uit den kouden alcohol wint hij de vetten.

indien n.l. de glycerine als triglycerid aanwezig is. Het estergetal bedraagt n.l. $168 - 39 = 129$. Berekent men uit het glycerinegehalte het estergetal, aannemend dat 1 mol. glycerine correspondeert met 3 mol. kaliumhydroxyd, dan vindt men een *berekend* estergetal van 131, hetgeen voldoende met het *gevonden* cijfer 129 overeenstemt.

Beschouwen wij het joodgetal en nemen wij aan, dat dit uitsluitend toe te schrijven is aan het eigenlijke vet (dus niet aan het onverzeepbare), dan wordt dit op vetzuren berekend $60 \times \frac{10}{6} = 100$. Daar het joodgetal van oliezuur 90.07 is, wijst onze uitkomst dus op de aanwezigheid van meer onverzadigde zuren.

Bij het REICHERT-MEISSEL getal valt op te merken, dat dit, berekend op het werkelijke *vet*, $7 \times \frac{10}{7} = 10$ wordt, een vrij hoog cijfer, vergeleken met de overeenkomstige getallen der meeste vetten.

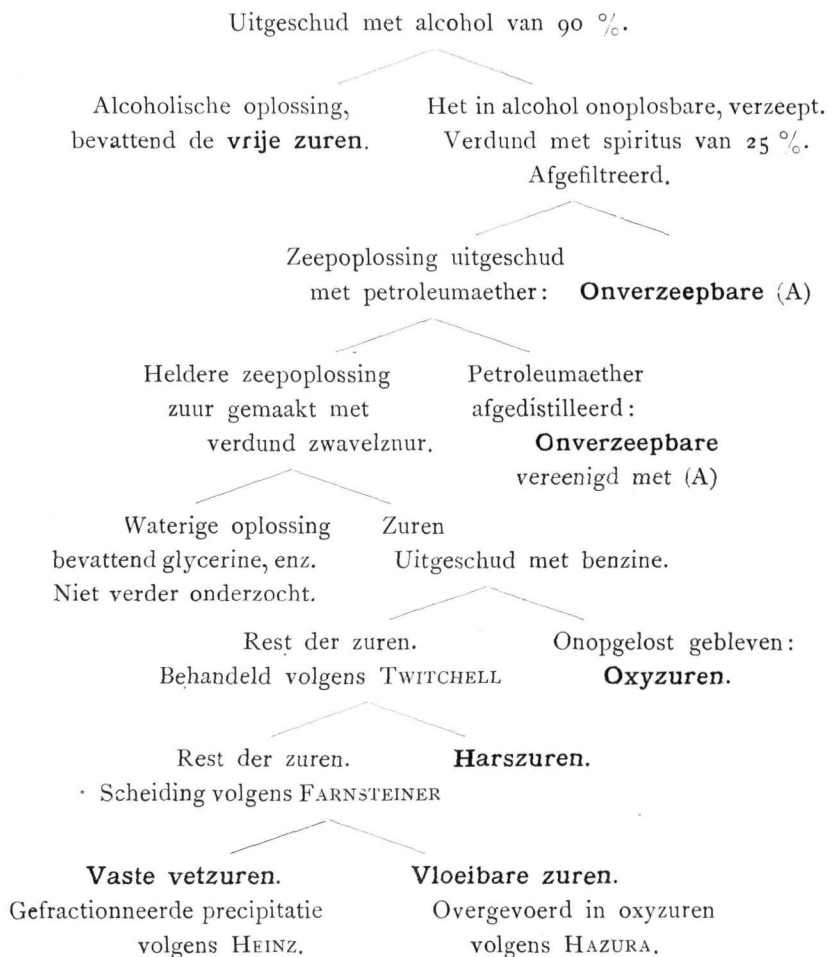
§ 4. SCHEIDING VAN HET VET-WASMENGSEL IN ZIJNE BESTANDDEELEN EN HET ONDERZOEK DAARVAN.

De weg, welke bij het verder onderzoek ingeslagen werd, was in hoofdzaak de volgende:

- a. Afzondering en onderzoek der vrije vetzuren.
- b. Verzeeping.
- c. Scheiding van het onverzeepbare en de zeep.
- d. Onderzoek van het onverzeepbare.
- e. Ontleding van de zeep en vooronderzoek der afgescheiden zuren.
- f. Scheiding der verkregen zuren.

Een overzicht der achtereenvolgens uitgevoerde scheidingen wordt in onderstaand schema gegeven.

SCHEMA VAN HET ONDERZOEK VAN EEN WEEKE FRACTIE „RIETWAS“:



a. Afzondering der vrije zuren. Hoewel, zooals uit het lage zuurgetal bleek, de hoeveelheid vrije zuren slechts

gering kon zijn, werd toch getracht deze te isoleeren.

Eerst werd beproefd, door gebruik te maken van de eigenschap der vrije zuren om reeds met natriumcarbonaat in verdunden alcohol oplosbare zeepen te vormen, een scheiding te bewerkstelligen.

Daartoe werd volgens het voorschrift van BARFOED, ± 40 Gr. van het produkt gesmolten en geschud met zooveel eener spiritueuze sodaoplossing (1 deel soda, opgelost in 3 deelen water en daarna gemengd met 2 deelen alcohol en 5 deelen water), dat de oplossing duidelijk phenolphtaleïne-alcalisch reageerde. Vervolgens werd eenigen tijd onder omschudden op het waterbad verwarmd.

Er vormde zich een homogeene massa van brijachtige consistentie, welke zich zelfs na langdurige rustige verwarming op het waterbad niet in twee lagen scheidde. Ook na verdunning met een overmaat alcohol van 20 % bleef de toestand onveranderd, zoodat deze methode hier onbruikbaar is.

Daarna werd getracht door gebruik te maken van de meestal gemakkelijke oplosbaarheid van vrije zuren in alcohol van 90 % het beoogde doel te bereiken. In een stopflesch werd een hoeveelheid ruwwas bij $\pm 40^\circ$ heftig geschud met alcohol van deze sterkte. Na een dag staan, kon de alcohol gemakkelijk afgegoten worden. Deze bewerking werd zoolang herhaald totdat de alcohol bijna neutraal reageerde. De verwijdering der laatste hoeveelheden zuur ging niet gemakkelijk, omdat de vetmassa zich had samengebald tot een grooten klomp, die zelfs bij heftig schudden niet meer uit elkaar viel.

De alcoholische uittreksels werden bij elkaar gevoegd, de alcohol afgedampt en het verkregen produkt gewogen. De opbrengst bedroeg $\pm 7\%$.

De aldus verkregen zuren vormden een taaie donkergekleurde massa, welke duidelijk de LIEBERMANN-STORCH'sche harsreactie vertoonde. Een weinig van het zuurmengsel, geschud met broomwater, ontkleurde dit onmiddellijk.

Het joodgetal was: 60.3.

De titrage met $\frac{N}{10}$ alcoholische kali gaf als equivalentgewicht: 399.

Het smeltpunt bedroeg 34° C.

b. Verzeeping. Het na de behandeling met spiritus van 90% teruggebleven vet werd thans verzeept, door het met een sterke alcoholische kalioplossing gedurende eenige uren in een koperen keteltje, met opstaanden koeler flink te koken.

De mogelijkheid bestond, dat bij deze bewerking toch nog moeielijk verzeepbare stoffen, welke in wassen soms voorkomen, onvolledig of niet verzeept werden. Om daaromtrent zekerheid te hebben, werd in een afzonderlijke proef het verzeepingscijfer nogmaals bepaald met natriumalcoholaat en hierbij 167 en 169.4 gevonden, waardoor thans nagenoeg de zekerheid verkregen was, dat door alcoholische kali alles verzeept werd, daar hiermee overeenkomstige cijfers verkregen waren (zie blz. 74).

c. Afzondering van het onverzeepbare. Het na de verzeeping verkregen produkt, dat een bijna homogene

geleiachtige massa vormde, moest thans van het onverzeepbare bevrijd worden. Dat dit geen gemakkelijke taak was, blijkt reeds uit de moeielijkheden ondervonden bij de bepaling van het onverzeepbare. Precipitatie der zeep als barium- of calciumzout, droging daarvan en daarop volgende extractie kon niet met succes worden toegepast, daar uit de voorproeven gebleken was, dat de zeep zelfs na volkomen droging toch min of meer in oplossing ging, zoowel in petroleumaether, chloroform als in benzol.

Uitschudden der alcoholische zeepoplossing met benzine was bij de quantiteit der in bewerking genomen stof niet doenlijk, vanwege de groote quantiteiten benzine, die men daarbij noodig zou hebben, afgezien nog van de lastige emulsievorming. Oplosmiddelen, die een beter oplossingsvermogen hebben voor het onverzeepbare, zooals zwavelkoolstof en tetrachloorkoolstof vertoonen het laatstgenoemde euvel zoo sterk, dat ze ook niet gebruikt konden worden.

Het gelukte mij eindelijk langs den volgenden weg een scheiding te bewerkstelligen: werd de verzeepde massa met een groote hoeveelheid alcohol van $\pm 25\%$ verdund, dan scheidde zich het onverzeepbare grotendeels als een vlokkig neerslag af. Er werd zorg gedragen, dat de temperatuur niet al te laag werd, zoodat de zeep opgelost bleef en de oplossing niet gelatineerde. Vervolgens werd gedecanteerd en afgefiltreerd, een bewerking, welke veel tijd in beslag nam, daar het filtreren zeer langzaam plaats had. Het op het filter terugblijvende, werd nogmaals in een kolf gebracht, met een overmaat 25% -igen alcohol

goed geschud, om de laatste hoeveelheden zeep te verwijderen en opnieuw gefiltreerd. Deze bewerking werd zoolang herhaald tot er geen zeep meer oploste. De filtraten werden vereenigd, ingedampt tot een matig volume en de zeepoplossing, die niet geheel helder was, in een scheidtrechter van één Liter inhoud warm uitgeschud met benzine van kookpunt 100—120° C om de nog opgeloste hoeveelheid onverzeepbaar te verwijderen. Ook deze bewerking werd zoolang herhaald, totdat geen onverzeepbaar meer werd opgelost, de benzineoplossingen vereenigd, afgedistilleerd, en het terugblijvende bij het reeds gewonnen onverzeepbare gevoegd.

d. Onderzoek van het onverzeepbare. Het op bovenstaande manier verkregen onverzeepbare bestond uit een vaste bruinzwarte harde massa, welke zich in een mortier tot poeder liet wrijven.

Het smeltpunt was: 69° C.

Een proefje op het waterbad in porceleinen schaal verhit met een mengsel van zwavelzuur en water (4 H₂SO₄, 1 H₂O) gaf spoedig volkomen zwartkleuring, zoodat hogere alcoholen aanwezig konden zijn.

Een deel van het onverzeepbare werd geacetyleerd. Daartoe werd ± 5 Gr. met het dubbele gewicht aan azijnzuuranhydride en watervrij natriumacetaat in een Erlenmeyer-kolfje met koelbuis gekookt. Bij deze bewerking vormde zich geen homogeeene massa, zoodat om zekerheid te hebben, dat het acetyleeren volledig plaats had, ± 6 uur verhit werd. Na afkoeling bestond de inhoud van het kolfje uit een duidelijk afgescheiden

bovenste laag en een daaronder zich bevindende massa, die tot een netwerk van naalden was gekristalliseerd. De inhoud werd na zachte verwarming uit het kolfje in een bekersglas overgebracht, daarin eenigen tijd op waterbad zachtjes verwarmd, totdat de beide lagen zich weder goed hadden afgescheiden en vervolgens na bekoeling het bovenste laagje verwijderd, en ter verwijdering van de aanhangende kristalletjes afgewassen. Na herhaald uitkoken, totdat de zure reactie van het waschwater geheel verdwenen was, werd het acetylgetal bepaald, waarbij 76.7 gevonden werd.

De kristal massa werd afgezogen, eveneens met water uitgekookt en het acetylgetal bepaald, waarbij het cijfer 82,8 verkregen werd.

De moederloog van de kristallen werd met veel water verdund, waarbij zich na koking een weinig van een harsachtige, taaie stof afscheidde, die niet verder onderzocht werd.

Op phytosterine werd met behulp der gebruikelijke kleurreacties gereageerd, waarbij een positief resultaat verkregen werd. Ten einde dit nader te bevestigen en zoo mogelijk eenig inzicht te verkrijgen in de hoeveelheid phytosterine werd de phytosterineacetaat-proef uitgevoerd.

Daartoe werd weer een hoeveelheid onverzeepbaar geacetyleerd met behulp van azijnzuuranhydride en watervrij natriumacetaat, en het reactieproduct na volkomen van zuur bevrijd te zijn, met alcohol uitgekookt. Het daarbij verkregen product werd vijf maal uit alcohol omgekristalliseerd, waarna het smeltpunt constant 69° C. was. Het verzeepingscijfer van dit

lichaam bedroeg 119.1. Het smeltpunt van den bij de verzeeping verkregen alcohol was 85—86° C.

Het lage smeltpunt van het acetaat sluit de aanwezigheid van groote hoeveelheden phytosterine uit.

Bij het nader onderzoek van het was (zie § 6 van dit hoofdstuk) is de ware natuur van dit acetaat duidelijk geworden.

e. Ontleding van de zeep en vooronderzoek der afgescheiden zuren. De na de verwijdering van het onverzeepbare verkregen heldere zeepoplossing kon in hoofdzaak bevatten de zouten van harszuren, verzadigde en onverzadigde zuren, oxyzuren, en in water oplosbare zuren.

De oplossing werd met verdund zwavelzuur juist zuur gemaakt, door verwarming op waterbad de volkomen afscheiding der onoplosbare zuren bevorderd, en vervolgens in scheidrechtter, de glycerinhoudende onderlaag verwijderd. De afgescheiden zuren, welke niet geheel vast waren, werd vervolgens zoolang met heet water gewasschen tot het waschwater bijna neutraal reageerde.

Van dit zuurmengsel werden volgende cijfers bepaald:

- | | |
|--------------------------------|--------|
| 1. Smeltpunt | 37—38° |
| 2. Gemiddeld mol. gew. | 298.— |
| 3. Joodgetal | 66.— |
| 4. Acetylgetal | 45.— |

De aanwezigheid van oxyzuren werd ook nog bevestigd door het feit dat een gedeelte der afgescheiden zuren onoplosbaar is in petroleumaether.

Op harszuren werd weer met behulp van de LIEBERMANN-STORCHSche reactie gereageerd. Daar de zeepoplossing met petroleumaether was uitgeschud en dus phytosterine niet aanwezig kon zijn, had deze reactie thans een meer definitief karakter. Nadat een weinig van de zuren onder zachte verwarming was opgelost in azijnzuuranhydrid, werd voorzichtig een druppel zwavelzuur van S. G. 1.53 toegevoegd, waarna direct een donkerviolette kleur optrad, die zeer spoedig verdween, en door bruin naar donkergroen ging. Harszuren waren dus aanwezig.

Ook werd het gehalte aan harszuren volgens de methode van TWITCHELL bepaald. Deze methode berust op de eigenschap van harszuren om niet in esters over te gaan, wanneer hunne alcoholische oplossing met droog zoutzuurgas wordt verzadigd.

In een voorproef werd om de bruikbaarheid der methode te toetsen, een kleine hoeveelheid van het mengsel van vetzuren, enz. in absoluten alcohol opgelost en hierdoor bij 0° C, zóólang een stroom droog zoutzuurgas geleid, totdat dit niet meer werd opgelost, hetgeen na ± 1 uur het geval was. Het mengsel werd daarna ± 1 uur aan zich zelf overgelaten om de esterificatie volkomen te doen zijn, waarbij zich een olieachtig laagje aan de oppervlakte afscheidde. Vervolgens werd met een groot volume water verdund en verwarmd, totdat de waterige oplossing helder was. Daarna werd alles in een scheidtrechter overgebracht, en met aether volkomen uitgeschud. De aetherische oplossing der esters en harszuren werd met water gewasschen totdat geen zure reactie in het wasch-

water meer was waar te nemen, vervolgens 50 c.M³ alcohol toegevoegd en met $\frac{N}{10}$ alcoholische Kali, en phenolphtaleïne als indicator getitreerd. Het bleek, dat een niet te verwaarloozen hoeveelheid vrije zuren aanwezig was, hetgeen dus de LIEBERMANN-STORCHSche reactie bevestigde.

Werd het bindingsgewicht der harszuren op 346 gesteld (een cijfer dat hier twijfelachtige waarde heeft), dan werd 7.54 % harszuren (op oorspronkelijk vet) berekend.

Een duplo-bepaling gaf 7.49 %.

f. Scheiding der verkregen zuren in:

- I. Oxyzuren.
- II. Harszuren.
- III. Verzadigde zuren.
- IV. Onverzadigde zuren.

Oxyzuren. Ter verwijdering van de oxyzuren werd het geheele zuurmengsel met een overmaat petroleum-aether geschud, waarbij zij onopgelost terugbleven. De aldus gewonnen oxyzuren vormden een bijna zwarte, min of meer taaie massa, welke bij verder onderzoek de volgende cijfers gaf:

Smeltpunt.	54° C.
Joodgetal	32.3
Neutralisatiecijfer	138.—
Acetylgetal	214.—

Harszuren. De in petroleumaether opgeloste zuren moesten thans van harszuren bevrijd worden. Hiertoe werd de petroleumaether afgedistilleerd, de terugblijvende zuren opgelost in absoluten alcohol en op de

door TWITCHELL aangegeven wijze de esterificatie uitgevoerd. Na afloop der bewerking werd het in alcohol opgeloste mengsel van esters en harszuren juist geneutraliseerd met alcoholische kali. De alcohol werd grootendeels afgedistilleerd, en het terugblijvende mengsel met water behandeld, waarbij de harszeep in oplossing ging. De zeepoplossing werd met aether uitgeschud om de laatste sporen opgeloste aethylesters te verwijderen, met zoutzuur zwak zuur gemaakt en de afgescheiden harszuren nader onderzocht, waarbij volgende cijfers gevonden werden:

Smeltpunt	32—33° C.
Joodgetal	64.4
Neutralisatiecijfer	93.—

Verzadigde en onverzadigde vetzuren. De na de verwijdering der harszuren teruggebleven aethylesters der verzadigde en onverzadigde zuren werden verzeept, daarna door zuurmaken de zeep ontleed en de afgescheiden vetzuren uitgewassen en verzameld.

Voor de scheiding van deze vetzuren in vaste en vloeibare, werd FARNSTEINER's 1) methode toegepast, welke berust op de gemakkelijke oplosbaarheid van de loodzouten der vloeibare vetzuren in benzol en de praktische onoplosbaarheid daarin van die der vaste vetzuren, bij temperaturen beneden 12° C.

De vetzuren werden in benzol opgelost en verwarmd met een hoeveelheid versch (gedroogd) loodhydroxyd, overeenkomende met 0.4 deel Pb (OH)₂ op 1 deel vetzuren. De heete oplossing werd met behulp van

1) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel, 1898, blz. 390.

een warmwatertrechter gefiltreerd en het op het filter terugblijvende eenige malen met heete benzol nage-wasschen. Bij afkoeling scheidde zich spoedig uit het filtraat een bijna kleurlooze, gekristalliseerde massa af. Deze werd afgefiltreerd en nog eenige malen uit benzol omgekristalliseerd. De kristal massa werd daarna in warm water gesuspendeerd, met zoutzuur ontleed en de afgescheiden vetzuren, na volledig uitgewasschen te zijn, verzameld en gedroogd. Zij vormden toen een lichtgeel gekleurd, vast koekje, waarvan het gewicht ± 2 Gr. bedroeg. Het smeltpunt was 54° C. Het joodgetal was nihil, zoodat boven verwachting de scheiding volledig had plaats gehad.

Eerst werd getracht door omkristallisatie uit weinig alcohol het mengsel van vetzuren te scheiden. Doch zelfs na ettelijke omkristallisaties bleef het smeltpunt constant op 54° C. Dit smeltpunt deed de mogelijke aanwezigheid van myristinezuur (smpt. 53.8° C.) vermoeden. De bepaling van het moleculairgewicht door titrage met $\frac{N}{10}$ NaOH gaf echter 274, dus een veel te hoog cijfer voor myristinezuur, waarvan het mol. gew. 228 bedraagt.

Het gevonden gem. mol. gew. 274 wijst eerder op stearinezuur, mol. gew. 284 vermengd met een ander zuur met minder C-atomen. Dat het smeltpunt bij omkristallisatie uit alcohol constant op 54° C. blijft, behoeft daarmee niet in tegenspraak te zijn, daar juist mengsels van vetzuren vaak zoogenaamde „eutektische” verbindingen vormen, die zich wat hun smeltpunt betreft als chemisch zuivere individuen gedragen.

Daarom werd nog getracht volgens de methode van HEINZ ¹⁾ gefractioneerde precipitatie der alcoholische vetzuuroplossing toe te passen, ten einde langs dien weg een aanwijzing te verkrijgen of de vaste vetzuren een mengsel vormden of uit één enkele stof bestonden.

De vaste vetzuren werden in een overmaat alcohol opgelost en vijf fracties met bariumacetaat neergeslagen. De fracties bleken werkelijk onderling verschil in smeltpunt te vertoonen.

Fractie	I	64° C.
"	II	62° C.
"	III	60° C.
"	IV	56° C.
"	V	55° C.

De hoeveelheid vaste vetzuren was te klein (in het geheel ± 2.5 Gr.) om de scheiding, zooals HEINZ die aangeeft, met succes te kunnen toepassen.

De uiteenlopende smeltpunten van de verschillende fracties van de vaste vetzuren bewijzen, dat deze uit een mengsel bestaan, terwijl het gemiddeld moleculairgewicht de aanwezigheid van palmitine- en stearinezuur met groote waarschijnlijkheid doet vermoeden.

De benzoloplossing, welke de loodzouten der vloeibare vetten bevatte, werd in een scheidtrechter met zoutzuur bedeed, het gevormde loodchloride met warm water uitgewasschen, de benzol in een koolzuurstroom afgedistilleerd en het vloeibare vetzuur verzameld.

In een klein deel hiervan werd het joodgetal bepaald en daarbij 108 gevonden.

¹⁾ HEINZ. Journal Prakt. Chemie. 66. 1.

Voor een verdere scheiding dezer onverzadigde zuren werd de methode van HAZURA en GRÜSZNER ¹⁾ toegepast, welke op een scheiding der oxydatieprodukten dezer zuren berust. Alle onverzadigde zuren addeeren bij oxydatie met kaliumpermanganaat in alkalische oplossing evenzooveel hydroxylgroepen als er onverzadigde valenties in het molecuul aanwezig zijn; de oxydatieprodukten zijn dus verzadigde gehydroxyleerde zuren met evenveel C-atomen als de oorspronkelijke onverzadigde zuren; zij zijn in tegenstelling met de laatsten gemakkelijk van elkaar te scheiden en het is op grond hunner eigenschappen niet moeilijk uit te maken of ze uit olie-, linol- of linoleenzuur ontstaan zijn.

De vloeibare vetzuren (\pm 14 Gr.) werden met \pm 15 Gr. eener oplossing van K O H (van S. G.: 1.27) geneutraliseerd, de aldus verkregen zeep in ongeveer één L. water opgelost en daarbij in een dunne straal een gelijk volumen van een 1 $\frac{1}{2}$ -procentige oplossing van kaliumpermanganaat onder aanhoudend roeren gevoegd. Nadat het mengsel tien minuten gestaan had, werd onder herhaald omschudden zoolang een oplossing van versch bereid zwaveligzuur gevoegd, totdat het afgescheiden mangaansuperoxydhydraat geheel was opgelost en de oplossing zwak zuur reageerde. Na deze bewerking had zich een kleurloos, vlokkig neerslag afgescheiden, dat werd afgefiltreerd.

Het neerslag, dat dihydroöxystearinezuur en sativinezuur kan bevatten, werd in den exsiccator boven

1) Monatshefte f. chemie 1887. Blz. 147, 156, 250.
 " " " 1888. " 180, 190, 469, 478, 944, 947.
 " " " 1889. " 190.

zwavelzuur in het vacuum gedroogd. Om mogelijk niet geoxydeerde vloeibare zuren te verwijderen, werd het na droging met weinig aether gewasschen. Daarna werd het met ongeveer één L. aether bij gewone temperatuur uitgetrokken en de aetherische oplossing tot 100 cc. afgedampt. Bij afkoeling scheidten zich uit deze oplossing reeds na korten tijd rijkelijk witte kristallen af. Deze werden verzameld, en eenige malen uit zoo weinig mogelijk alcohol omgekristalliseerd.

Het smeltpunt bleef op 136.5° C. constant.

Het acetylverzeepingsgetal bedroeg 280.

Onder den microscoop gebracht, bleek het lichaam uit ruitvormige plaatjes te bestaan.

De elementairanalyse gaf:

	Proef I.	Proef II.	Gemiddeld.
Koolstof . .	68.31 0/0	68.33 0/0	68.32 0/0
Waterstof. .	11.43 0/0	11.40 0/0	11.41 0/0
Zuurstof . .	20.26 0/0	20.27 0/0	20.27 0/0
	<hr/> 100.00 0/0	<hr/> 100.00 0/0	<hr/> 100.00 0/0

Berekend voor dioxystearinezuur, $C_{18}H_{34}(OH)_2O_2$:

Koolstof	68.36 0/0
Waterstof	11.39 0/0
Zuurstof	20.25 0/0
	<hr/> 100.00 0/0

Het onderzochte zuur was dus dioxystearinezuur, ontstaan uit *oliezuur*.

Het in den aether niet opgeloste deel van het neerslag werd herhaaldelijk met heet water uitgekookt, de waterige uittreksels verzameld en tot een kleiner volume ingedampt. Bij afkoeling ontstond eene kleine

hoeveelheid witte kristal massa, welke verzameld werd. Het smeltpunt van deze kristallen was 168°C . Nadat eenige malen uit heet water was omgekristalliseerd, bleef het smeltpunt van het lichaam bij 173.5°C . constant. Onder den microscoop gebracht, bleek het uit naaldjes te bestaan. Het bariumzout van dit zuur was onoplosbaar in heet water (onderscheid van isolinusinezuur).

Daar slechts enkele centigrammen van deze stof beschikbaar waren, werd geen acetylgetal bepaald, doch de elementairanalyse uitgevoerd, waarbij volgende uitkomsten verkregen werden:

	Proef I.	Proef II.	Gemiddeld.
Koolstof . .	61.80 0/0	61.96 0/0	61.88 0/0
Waterstof. .	10.42 0/0	10.52 0/0	10.47 0/0
Zuurstof . .	27.78 0/0	27.52 0/0	27.65 0/0
	<hr/> 100.00 0/0	<hr/> 100.00 0/0	<hr/> 100.00 0/0

Berekend voor sativinezuur $\text{C}_{18}\text{H}_{32}(\text{O H})_4\text{O}_2$:

Koolstof	62.07 0/0
Waterstof	10.34 0/0
Zuurstof	29.59 0/0
	<hr/> 100.00 0/0

Het lichaam was dus sativinezuur (tetra-oxystearinezuur) afkomstig uit *linolzuur*.

De zure oplossing, verkregen bij de filtratie van het dioxystearinezuur en sativinezuur, werd met kaliloog geneutraliseerd, tot ongeveer 150 cc. ingedampt, en met zwavelzuur zwak zuur gemaakt. Het neerslag, dat daarbij ontstond, werd afgefiltreerd, aan de lucht gedroogd en met aether behandeld om eventuele

sekundaire oxydatieprodukten te verwijderen. Het onopgelost blijvende, werd met absoluten alcohol uitgekookt; daarin bleek evenwel zoo goed als niets op te lossen, waaruit tot de afwezigheid van linoleen- en isolinoleenzuur moest besloten worden.

Ten einde dit laatste te bevestigen, werd de hexabromidproef volgens HEHNER en MITCHELL uitgevoerd: \pm 1 Gr. van het oorspronkelijke mengsel van zuren werd in ongeveer 40 cc. aether opgelost en eenige cc. ijs-azijn toegevoegd. Onder afkoeling op 5° c. werd druppelsgewijze bromium toegevoegd, totdat de bruine kleur niet meer verdween. Het mengsel werd daarna meerdere uren staan gelaten, doch daarbij ontstond geen neerslag, zoodat de afwezigheid van linoleen- of isolinoleenzuur bevestigd werd.

§ 5. ONDERZOEK VAN RUWWAS VERKREGEN UIT OUD FILTERVUIL.

Ik bepaalde mij er toe om van enkele fracties van het uit oud filtervuil verkregen ruwwas de voornaamste constanten te bepalen. De daarbij verkregen cijfers schommelden voor het meerendeel tusschen vrij wijde grenzen. Zij waren:

Smeltpunt.	55—79° C.
Soortelijk gew. (bij 100° C.)	0.984
Zuurgetal.	8.4—12.—
Verzeepingsgetal	45.5—57.—
Joodgetal	13.4—16.2
Acetylgetal	55.4—60.—
Smeltpunt geacetylerde was.	79°—81°
Onverzeepbaar	55—80.— %
Asch	0.6—1.7 %
Phytosterine	aanwezig.

§ 6. ONDERZOEK VAN WAS, VERKREGEN DOOR EXTRACTIE
VAN RIETSCHRAAPSEL.

De hoeveelheid was, verkregen door extractie van rietschraapsel bedroeg slechts ± 10 Gr. Het was een mooi glanzend, lichtgeel gekleurd produkt, dat in fysische eigenschappen overeenkwam met het rietwas door AVEQUIN beschreven (zie pag. 17). In verband met de geringe hoeveelheid materiaal werden slechts enkele constanten bepaald, n.l.:

Smeltpunt	76—77° C.
Zuurgetal	1.—
Verzeepingsgetal	34.—
Acetylgetal	74.6
Smeltpunt v/h geacetyleerde produkt	74°

De phytosterine-kleurreacties hadden een negatief resultaat.

De rest van het materiaal werd voor een nader wetenschappelijk onderzoek gebezigd.

Uit hetgeen betreffende de chemische samenstelling van rietwas is gepubliceerd, blijkt, dat de formule $C_{24} H_{50} O$, die men algemeen daarvoor opgegeven vindt, niet méér aangeeft dan de gewichtsverhouding der daarin voorkomende elementen. De bestaande meening, dat het rietwas uitsluitend een hooger alcohol van deze samenstelling zou zijn, is tot nu toe door niets bewezen. De formule toch is afgeleid uit de elementair-analyse zonder meer en men mag op grond daarvan zelfs de empirische formule $C_{24} H_{50} O$ niet met zekerheid aannemen, daar bij lichamen met zooveel C-atomen, de procentische verhouding der elementen

slechts weinig verandert, bij toe of afname van enkele C-atomen. — De uitkomsten van de door LEWY in triplo uitgevoerde analyse wijken eenigszins af van die van DUMAS, zooals uit onderstaande cijfers blijkt:

Analyse van DUMAS:

C	81.4	81.2	81.—
H	14.2	14.2	14.—
O	4.4	4.6	5.—

Analyse van LEWY:

C	81.83	81.57	81.74
H	13.63	13.70	13.64
O	4.99	4.73	4.62

PRINSEN GEERLIGS vond:

C	81.5
H	14.—
O	4.5

De berekende waarden zijn voor

C ₂₄ H ₅₀ O:	voor C ₂₆ H ₅₄ O:		
C	81.36	C	81.66
H	14.12	H	14.14
O	4.52	O	4.20
	<u>100.00</u>		<u>100.00</u>

Overweegt men, dat de door LEWY uitgevoerde analyse verricht is met rietwas, dat door DUMAS daartoe extra gezuiverd was, (hoe, staat niet vermeld), en bovendien, dat LEWY deze analyse later dan DUMAS met verbeterde hulpmiddelen heeft uitgevoerd, dan verdienen de door LEWY gegeven cijfers het meeste vertrouwen. Opvallend is het hoogere koolstofgehalte,

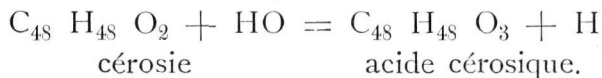
dat LEWY in het gezuiverde rietwas heeft gevonden, hetgeen eerder wijst op een lichaam met meer dan 24 C-atomen.

Ook andere proefnemingen, welke met rietwas verricht zijn, pleiten niet voor het bestaan van eenen alcohol: $C_{24} H_{50} O$. Volgens PRINSEN GEERLIGS wordt er bij het samensmelten van het was met kaliumhydroxyd slechts sporadisch waterstof ontwikkeld. Naar zijne meening zou de alcohol daarbij water afsplitsen volgens de formule:



en daarbij een koolwaterstof ontstaan, die bij 92° smelt en bij 225° kookt. Deze veronderstelling is echter niet door voldoende gronden gemotiveerd en ook voor een alifatischen hooger alcohol onwaarschijnlijk.

In tegenspraak hiermee zijn bovendien de bevindingen van LEWY, die „cerosie” bij $250^{\circ} C$ met kalikalk verhitte en daarbij een zuur verkreeg, dat hij „acide cérosique” noemde. De werking, die volgens hem plaats had, werd voorgesteld door de vergelijking (oude schrijfwijze):



Uit de verhandeling van LEWY is echter niet te zien of de „cérosie”, die hij als uitgangspunt voor deze proef gebruikte, werkelijk rietwas afkomstig van suikerriet was, of dat hij daarvoor een stof gebruikte, die hij uit „cire des Andaquis” had geïsoleerd en op grond van smeltpunt en elementairanalyse identiek met cerosine had verklaard.

De cijfers bij elementairanalyse van cérosie uit „cire des Andaquis” verkregen, waren:

C . . .	81.48	81.95	81.54
H . . .	13.79	13.72	13.68
O . . .	4.73	4.63	4.78
	<u>100.—</u>	<u>100.—</u>	<u>100.—</u>

dus volkomen beantwoordend aan die van zuivere rietwas.

Het acide cérosique, gaf bij elementairanalyse:

C . . .	80.11	80.15	80.06
H . . .	13.36	13.44	—
O . . .	6.54	6.41	—
	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>	

Uit deze cijfers becijferde LEWY met behulp van de toen gebruikelijke verbindingsgewichten de formule $C_{48} H_{48} O_3$. Berekent men uit deze cijfers met de thans gebruikelijke atoomgewichten de empirische formule van dit zuur, dan vindt men $C_{33} H_{66} O_2$. De berekende samenstelling van dit zuur is:

C	80.16
H	13.36
O	<u>6.48</u>
	100.00

Het ontstaan van dit zuur zou dus wijzen op de oorspronkelijke aanwezigheid van een primairen alifatischen alcohol $C_{33} H_{68} O$ in rietwas.

Ik stelde mij thans voor door een nader onderzoek uit te maken in hoever het mogelijk is uit rietwas door samensmelten met natronkalk een zuur te maken, zooals LEWY meent te hebben aangetoond of, het te splitsen in een koolwaterstof en water, zooals PRINSEN GEERLIGS aanneemt.

Het rietwas, dat mij als materiaal voor dit onderzoek moest dienen, bevatte nog onzuiverheden, zooals bleek uit het smeltpunt en het verzeepingscijfer. Door het in een mortier tot poeder te wrijven en met kouden alcohol uit te trekken, totdat daarin niets meer oploste, werd het gezuiverd. Nadat deze bewerking driemaal herhaald was, bleek in kouden alcohol zoo goed als niets meer op te lossen. Het smeltpunt van het onopgeloste was bleek 81.5° C. te zijn, en kwam dus overeen met het smeltpunt van het was, dat door genoemde onderzoekers bestudeerd werd.

Op dit produkt moest de inwerking van natronkalk worden nagegaan. Daartoe werd een toestel vervaardigd volgens HELL ¹⁾, met behulp waarvan het mengsel van was en natronkalk in een luchtbad op 300° verhit werd, en de ontwijkende gassen werden opgevangen en gemeten.

Ten einde de betrouwbaarheid van het toestel te controleeren, werden eerst eenige voorproeven met bijenwas genomen, en toen deze uitkomsten hadden gegeven, die voldoende met de resultaten door HELL verkregen, overeenstemden, de proeven met het rietwas uitgevoerd.

1 Gram werd in een mortiertje tot poeder gewreven en gemengd met de vijfvoudige hoeveelheid eveneens fijnpoederige en gedroogde natronkalk en dit mengsel in het toestel verhit. Bij 275° C. begon de gasontwikkeling; de temperatuur werd langzaam tot 300° C. opgevoerd en gedurende het verdere verloop van de

¹⁾ Liebigs Annalen. 223. Blz. 269.
Moniteur. Scient. 1890. „ 1127.

proef daarop gehouden. Reeds na ruim een half uur hield de gasontwikkeling op; toch werd zekerheidshalve de temperatuur nog gedurende $1\frac{1}{2}$ uur op 300° C. gehouden, zoodat de gansche duur der verhitting twee uur bedroeg.

Na afkoeling bleek het volumen van het ontwikkelde gas 40.1 cc. te bedragen; bij onderzoek bleek dit uit waterstof te bestaan.

De proef werd herhaald met 3 Gr. rietwas, waarbij 119.7 cc. aan waterstof konden worden opgevangen.

De veronderstelling, dat het rietwas uitsluitend uit den primairen hooger alcohol $C_{24}H_{49}OH$ zou bestaan is, op grond van bovenstaande cijfers niet houdbaar; de hoeveelheid ontwikkelde waterstof zou dan belangrijk grooter moeten zijn, daar volgens de formule:

$$C_{23}H_{47}CH_2OH + NaOH = C_{23}H_{47}COOH + 2H_2$$

uit 1 Gr. rietwas, 124 cc. waterstof gevormd moesten worden.

Evenmin wordt door onze proefnemingen de meening van PRINSEN GEERLIGS, als zou de alcohol zich splitsen in een koolwaterstof en in water, bevestigd. De hoeveelheid ontwikkelde waterstof is te groot om zonder meer over het hoofd te worden gezien ¹⁾.

Het is veel waarschijnlijker, dat rietwas uit een mengsel bestaat waarvan één der samenstellende bestanddeelen een hooger alcohol is; en dit niet alleen op grond van de waterstofontwikkeling bij het verhitten met natronkalk, maar ook, omdat de meeste

¹⁾ Wordt rietwas in een open kroesje met KOH verhit, dan is de waterstofontwikkeling zeer moeilijk te constateeren.

plantaardige wassen mengsels zijn, waarin hoogere alcoholen een rol spelen.

Om dit uit te maken moest het bij de verhitting verkregen mengsel van was en natronkalk nader onderzocht worden. Daartoe werd dit mengsel in een Soxhletapparaat met petroleumaether volkomen geëxtraheerd en het daarbij verkregen produkt eenige malen uit benzine omgekristalliseerd.

Het smeltpunt van het aldus verkregen lichaam was 78.5° C.

Bij elementairanalyse werd gevonden :

	Proef I.	Proef II.	Gemiddeld.
Waterstof . .	14.04 0/0	13.95 0/0	14.00 0/0
Koolstof . .	82.54 0/0	82.69 0/0	82.61 0/0
Zuurstof . .	3.42 0/0	3.36 0/0	3.39 0/0
	<hr/> 100.00 0/0	<hr/> 100.00 0/0	<hr/> 100.00 0/0

We hebben hier dus te maken met een *zuurstofhoudend* produkt, waarvan de samenstelling wordt weergegeven door de formule $C_{33} H_{68} O$, welke overeenkomst met

Waterstof	14.17 0/0
Koolstof	82.50 0/0
Zuurstof	3.33 0/0
	<hr/> 100.00 0/0

Van de vorming van een koolwaterstof was dus geen sprake.

Omtrent het karakter van dit lichaam laat zich thans bezwaarlijk een definitief oordeel uitspreken. Wel kan met zekerheid gezegd worden, dat het geen *primairen* hooger alcohol kan zijn, daar het bij ver-

hitting met natronkalk geen waterstof afsplitst. Evenmin kan het lichaam een ester of een zuur zijn. Ik stel mij voor dit lichaam later aan een nader onderzoek te onderwerpen.

Het bij de extractie onopgelost gebleven deel van het mengsel van was en natronkalk werd met zoutzuur gekookt om het zuur af te scheiden. Bij deze bewerking kwam op het zoutzuur een ongesmolten sponsachtige massa te drijven, die na volledige uitwassching nog sterk aschhoudend bleek te zijn. Door hernieuwde toevoeging van zoutzuur gelukte het niet deze stof te ontleden; eerst na toevoeging van verdund zwavelzuur verdween de sponsachtige massa en ging over in een gesmolten laagje. Dit laatste werd met heet water volkomen uitgewasschen, gedroogd en in warme benzine opgenomen, waarmede het een heldere oplossing vormde. Bij afkoeling scheidde zich de stof kristallijn af. De kristallen werden verzameld, doch bleken bij onderzoek toch nog altijd aschhoudend te zijn. Ze werden opnieuw opgelost in benzine en de heldere oplossing warm met sterk zoutzuur geschud. De daarbij optredende emulsie verdween spoedig bij rustige verwarming op het waterbad. De benzine werd met behulp van een scheidtrechter afgezonderd en zoolang met warm water uitgewasschen, totdat het waschwater geen zure reactie meer vertoonde. Daarna werd de benzine afgedampt; het aldus verkregen produkt was aschvrij. Het werd nog eenige malen uit benzine omgekristalliseerd en had toen een smeltpunt van 85—87° C.

Deze stof was zoo goed als onoplosbaar in kouden

aether, alcohol en benzine, moeielijk oplosbaar in warmen aether en goed oplosbaar in kokenden alcohol; het gemakkelijkst loste het lichaam in warme benzine op.

Bij koken met alcoholische kali vormde zich een zeep, die in warm water vrij goed, doch in koud water zeer weinig oplosbaar was; de waterige oplossing gelatineerde bij afkoeling spoedig, zelfs bij aanwezigheid van geringe hoeveelheden zeep.

Het zuur gaf bij elementairanalyse volgende uitkomsten:

	Proef I.	Proef II.	Gemiddeld.
Waterstof . .	13.26 0/0	13.32 0/0	13.29 0/0
Koolstof . .	79.46 0/0	79.73 0/0	79.60 0/0
Zuurstof . .	7.28 0/0	6.95 0/0	7.11 0/0
	<u>100.00 0/0</u>	<u>100.00 0/0</u>	<u>100.00 0/0</u>

Bovenstaande cijfers beantwoorden aan een zuur $C_{30}H_{60}O_2$; de berekende samenstelling voor dit zuur is:

Waterstof	13.27 ⁵ 0/0
Koolstof	79.64 ⁵ 0/0
Zuurstof	<u>7.08 0/0</u>
	100.00 0/0

Op grond van het bovenstaande moet dus tot de oorspronkelijke aanwezigheid van een primairen alifatischen alcohol $C_{30}H_{62}O$ in rietwas besloten worden. Dit wordt bovendien bevestigd door hetgeen vroeger bij het onderzoek van het onverzeepbare gevonden werd. Het daarbij verkregen acetaat (zie pag. 89) had een verzeepingscijfer van 119.1. Berekent men het verzeepingscijfer van den ester; $C_2H_3O_2C_{30}H_{61}$, dan vindt men 116.7, hetgeen voldoende met het gevonden cijfer over-

eenstemt. Vergelijkt men het vroeger gevonden smeltpunt van den alcohol (85.5° C.) en dat van het acetaat (69° C.) met de smeltpunten van myricylalcohol ($85-88^{\circ}$ C.) en myricylacetaat (70° C.) en bedenkt men bovendien dat myricylalcohol een der meest verspreide wasalcoholen is, *dan mag ongetwijfeld tot de aanwezigheid van myricylalcohol besloten worden.*

Berekent men op grond van de waterstofontwikkeling, die het rietwas bij samensmelten met natronkalk geeft, het gehalte aan myricylalcohol, dan vindt men $\pm 45\%$ van deze stof in rietwas. De hoeveelheid van het andere zuurstofhoudende lichaam $C_{33} H_{68} O$, kan in verband met de hoeveelheid extractieprodukt op $\pm 35\%$ geschat worden. Waarschijnlijk zijn de ontbrekende 20% tijdens de analyse verloren gegaan.

Tevens zij hier gewezen op een karakterestieke eigenschap van rietwas, welke een gevolg is van de aanwezigheid van hoogere alcoholen. Laat men n. l. gesmolten rietwas langzaam afkoelen, dan verkrijgt men nooit een wasplaatje met een glad bovenvlak, maar integendeel een lichaam, waarvan de oppervlakte gerimpeld is en eigenaardige gegolfde en cirkelvormige lijnen vertoont, zooals in plaat V is weergegeven. STÜRCKE ¹⁾ heeft een overeenkomstig verschijnsel geconstateerd bij myricylalcohol uit Carnaubawas geïsoleerd, en noemt deze eigenschap kenmerkend voor hoogere alcoholen.

Ook zij hier nog vermeld het resultaat van eenige

¹⁾ Liebigs Annalen, Bd. 223, blz. 283.

onderzoekingen, in verband met het voorgaande verricht. Het onverzeepbare, verkregen volgens de op blz. 89 vermelde methode, gaf bij verhitting met natronkalk volgens HELL bij twee bepalingen respectievelijk 40.1 en 38.4 cc. waterstof per Gr. stof. Eveneens gaf het onverzeepbare, uit een hardere fractie ruwwas bereid, overeenkomstige cijfers, nl. 40.3 en 41.2 cc. waterstof per Gr. stof.

In de hoop den alcohol te isoleeren, werd een hoeveelheid harde ruwwas geraffineerd volgens de filtratiemethode (zie Hoofdstuk VI), en het geraffineerde produkt uit benzine omgekristalliseerd. Het smeltpunt, dat oorspronkelijk 72° C. was, steeg na ongeveer twintigvoudige omkristallisatie tot 88° C., om daarna op die temperatuur constant te blijven.

Deze stof bleek zoo goed als onoplosbaar te zijn in heeten alcohol. Mijn aanvankelijk vermoeden, dat het een koolwaterstof zou zijn, werd bij elementairanalyse onjuist bevonden. Wel was vergeleken met de oorspronkelijke samenstelling van rietwas, *het koolstofgehalte gestegen en het zuurstofgehalte afgenomen*, zooals uit onderstaande cijfers blijkt:

	Oorspronkelijk rietwas.	Stof met smeltpunt 88° C.	
		Proef I.	Proef II.
Waterstof	13.64	13.61	13.84
Koolstof	81.74	82.83	83.12
Zuurstof	4.62	3.56	3.04
	<hr/> 100.00	<hr/> 100.00	<hr/> 100.00

Dat ondanks de herhaalde omkristallisatie, de alcohol niet geheel verwijderd was, bleek daaruit, dat

bij een proef volgens HELL I Gr. der stof 17.3 cc. waterstof gaf.

Uit bovenstaande gegevens volgt, dat het produkt verkregen door extractie van filtervuil met benzine, behalve de reeds genoemde lichamen $C_{30} H_{62} O$ en $C_{33} H_{68} O$, ook nog één of meer lichamen bevat met een hooger smeltpunt en een lager zuurstofgehalte. Ook hiervan hoop ik later een nader onderzoek te verrichten.

HOOFDSTUK VI

De zuivering van het ruwprodukt.

§ I. SCHEMA DER ONTKLEURINGSMETHODEN.

Zoals wij in het voorgaande hoofdstuk gezien hebben, verkrijgt men bij de extractie van oud filtervuil een geheel ander produkt dan bij de verwerking van het verse materiaal. Het onderzoek van beide produkten leerde, dat zij in hoofdzaak quantitatief in samenstelling verschillen, doordat uit oud filtervuil een groot deel der vetten verdwenen zijn, terwijl de onverzeepbare stoffen onveranderd zijn gebleven. Het uit oud filtervuil verkregen was bestaat voornamelijk uit het eigenlijke rietwas (oorspronkelijk op den epidermis van het riet aanwezig), naast kleinere of grootere hoeveelheden vetten en harsachtige stoffen.

Voor de handelswaarde van het produkt is een der eerste eischen, het zijn donkere groenbruine kleur te ontnemen. De proefnemingen hiertoe verricht, werden hoofdzakelijk uitgevoerd met was verkregen uit oud filtervuil, niet alleen, omdat dit overwegend uit het waardevolle was bestaat, maar bovendien, omdat daarvan een voldoende hoeveelheid beschikbaar was om de vaak veel materiaal vereischende proeven uit te voeren.

Naast de verwijdering van de kleurstof moest bij de raffinage ook getracht worden de onaangename geur aan het was te ontnemen.

Verder moest bij de proeven rekening gehouden worden met het tweeslachtig karakter van het vetwasmengsel en de mogelijkheid worden nagegaan de beide fracties rationeel van elkaar te scheiden, daar dit de handelswaarde slechts ten goede kan komen.

Ik heb bij den gang van dit onderzoek getracht systematisch de verschillende zuiveringsmethoden, in de vet- en wasindustrie in gebruik, toe te passen. Daartoe werd het volgende schema ontworpen en dit zooveel mogelijk gevolgd.

Schema der verschillende methoden ter verwijdering van kleurstoffen uit vetten en wassen:

- A. De kleurstof wordt vernietigd:
 - a. langs physischen weg:
 - 1. door warmte,
 - 2. door licht,
 - 3. door electriciteit;
 - b. langs chemischen weg, en wel door inwerking van chemicaliën op:
 - 1. het ongesmolten was,
 - 2. het gesmolten was,
 - 3. het opgeloste was;
- B. De kleurstof wordt onveranderd verwijderd:
 - 1. door omkristallisatie van het was,
 - 2. door distillatie van het was,
 - 3. door mechanisch werkende ontkleuringsmiddelen.

In wetenschappelijken zin mag dit schema niet

volmaakt genoemd worden, daar bij de vernietiging langs physischen weg ook chemische krachten eene belangrijke rol spelen, en omgekeerd bij de ondergroep A genoemde chemische methoden physische invloeden werkzaam zijn. Meer dan een praktische indeeling is dan ook met dit schema niet bedoeld. Als zoodanig heeft het vooral waarde, omdat bij de methoden waarbij de kleurstof vernietigd wordt, in den regel het was ook eenigszins wordt aangetast en doorgaans de ontledingsprodukten van de kleurstof geheel of gedeeltelijk in het was blijven, terwijl deze bezwaren bij de verwijdering van de kleurstof als zoodanig worden vermeden, hetgeen dan het eindprodukt ten goede komt.

§ 2. VERNIETIGING DER KLEURSTOF LANGS PHYSISCHEN WEG.

1. *Verhitting van het vet.* De zuivering berust hier op de gemakkelijke ontleedbaarheid van de kleurstof vergeleken met die van het vet of was. Een voorbeeld eener dergelijke ontkleuring vindt men in de vetindustrie in gebruik voor palmolie, die volgens het procédé van POHL, door snelle verhitting op 240° ontkleurd kan worden.

In een bekersglas werd \pm 50 gram van het ruwas in een waterbad gesmolten en daarna op een gaasje voorzichtig verhit. Bij 100° C. begon een heftig schuimen, terwijl waterdampen werden uitgestoten.

Door gedurende \pm 1 uur uiterst voorzichtig te verwarmen en krachtig te roeren, kon eindelijk de temperatuur boven 100° worden opgevoerd. Onder

voortdurend roeren werd de temperatuur verhoogd, tot dat 180° C. was bereikt. De massa kleurde zich donker, er begon verkoling en ontleding op te treden, terwijl onaangenaam riekende, prikkelende dampen werden uitgestoten. De verhitting werd toen niet verder voortgezet. In de hoop dat verkoolde deelen zich uit het produkt zouden afscheiden, werd het bekersglas eenige uren in een kokend waterbad gezet en af en toe goed door geroerd, het gewenschte resultaat werd echter niet verkregen.

Overeenkomstige proeven werden bij temperaturen varieerend van $110-180^{\circ}$ C. herhaald, doch een ontcleuring kon in geen enkel geval geconstateerd worden.

Inwerking van licht. Hierop berust de z.g. natuurbleek, in de vetindustrie bijna uitsluitend bij bijenwas in gebruik. De methode is met vrij groote zekerheid als een oxydatieproces te beschouwen, daar onder invloed van het zonnelicht de luchtzuurstof in tegenwoordigheid van waterdamp geozoniseerd wordt; ook is het niet uitgesloten, dat daarbij waterdamp in waterstof-superoxyd overgaat.

De lange duur van het natuurbleekproces is een belangrijk nadeel dezer methode en een der voornaamste oorzaken, dat zij gedeeltelijk het veld heeft moeten ruimen voor de nieuwere chemische bleekprocessen. Door toevoeging van sommige stoffen, zooals b.v. terpentijnolie, kan de duur van het proces aanmerkelijk verkort worden. In een uitvoerige studie over de natuurbleek bij bijenwas noemt RAMBOE ¹⁾ als

¹⁾ Chemiker Zeitung, 1896 blz. 1004.

factoren, die invloed op den bleektijd hebben, de vijf volgende:

1. Het watergehalte van het was.
2. De vochtigheidstoestand van de lucht.
3. De grootte van de oppervlakte van het was.
4. De temperatuur.
5. De aard en sterkte van het licht.

Zoowel te droge als te vochtige lucht werken nadeelig op den bleektijd.

De oppervlakte van het was moet zoo groot mogelijk zijn; daartoe wordt het was langs machinalen weg in in den vorm van platte reepen gebracht, welke dan aan de werking van het zonlicht worden blootgesteld. Het bleeken heeft langzaam van buiten naar binnen plaats. Om het proces te bespoedigen, worden de onvolledig gebleekte banden opnieuw opgesmolten, het was weer „gebändert” en de reepen nogmaals in de zon gebleekt. Deze bewerking wordt herhaald, totdat het was volkomen wit is geworden.

Een andere bewerking, welke ook kan worden toegepast om een zoo groot mogelijke oppervlakte te verkrijgen, bestaat in het z. g. granuleeren.

Daartoe laat men het gesmolten bijenwas in één of meer dunne stralen in koud water vallen, dat op de een of andere manier in gestadige beweging wordt gebracht; de daarbij verkregen wasdeeltjes hebben den vorm van dunne, holle, ronde kapjes en bezitten bij een klein gewicht een grootte oppervlakte.

De natuurbleek, indien mogelijk op rietwas toegepast, zou voor Java van grootte waarde zijn, daar de uitvoering der methode geen kostbare hulpmiddelen

vereischt, de in Indië dure chemicaliën niet noodig zouden zijn en er bovendien kans bestond, dat de tropische zon den bleektijd zou bekorten. Voor zoover echter uit proeven kon worden afgeleid, is de kans voor een succesvolle natuurbleek bij rietwas zeer klein.

Als proefmateriaal gebruikte ik een der laatste fracties, welke het minst donker gekleurd waren. Het in een mortier tot poeder gewreven was, werd op een flanellen doekje, dat op een houten raam gespannen was, in een dunne laag uitgespreid en meerdere weken aan de werking van de zonnestralen blootgesteld. Dagelijks werd het doekje met water bevochtigd. Aanvankelijk scheen het waspoeder wat op te bleeken, doch na smelting van het poeder, dat vier weken aldus was behandeld, werd een waskoekje verkregen, dat in kleur nauwelijks van het oorspronkelijke was kon onderscheiden worden.

Een overeenkomstige bewerking, uitgevoerd met was, welke tevoren met 10% terpentijnolie was opgesmolten, had evenmin gunstig resultaat.

Ook werd het ruwwas in opgelosten toestand aan de werking van het licht blootgesteld. Daartoe werd in een stopflesch \pm 25 Gr. ruwwas opgelost in tetrachloorkoolstof en de flesch gedurende langen tijd in de zon geplaatst. Na twee maanden was nog geene verandering van de kleur te constateeren. Na een jaar staan, was de groene kleur van de oplossing echter verdwenen en in een lichtgele veranderd. Bij het afdampen van de tetrachloorkoolstof ontweken nevels, welke bij onderzoek zoutzuur bleken te bevatten. Het na verdamping teruggebleven was

had een weeke consistentie. Vrij zeker heeft hier een nevenreactie plaats gehad, tengevolge van chloorafsplitsing van het CCl_4 en mag deze bleeking niet als een werking van het licht beschouwd worden.

3. *Bleeking door electriciteit.* In nauw verband met de lichtbleekmethode staat die met behulp van electriciteit.

Door middel van stille electriche ontladingen wordt lucht geozoniseerd, waardoor deze een gehalte van 5—10 gr. ozon per M^3 . verkrijgt. De aldus geozoniseerde lucht wordt dan onder, voor elk vet nader vast te stellen, omstandigheden door het te bleeken materiaal geblazen. Feitelijk is hier evenals bij de lichtbleek ozon het actieve reagens, en daar bij de zooeven beschreven proefnemingen geen voldoende resultaten verkregen waren, was het niet te verwachten, dat de directe ozonbleek hier succes zou hebben. Toch werden zekerheidshalve nog eenige proeven daaromtrent genomen. Met behulp van een chroomzuurbatterij, een RUHMKORFSche klos en een ozonisor werd geozoniseerde zuurstof gemaakt en deze gevoerd door drie waschfleschjes, waarin zich successievelijk bevonden:

- a. was opgelost in terpentijnolie.
- b. „ „ „ benzol.
- c. gesmolten was.

Het laatste waschfleschje was in een warmwaterbad geplaatst. Het gas, dat uit dit laatste waschfleschje ontsnapte, was nog duidelijk ozonhoudend, zooals bleek uit de reactie op jookkaliumstijf sel papier en de prikkelenden reuk. Gedurende vier uren werd

langzaam geozoniseerde zuurstof doorgevoerd.

Bij geen der drie waschfleschjes was het resultaat gunstig. Alleen het in terpentijnolie opgeloste was had een iets lichtere kleur gekregen, doch deze kleursverbetering was te gering om hierop een technisch bruikbare methode te baseeren.

§ 3. VERNIETIGING DER KLEURSTOF LANGS
CHEMISCHEN WEG.

Beknopt overzicht der bij de ontkleuring van vetten en wassen gebruikelijke reagentiën. Bij het bleeken van vetten en wassen met behulp van chemicaliën moet het actieve reagens zoo gekozen worden, dat de kleurstof wel, het vet of was niet of sporadisch wordt aangetast. Het hangt zoowel van den aard van de te vernietigen kleurstof als van dien van het vet of was af, of dit bereikt kan worden. Glyceriden worden in het algemeen betrekkelijk gemakkelijk door chemicaliën aangetast, wassen daarentegen slechts langzaam. Voor dit onderzoek werd dan ook als materiaal het harde, uit oud filtervuil gewonnen produkt gebezigd, daar hierbij het gevaar voor te snelle aantasting door de te gebruiken chemicaliën, dank zij de bijna geheele afwezigheid van glyceriden, zoo gering mogelijk is.

De belangrijkste, thans in de praktijk in gebruik zijnde middelen zijn in drie hoofdgroepen te verdeelen, n.l.:

1^e. Sterk wateronttrekkende stoffen, zooals geconcentreerd zwavelzuur en watervrij zinkchloride. Hierdoor wordt een deel van de kleurstof verkoold,

waardoor zich zwarte vlokken afscheiden, die de rest der kleurstof omhullen. Het neerslag wordt daarna op doelmatige wijze afgezonderd.

2°. Oxydatiemiddelen. Hiervan worden het meest toegepast kalium- of natriumbichromaat, kaliumpermanaanaat en bruinsteen met zwavelzuur. Tot deze rubriek behoort ook de z.g. chloorbleek, daar de oxydeerende werking van het chloor in tegenwoordigheid van water de voornaamste oorzaak der bleeking is. Men gebruikt hoofdzakelijk hypochlorieten, chloraten en de bovengenoemde oxydatiemiddelen in tegenwoordigheid van zoutzuur. In mindere mate vinden toepassing stoffen als salpeterzuur, waterstofsuperoxyd, kaliumpercarbonaat, enz.

3°. Reductiemiddelen. Veelal heeft hierdoor slechts een tijdelijke ontkleuring plaats, welke door aanraking met de lucht weer verdwijnt. De toepassing van reductiemiddelen is schaars; bijna uitsluitend komen zwaveligzuur en onderzwaveligzuur in aanmerking.

Inwerking van chemicaliën op het ongesmolten was.
 Wil de inwerking op het ongesmolten was met succes plaats hebben, dan is de eerste voorwaarde, dat het was in zoodanigen toestand gebracht wordt, dat het te gebruiken reagens daarmee in innige aanraking aanraking kan komen. Daartoe is dus een fijne verdeling van het was noodig. De meeste fracties van het ruwe rietwas kunnen in een mortier tot poeder worden gewreven; zachtere soorten zou men met een mes kunnen afschrappen en de zeer dunne schilfers gebruiken.

Het op een van genoemde wijzen in fijne verdeeling gebrachte was, werd in kolfjes gebracht en daarin bij gewone temperatuur aan de inwerking van een aantal chemicaliën blootgesteld. In bijna alle gevallen dreef het was als een laagje aan de oppervlakte van de gebruikte oplossingen; herhaaldelijk werden de kolfjes geschud om het was door de geheele vloeistof te verdeelen en zodoende innige aanraking te verkrijgen. Als chemicaliën werden gebruikt:

Kaliumbichromaat. Hiervan werden oplossingen van 5 en 10 % gemaakt en deze gedurende eenige dagen met het fijngemaakte was in aanraking gelaten. De kleur van de bichromaatoplossing was zelfs na meerdere dagen nog niet merkbaar veranderd; het was dreef onveranderd op de oppervlakte.

Toevoeging van eenige cc. verdund zwavelzuur bij de oplossing was oorzaak, dat deze na twee dagen een groene kleur aannam. Na verdunning werd het was afgefiltreerd, doch bleek na smelting in kleur weinig of niets te zijn vooruitgegaan.

Kaliumpermanganaat. Overeenkomstige proeven werden genomen met kaliumpermanganaat-oplossingen van verschillende concentratie, met en zonder toevoeging van verdund zwavelzuur en natriumhydroxyd, doch daarbij kon evenmin een gunstig resultaat verkregen worden.

Sterk zwavelzuur. Bij gewone temperatuur werkte sterk zwavelzuur slechts langzaam in, vooral op de hardere fracties. Na één dag staan, was duidelijk verkoling opgetreden en de reuk van SO_2 waar te nemen. Bij filtratie over glaswol werd een donkergekleurd

filtraat verkregen, dat na verdunning met veel water, bij koking zeer weinig eener harsachtige stof afscheidde. Het op het filter terugblijvende, gaf na uitwassching een zwart gekleurd, week waskoekje.

Lichamen, welke chloor afsplitsen. De z.g. „koude chloorbleek” vindt in de praktijk bij bijenwas toepassing. Daarbij wordt eene oplossing bereid uit 2 deelen chloor-kalk en 15 deelen water, deze afgefiltreerd en in een houten kuip met het fijn verdeelde was te samen gebracht. Op 20 Kg. was wordt gewoonlijk 2,5 Kg. van de bleekoplossing gebruikt. Met behulp van zwavelzuur wordt de bleekoplossing aangezuurd en door duchtig omroeren het was zooveel mogelijk met het ontwikkelde chloor in aanraking gebracht. Daarna wordt de kuip met een deksel gesloten en 24 uur aan zich zelf overgelaten. Dan wordt de bleekvloestof afgelaten, het was in linnen zakken gedaan en zoo lang met water uitgewassen, totdat de laatste sporen chloor verdwenen zijn. De gansche bewerking wordt zoo noodig herhaald.

Bovenstaande methode werd door mij op een kleine hoeveelheid ruwas toegepast. Het was bleek na één bewerking aanmerkelijk in kleur verbeterd te zijn, doch was toch nog lichtbruin. De geheele bewerking moest ongeveer tienmaal herhaald worden, alvorens een lichtgeel gekleurd produkt verkregen werd. Voor de praktijk is bovenstaande methode dus te langdurig en te bewerkelijk. Door gebruikmaking van Eau de Javelle en Eau de Labarraque kon het proces evenmin bespoedigd worden.

Waterstofsuperoxyd. Dit reagens oefende geen merk-

baren invloed op de kleurstof van het was uit. Waspoeder, dat meer dan één jaar in een gesloten flesch met een overmaat H_2O_2 in aanraking was geweest, bleek nauwelijks in kleur te zijn verbeterd.

Zwaveligzuur. Een oplossing van zwaveligzuur oefende zelfs bij langdurige inwerking geen invloed uit op de kleur van het was.

Inwerking van chemicaliën op het gesmolten was
De proeven, waarbij de invloed van chemicaliën op het gesmolten was werd nagegaan, werden alle bij hooger temperatuur uitgevoerd. In de meeste gevallen werd de hogere temperatuur bereikt door in het was stoom te blazen, waardoor tevens een innige aanraking tusschen reagens en was bewerkt wordt. De proefnemingen werden met de volgende chemicaliën uitgevoerd:

Kaliumbichromaat en zwavelzuur. In een kolf werden eenige grammen $K_2Cr_2O_7$ in zoo weinig mogelijk warm water opgelost, ± 1 cc. sterk zwavelzuur toegevoegd en bij dit mengsel ± 100 Gr. was gevoegd. Vervolgens werd stoom doorgeblazen, waardoor het was met de vloeistof emulgeerde. De emulsie nam weldra een donkergroene kleur aan. Nadat de bewerking ongeveer een uur was voortgezet, werd de massa in een warmwaterbad geplaatst om het was af te scheiden. Na meerdere uren hadden zich twee lagen gevormd: een onderste donkergroen gekleurde, waterige oplossing, en een bovenste, eveneens groen gekleurde, waterhoudende waslaag. De bovenste laag

werd na afkoeling verwijderd en herhaaldelijk met water uitgekookt, doch bleef desondanks hare groene kleurstof voor het grootste gedeelte behouden. De groene waskoek werd in een excicator gedroogd en bleek toen bros genoeg te zijn om in een mortier tot fijn poeder te worden gewreven. Dit waspoeder werd in een zakje gedaan en aan de kraan van de waterleiding uitgewasschen. Doch ook na deze bewerking bleef het was groen gekleurd.

Kaliumpermanganaat. De proeven met K Mn O_4 werden op dezelfde manier uitgevoerd als hierboven voor $\text{K}_2 \text{Cr}_2 \text{O}_7$ beschreven is. Noch in zure, noch in alkalische oplossing bleek de kleur van het was te verdwijnen.

Sterk zwavelzuur. In een wasfleschje, in een warmwaterbad geplaatst, werd was gemengd met successievelijk 2, 4, 6 en 10% geconcentreerd zwavelzuur, en door het mengsel gedurende eenige uren lucht gezogen. De temperatuur werd daarbij gevarieerd van 100—140°C. De kleur van het was ging in alle gevallen spoedig in een zwarte over, tengevolge van de destructieve werking van het zwavelzuur. Er had echter in geen enkel geval afscheiding van zwarte vlokken plaats. Het zwarte was loste evenals het oorsponkelijke geheel in benzine op. Deze oplossing werd door beenderkool niet ontkleurd.

Chloorontwikkellende stoffen. Op grond van het resultaat verkregen bij inwerking van hypochlorieten bij gewone temperatuur had ik goede hoop met behulp van chloor in de warmte tot een snellere bleekmethode te komen.

Het was werd onder verwarming met Eau de Javelle geëmulgeerd en langzaam kleine hoeveelheden zuur toegevoegd, terwijl door matig stoominblazen het geheel werd geroerd. Reeds de eerste hoeveelheden chloor, die ontwikkelden, deden de kleur van het was merkbaar lichter worden. Door voortgezette zuurtoevoeging werd ten slotte een mooi, lichtgeel produkt verkregen. De hoeveelheid verbruikt Eau de Javelle was zeer groot.

Als chloorontwikkelaar werd in een tweede proef gebruik gemaakt van kaliumchloraat en zoutzuur. Ook hierbij heeft men de chloorontwikkeling goed in zijne macht en bereikt sneller en goedkooper het gewenschte resultaat. In de praktijk kan het $KClO_3$ door het goedkoopere natriumzout vervangen worden.

Aanvankelijk schenen groote quantiteiten chloraat en zoutzuur noodig te zijn om het was mooi lichtgeel te maken, doch bij het in acht nemen van de noodige voorzorgen kunnen de benoodigde hoeveelheden tot een klein bedrag beperkt worden.

De chloorbleek met behulp van chloraten en zoutzuur is dan ook als eenvoudige, oeconomische methode te beschouwen (zie nader omtrent de technische uitvoering Hoofdstuk VIII).

Zwaveligzuur. In het gesmolten was werd SO_2 gevoerd. Het bleek daarbij, dat groote hoeveelheden van dit gas door het was geabsorbeerd kunnen worden; ontkleuring of kleursverandering kon niet worden gecontateerd, ook niet bij gelijktijdige inwerking van SO_2 en zinkstof.

Ook werd nog nagegaan de inwerking van $ZnCl_2$,

loodacetaat en andere chemicaliën op het gesmolten was, doch bij geen dier stoffen kon een gunstig resultaat worden verkregen.

Inwerking van chemicaliën op het opgeloste was. Bij de inwerking van chemicaliën op het was in opgelosten toestand heeft men het voordeel, dat door de meerdere dunvloeibaarheid van de oplossing het reagens beter met het was in aanraking kan komen. Volgens het procédé VAN HALL¹⁾, zou de raffinage van sommige oliën met zwavelzuur beter plaats hebben, indien ze eerst in benzine worden opgelost. Bovendien zou men minder zwavelzuur noodig hebben dan bij de gewone methode, en daardoor oeconomischer werken.

Voor rietwas kan dit procédé niet zonder wijziging worden toegepast, daar de oplosbaarheid van het was in benzine bij gewone temperatuur zeer klein is. Een oplosmiddel, geschikt om de benzine te vervangen, is tetrachloorkoolstof, daar dit bij gewone temperatuur reeds een tamelijk goed oplossingsvermogen voor het was heeft en zelf door sterk zwavelzuur niet wordt aangetast.

Een hoeveelheid was werd in een stopfleschje opgelost in CCl_4 en bij gewone temperatuur eenige uren geschud met $\pm 2\%$ geconcentreerd H_2SO_4 . De oplossing was na deze bewerking donkerder gekleurd dan daarvóór; zwarte vlokken hadden zich niet afgescheiden. De donkergekleurde oplossing werd met warm water

¹⁾ D. R. P. No. 38470, 21 Mei 1886.

gewasschen, totdat de zure reactie verdwenen was, en daarna over beenderkool gefiltreerd. Eerst na toevoeging van eene groote overmaat beenderkool werd de kleur lichter, doch ik slaagde er niet in het daarmee geheel te ontkleuren.

Ook van andere chemicaliën werd de invloed nagegaan, 't zij op een koude was-tetrachloorkoolstofoplossing, 't zij op een warme was-benzineoplossing.

Zoo werd b.v. de warme benzineoplossing met een kleine hoeveelheid loodoleaat geschud. Ik hoopte, dat deze in benzine oplosbare loodverbinding de kleurstof geheel of gedeeltelijk zou precipiteeren, overeenkomstig de werking van loodzouten in donkergekleurde suikeroplossingen. De gewenschte werking had echter niet plaats, evenmin bij gebruik van andere chemicaliën.

§ 4. DE KLEURSTOF WORDT ONVERANDERD VERWIJDERD.

Omkrystallisatie van het was. 10 Gr. ruwwas werden onder verwarming opgelost in 50 c.c. van een der in onderstaande tabel genoemde oplosmiddelen, een dag ter kristallisatie aan zich zelve overgelaten en daarna het uiterlijk waargenomen. In onderstaande tabel zijn de resultaten vereenigd.

OPLOSMIDDEL:	A. BENZOL.	B. PETROLEUM- AETHER. KPT. 40°—60°.	C. PETROLEUM- AETHER. KPT. 100°—110°.	D. PETROLEUM.	E. TETRA- CHLOOR- KOOLOSTOF.	F. ALCOHOL.	G. ZWAVEL- KOOLOSTOF.
Uiterlijk :	Het was is grootendeels opgelost gebleven. Tegen den wand van het kolfje min of meer doorschijnende bruin gekleurde kristallen.	Uitgekristalliseerd tot een netwerk van geelbruine kristallen.	Evenals bij B. Er is echter minder uitgekristalliseerd.	Geen kristallen. De vloeistof heeft een zalfachtige consistentie gekregen.	Vrij dunne, min of meer geleachtige vloeistof. Geen kristallen.	Dikke, onbewegelijke, gelatineuze massa.	Het was is in oplossing gebleven. De vloeistof is niet gelatineus.

Uit deze tabel blijkt, dat de oplosbaarheid van het ruwwas bij gewone temperatuur het grootst is in zwavelkoolstof, tetrachloorkoolstof en benzol, daar uit deze oplossingen zich weinig of geen was had afgescheiden. De oplosbaarheid bij gewone temperatuur is daarentegen gering in alcohol, petroleumaether en petroleum.

Opvallend verschilde het uiterlijk der kolfjes met petroleumaether van dat der anderen. De kleur der eerste was n.l. veel lichter en de kristal massa vormde daar een samenhangend geheel, waarvan de moederloog kon worden afgegoten. Een weinig onder den microscoop gebracht, toonde aan, dat de kristallen grootendeels uit naalden bestonden.

Na met een roerstaafje het netwerk van naalden te hebben verbroken, werd de inhoud der kolfjes, die petroleumaether bevatten, op een zuigfiltertje gebracht, de moederloog afgezogen en de kristal massa met petroleumaether nagewasschen. Het filtraat was grasgroen gekleurd. De afgewasschen kristallen werden opnieuw in petroleumaether opgelost en daaruit zoolang omgekristalliseerd, totdat de moederloog kleurloos was. Dit bleek na drie omkristallisaties het geval te zijn; de kristallen bleven bij deze bewerking hunne bruine kleur behouden.

Het filtraat gaf na afdampen van het oplosmiddel een donkergroen *week* produkt; de kristal massa gaf na smelting een donkerbruingekleurde *zeer harde* was.

Langs dezen weg kon dus, wat de ontkleuring van het ruwwas betreft, geen bevredigend resultaat verkregen worden. Het bleek, dat de kleurstof van het was uit twee verschillende deelen bestaat, n.l. een

groene kleurstof, vermoedelijk chlorophyl, die gemakkelijk kon verwijderd worden door omkristallisatie uit petroleumaether, en een bruine kleurstof, die hardnekkig door het was werd vastgehouden.

Bovendien leerden bovenstaande proeven, dat men in de omkristallisatie uit benzine een eenvoudig middel heeft, om zoo noodig het was te splitsen in een *harde* en *zachte* fractie. De harde fractie bevat overwegend de bruine kleurstof, de weeke voornamelijk de groene.

De scheiding in hard en week produkt kan ook langs anderen weg plaats hebben. Wordt n.l. het ruwas in een mortier fijngewreven of, zoo dit niet gelukt, langs anderen weg tot fijne verdeeling gebracht en dit waspoeder of wasschraapsel in de koude behandeld met petroleumaether, dan blijft de harde fractie bij gewone temperatuur onopgelost, terwijl het weeke deel in oplossing gaat. Door filtratie en afdamping van den petroleumaether kan uit het filtraat de weeke fractie gewonnen worden. Deze scheiding is evenwel niet zoo volledig als bij omkristallisatie.

Ook met andere oplosmiddelen zooals aether, alcohol acetone, werd volgens de laatstbeschreven methode een scheiding bereikt; in geen dier gevallen werd de bruine kleurstof verwijderd, daar steeds een donkerbruin, hard waskoekje verkregen werd.

Distillatie van het was. Daar PRINSEN GEERLIGS opgeeft, dat rietwas bij 146° C. kookt, hoopte ik het onder verminderden druk gemakkelijk ontleed te kunnen distilleeren. Als materiaal gebruikte ik een

der, uit oud filtervuil verkregen, harde fracties rietwas, welke geen of slechts weinig glyceriden bevatte.

Een hoeveelheid van dit was werd in een fractionneerkolf gebracht en getracht onder vacuum te distilleeren. Het was schuimde bij de minste verwarming heftig, tengevolge van de aanwezigheid van geringe hoeveelheden water. De toevoeging van eenige stukjes watervrij chloorcalcium bleek een radicaal middel te zijn om dit lastige schuimen te verhinderen, zoodat de temperatuur spoedig boven 100° kon worden opgevoerd. Van distillatie was toen echter nog geen sprake. Eerst bij $\pm 250^{\circ}$ ontstonden zware, witte nevels, welke in den ontvanger tot een lichtgeel gekleurd distillaat verdichtten. De distillatie werd voortgezet, totdat de temperatuur van 300° C. bereikt was; ongeveer de helft van het was bleek toen te zijn overgedistilleerd.

Het distillaat vormde na afkoeling een lichtgeel gekleurde massa, weeker dan het oorspronkelijke was, met een zeer onaangename, aan acroleïne herinnerende reuk, hetgeen op ontleding wees.

Bij analyse van het distillaat en het in den fractionneerkolf teruggebleven deel werden de volgende cijfers verkregen:

	OORSPRON- KELIJKE WAS.	DISTILLAAT.	TERUGGE- BLEVEN DEEL.
Smeltpunt	76° C.	62.5° C.	72° C.
Zuurgetal	11.2	25.6	9.4
Verzeepingsgetal.	41.—	35.—	24.3.
Acetylgetal	55.6	64.9	10.4
Joodgetal	15.4	40.7	10.5
Smeltpunt van het geacty- leerde was	79° C.	58.5° C.	70° C.

Vervolgens werd getracht het was te distilleeren door distillatie met oververhitten stoom. Eerst bij zeer hooge temperatuur gelukte dit; het daarbij verkregen produkt gaf bij onderzoek volgende cijfers:

Smeltpunt	65° C.
Zuurgetal.	21.7
Verzeepingsgetal	51.—
Acetylgetal	100.6
Joodgetal.	31.—

Verwijdering der kleurstof door mechanisch werkende ontkleuringsmiddelen. Deze methoden berusten op het vermogen van sommige stoffen om gemakkelijk kleurstoffen vast te leggen. Het is vrij zeker een zuiver mechanisch proces, daar noch de ontkleurend werkende stof, noch het ontkleurd produkt een merkbare chemische omzetting ondergaan.

Voor de vetindustrie komen voor dit doel hoofdzakelijk twee groepen van lichamen in aanmerking, nl.:

1^e. Koolstofhoudende stoffen, zooals beenderkool, z. g. „noir épuré” ontkleuringspoeder, een bijprodukt der geelbloedloogzoutfabrikage, en:

2^e. Silicaten, zooals vollersaarde, Florida-aarde, kiezelguhr, enz.

Van de tot de eerste groep behorende stoffen vindt beenderkool, ondanks hare gemakkelijke regeneerbaarheid slechts weinig toepassing en is dit voor een groot deel vervangen door het genoemde „noir épuré”, een lichaam van geheel andere samenstelling. Dit laatste onderscheidt zich van beenderkool door een

aanmerkelijk hooger gehalte aan koolstof en kiezelzuur.

Van verreweg het meeste belang voor de vetindustrie zijn echter de silicaten. Bijna alle silicaten werken min of meer bleekend op gekleurde vetten; het meest intensief magnesium-aluminiumsilicaten, die onder den naam van vollersaarde, Florida-aarde, e. a. uitgebreide toepassing vinden.

Dergelijke silicaten komen zeer verspreid voor; de beste kwaliteiten schijnen uit Engeland te komen en wel van Woburn, Nutfield bij Reigate en Maidstone. (Kent). Veel succes heeft tegenwoordig een silicaat afkomstig uit Quincy (Florida), dat onder den naam van Floridin in den handel wordt gebracht, en thans behalve in Amerika ook in Europa in groote quantiteiten wordt verbruikt. Ook in Virginië en Carolina heeft men dergelijke silicaten gevonden, doch het lager te Quincy is thans verreweg het meest belangrijke. Het strekt zich uit over een oppervlakte van 57 K.M²; door de Owl Commercial Company worden hieruit dagelijks 75—95 ton gezuiverd silicaat geproduceerd.

De samenstelling van Floridin is niet constant; de analyse van een monster gaf mij volgende cijfers:

Si O ₂	54.62—
Mg O	11.51—
Fe ₂ O ₃	3.50
Mg O	6.43
Ca O	3.21
Water	18.—
	<hr/>
	97.27
Onbepaald	2.73
	<hr/>
	100.00—

Behalve door de samenstelling wordt de ontkleurende werking ook beïnvloed — en misschien wel hoofdzakelijk — door de fysieke structuur van het produkt.

Bij het gebruik der bovengenoemde ontkleuringsmiddelen kunnen twee verschillende methoden gevolgd worden, nl.:

1. de mengmethode.
2. de filtratiemethode.

Bij beide methoden moet het ontkleuringsmiddel volkomen droog worden aangewend; kleine hoeveelheden vocht hebben reeds een merkbare vermindering van de werking tengevolge. Meestal is het voldoende het ontkleuringsmiddel bij 100° te drogen. Bij de silicaten wordt aanbevolen de verhitting tot $300-500^{\circ}$ C. op te voeren, doch loopen de meeningen omtrent den gunstigen invloed daarvan op het bleekproces zeer uiteen.

Bij de mengmethode wordt het ontkleuringsmiddel in uiterst fijn verdeelden toestand en onder voortdurend omroeren bij het gesmolten was gevoegd. De toevoeging heeft altijd bij gedeelten plaats. Voor elk vet of was moet de juiste temperatuur gezocht worden, waarbij de werking het krachtigst is. Na afloop der bewerking wordt het mengsel van was en silicaat heet gefiltreerd, en het in de persen terugblijvend deel geëxtraheerd om te groote wasverliezen te vermijden. Voor bijenwas is kortelings door WEINGÄRTNER een op dit principe berustende methode gepatenteerd ¹⁾. Volgens de patentbeschrijving gaat men daarbij aldus te werk:

¹⁾ Fransch patent Nr. 363355, 17 April 1906.

„On chauffe cent parties de cire d'abeilles ou autre cire brute, non blanchie, à 130° centigrades environ, en remuant continuellement. On y ajoute dix parties environ de terre à foulon, préférablement par petites quantités, pour empêcher le liquide de déborder. On enlève ensuite la température jusqu'à 150° à 170° en prenant soin d'éviter d'atteindre une température plus élevée. Pendant que l'on continue à chauffer, la terre à foulon absorbe la substance colorant la cire, prend un aspect noirâtre et devient finalement, complètement noire. La couleur du liquide passe graduellement du jaune au blanc. On prélève de temps en temps sur le liquide des échantillons que l'on filtre en que l'on refroidit sur une vitre afin de déterminer le moment où le blanchiment est complet. Lorsqu'un échantillon présente, en refroidissant, un blanc bien net, ce qui arrive ordinairement après trente minutes environ, on interrompt le chauffage et l'on sépare la cire encore chaude de la terre à foulon, qui se trouve alors colorée, au moyen de filtres-presses, ou par un mouvement centrifuge ou par toute autre méthode appropriée. Les résidus, qui contiennent, avec la terre à foulon et les impuretés environ 50 % de cire sont alors traités par un dissolvant convenable. Le liquide ainsi obtenu est distillé pour récupérer la cire et le dissolvant.

Bij de filtratiemethode wordt de te bleeken stof in gesmolten of opgelosten toestand over een laag aarde of ander ontkleuringsmiddel gefiltreerd. Deze methode kost veel tijd, daar de filtratie meestal zeer langzaam plaats heeft. Een voordeel der methode is, dat men gemakkelijk

uit dezelfde grondstof produkten van verschillende kleur afzonderlijk kan verkrijgen.

De voor dit doel gebruikelijke filtreerapparaten bestaan uit cilinders, welke een middellijn van 5—6 voet en een hoogte van 15 voet en meer hebben en voorzien zijn van een mantel, waarin ter verwarming heet water of stoom circuleert. Onder in elke kolom bevindt zich een geperforeerde plaat, waarop een filterdoek gespannen wordt.

Zoo noodig worden meerdere apparaten achter elkaar geschakeld, zoodat men de bleeking zoover kan voortzetten als gewenscht is.

Bijna alle mechanische bleekmiddelen kunnen na gebruik geregenereerd worden, al krijgen zij daarbij niet meer hunne oorspronkelijke bleekkracht terug. De regeneratie heeft plaats door uitgloeien van het bleekmiddel, nadat het vet of was zoo volkomen mogelijk verwijderd is.

Silicaatpoeder kan door verhitting op 500°C in z. g. roosttrommels geregenereerd worden, doch heeft dan $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{4}$ van zijne oorspronkelijke werkzaamheid verloren:

De proefnemingen voor rietwas werden genomen met beenderkool, ontkleuringspoeder van de geelbloedloozoutfabrikage en met silicaten. Zoowel de mengmethode als de filtratiemethode werd met elk dezer stoffen toegepast en daarbij in hoofdzaak denzelfden gang van onderzoek gevolgd. Uit deze proefnemingen bleek, dat het bij strenge inachtneming van de noodige voorzorgen bij toepassing der filtratiemethode mogelijk is, het was voldoende te ontkleuren en zelfs wit te maken. De

grootte hoeveelheid beenderkool en ontkleuringspoeder, die men evenwel daarvoor noodig heeft maken het onwaarschijnlijk, dat men deze dure stoffen practisch zal toepassen. Meer kans op succes heeft de filtratiemethode met silicaten, die ons verreweg het belangrijkste schijnt, daar de geringe kostprijs van dit produkt een oeconomische toepassing mogelijk maakt. Wij laten hieronder dan ook hoofdzakelijk een beschrijving volgen van de proefnemingen met silicaten verricht, daar wij door de volledige beschrijving der overeenkomstige proeven met andere ontkleuringsmiddelen, in een noodelooze herhaling zouden vervallen.

De mengmethode. Bij deze proefnemingen werden een drietal verschillende silicaten gebruikt, n.l. Floridin afkomstig uit Florida, Duitsche vollersaarde uit Silezie, en Engelsche, mij door een Londensche firma verstrekt.

De factoren, die bij de mengmethode het al of niet slagen beïnvloeden, zijn:

- 1^e. De temperatuur, waarbij de inwerking plaats heeft,
- 2^e. de tijd van inwerking,
- 3^e. de innige aanraking tusschen was en silicaat,
- 4^e. de aard van het silicaat,
- 5^e. de vochtigheidstoestand van was en silicaat.

Eerst werd een proef uitgevoerd volgens de wijze zooals in het patent van WEINGÄRTNER beschreven:

In een grooten porceleinen kroes werd het ontwaterde was gesmolten en daarbij in kleine hoeveelheden het eveneens gedroogde silicaatpoeder toegevoegd, terwijl de temperatuur langzaam tot 150° werd opgevoerd. Met behulp van een roerstaaf werd gedurende de

proef — ongeveer $\frac{1}{2}$ uur — duchtig geroerd. Nadat ± 50 0/0 silicaat was toegevoegd, werd na afkoeling alles op een filter gebracht en in de stoof bij 100° gefiltreerd. Het filtraat was niets in kleur verbeterd, integendeel, de hooge temperatuur had het was een donkerder tint gegeven.

Deze proef werd bij verschillende temperaturen herhaald. Om het mengen met het silicaat goed en gemakkelijk te doen plaats hebben, werd in een Erlenmeierkolfje in het gesmolten mengsel lucht geblazen. Door verwarming op een gaasje werd de gewenschte temperatuur verkregen. Op deze wijze werden meerdere proefnemingen uitgevoerd, waarbij de temperatuur varieerde van $85-150^{\circ}$ C. en de tijd van $\frac{1}{2}$ tot 3 uur. Langs dezen weg bleek het onmogelijk met een der ontkleuringsmiddelen het was te bleeken.

De filtratiemethode. Voor de toepassing van de filtratiemethode is het noodig het was eerst op te lossen. Filtratie van het gesmolten was over silicaten is bezwaarlijk, omdat het was, zelfs in gesmolten toestand bij 100° nog een vrij dikke, visqueuze massa vormt, die zeer slecht en langzaam door een dikke laag dringt. Alleen bij gebruikmaking van zeer grofkorrelig silicaat is dit nog mogelijk, doch dan is het resultaat toch nog zeer onvoldoende.

Werd het was opgelost in benzine of een ander oplosmiddel en deze oplossing gedurende langeren of korteren tijd gekookt met een der ontkleuringsmiddelen, dan werd de oplossing in de meeste gevallen wel iets minder donker gekleurd, doch zelfs na toevoeging van

een zeer groote overmaat van het ontkleuringsmiddel was er geen sprake van ontkleuring of zelfs niet van een belangrijke kleursvermindering.

Het vooruitzicht om met behulp van de filtratiemethode een gunstig resultaat te bekomen, was op grond van deze voorproeven dus niet gunstig. Toch moest nog uitgemaakt of door filtratie van de oplossing over een dikke laag ontkleuringsmiddel het gewenschte doel bereikt kon worden. Daartoe werd een eenvoudig toestelletje vervaardigd: een glazen buis van ± 0.5 M. lengte en ± 2 cM. middellijn, welke van onderen conisch toeliep, werd met behulp van twee kurken bevestigd in een tweede wijdere buis. De buitenste mantel bevatte twee kleine zijbuisjes, waardoor warm water kon worden aan- en afgevoerd.

In het onderste gedeelte van de binnenste glazen buis werd een watten prop gestoken, en daarop een laag vollersaarde gebracht ter hoogte van ± 30 cM., welke vollersaarde tevoren bij 130° C gedroogd was. Vervolgens werd een heete oplossing van was in benzine op de vollersaarde gegoten, terwijl in de buitenste buis warm water van $\pm 80^{\circ}$ C gebracht werd. De hierbij gebruikte aarde was grofkorrelig, zoodat de oplossing er zeer snel doorheen liep. De eerste druppels waren waterhelder, doch spoedig werd de kleur donkerder, zoodat na enkele minuten geen verschil meer merkbaar was tusschen filtraat en oorspronkelijke oplossing. Het feit, dat een kleine hoeveelheid van het eerstgekomen filtraat kleurloos was, bewees, dat vollersaarde het vermogen heeft de kleurstof aan het was te ontnemen. De vraag was thans na te gaan onder welke omstan-

digheden deze werking het beste plaats heeft en in hoeverre met voldoende oeconomisch rendement om praktisch met succes te kunnen worden toegepast. Vooral om het laatste goed te kunnen beoordeelen, moesten de proeven op grootere schaal genomen worden. Daarom werd uit stevig blik een apparaat gemaakt, waarvan de inrichting door onderstaande schets wordt aangegeven.

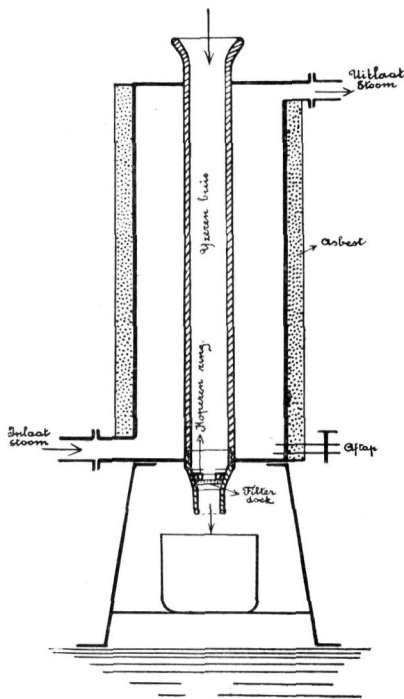


FIG. I.

De binnenste buis, de eigenlijke filtratiekolom, heeft een lengte van 1,5 M. bij een middellijn van 15 cM.; de mantel die met stoom of warm water verhit

kan worden, is met behulp van asbesttouw geïsoleerd. Deze buis is aan het benedeneinde inwendig van een schroefdraad voorzien, waarin een kort sluitstuk, dat van onderen conisch toeloopt, volkomen past. In dit stuk kan een bijna sluitende platte, koperen ring bevestigd worden, waardoor het mogelijk wordt een stuk filterdoek in te klemmen, en aldus een bodem te vormen voor het silicaat. Het filterdoek wordt ondersteund door een koperen zeefplaatje, dat op het conisch gedeelte van het sluitstuk rust. Bij het inschroeven van het sluitstuk wordt een lederen pakkingring stevig tegen den bodem van het apparaat aangedrukt, waardoor lekken vermeden wordt.

Met dit apparaat, dat bij gebruik zeer doelmatig bleek te zijn, werd een reeks proeven uitgevoerd, waaruit bleek, dat de volgende factoren invloed uitoefenen op het resultaat dezer methode:

- I. De temperatuur.
- II. De tijd van inwerking.
- III. De aard van het ontkleuringsmiddel.
- IV. De aard van het oplosmiddel.
- V. De concentratie van de oplossing.
- VI. De vochtigheidstoestand van het materiaal.

Wat de temperatuur betreft, dient opgemerkt te worden, dat deze in elk geval zoo hoog moet zijn, dat het was gedurende de geheele bewerking, volkomen opgelost blijft, daar anders de silicaatmassa verstopt raakt en het volledig uitwasschen daarvan dan onmogelijk wordt. Hoe hooger men de temperatuur opvoert hoe beter. Men is hier echter aan een zekere grens gebonden door de kooktemperatuur van het oplosmiddel.

Het beste resultaat werd verkregen met benzine van een kookpunt van 110° , daar men dan veilig den mantel van het apparaat met stoom kan verwarmen, zonder gevaar te loopen van te groote benzineverliezen door verdamping tijdens de filtratie.

De tijd van inwerking heeft men geheel in de macht door een grover of fijner silicaat te nemen. Het bleek een hoofdvoorwaarde te zijn, dat de vloeistof langzaam door de filtreerende kolom sijpelde, zoodat het silicaat zeer *fijnkorrelig* moest genomen worden.

Het succes der methode hangt voor een niet gering deel van de korrelgrootte van het silicaat af. Tot uiterst fijn poeder gemalen silicaat kan evenwel niet gebruikt worden, omdat dit de vloeistof niet of bijna niet doorlaat.

Bij de verschillende soorten vollersaarde, die gebruikt werden, kon geen belangrijk verschil in werkzaamheid worden aangetoond.

Bij het inachtnemen der noodige voorzorgen blijken, zooals reeds gezegd, de meest uiteenlopende stoffen een ontkleurende werking te kunnen uitoefenen, welke meer of minder krachtig is, al naar den aard der stof. Met benzineoplossing werkend, kan men de volgende rangschikking naar de capaciteit der ontkleuring opstellen:

1. Ontkleuringspoeder, z. g. „noir épuré”.
2. Vollersaarde.
3. Beenderkool.
4. Kieselguhr.
5. Infusoriënaarde.
6. Cokes-gruis.

7. Gedroogde Limburgsche klei.

8. Zand.

Deze volgorde geldt niet in andere oplosmiddelen, daar b.v. beenderkool in alcoholische oplossing beter werkt dan in benzine.

Dat de aard van het oplosmiddel invloed uitoefent, blijkt reeds uit het voorgaande. Bij het gebruik van vollersaarde is benzine te verkiezen boven alle andere gebruikte oplosmiddelen. Benzol en toluol zijn minder geschikt. Oplossingen van was in CCl_4 en CHCl_3 worden zoo goed als niet ontkleurd. Misschien vindt dit zijn oorzaak in het lage kookpunt dezer beide laatstgenoemde vloeistoffen, waardoor het onmogelijk wordt de temperatuur voldoende hoog op te voeren.

De concentratie van de oplossing mag niet te hoog zijn. Het beste resultaat werd verkregen door het was in een tienvoudige hoeveelheid oplosmiddel op te lossen. Grootere verdunning is overbodig, meerdere concentratie daarentegen nadeelig.

Van groot belang is ook de vochtigheidstoestand van alle stoffen, die aan de werking deelnemen. Zoowel het was, het silicaat, als de benzine moeten zoo volledig mogelijk watervrij gemaakt worden. Het ontwateren van het silicaat bij te hooge temperatuur (300 à 400°) bleek niet gunstig op zijne bleekkracht te werken. Het was werd door uitsmelting zoo volledig mogelijk watervrij gemaakt, de benzine werd vóór het gebruik met chloorcalcium behandeld.

Bij alle proeven was de benodigde hoeveelheid ontkleuringsmiddel zeer groot, en bedroeg de 10- tot 20-voudige hoeveelheid van het te ontkleuren was.

Bij deze quantiteiten is het practisch gebruik van „noir épuré” en van beenzwart uitgesloten en komen alleen de zeer billijke silicaten hiervoor in aanmerking. Doch zelfs daarbij zou het nog zeer de vraag zijn of de groote kosten, welke het gebruik van zulke hoeveelheden silicaat met zich meebrengt, toch niet te hoog zouden komen.

Het lukte mij evenwel door een belangrijke wijziging in de methode het gebruik van aarde tot een veel geringer bedrag terug te brengen. Het was mij n.l. gebleken, dat bij gebruikmaking van twee filtreerende kolommen achter elkaar, de aarde in de eerste kolom na afloop der bewerking duidelijk groen gekleurd was, terwijl de aarde in de tweede kolom deze groene kleur niet vertoonde, doch meer een bruine tint had. Bij mijne proefnemingen over omkristallisatie van het was (zie pag. 130) was reeds het tweeslachtig karakter van de kleurstof gebleken. Het was nu van belang vast te stellen of het silicaat op de beide deelen der kleurstof verschillend kon inwerken.

Een groote hoeveelheid ruwwas werd uit benzine omgekristalliseerd totdat de moederloog geen kleurstof meer opnam, hetgeen na twee omkristallisaties het geval was. Voor de scheiding van moederloog en kristallen werd gebruik gemaakt van een kleine filterpers; zelfs bij een dikte der perskoeken van 3 cM., liep de pers nog goed. De scheiding in hard en zacht langs dezen weg zal dan ook in de praktijk niet de minste moeielijkheid geven.

Zoowel met de hierbij verkregen harde, donkerbruine, als met de weke, groene fractie werden

de filtratieproeven voortgezet, waarbij de volgende, belangrijke uitkomsten werden verkregen: Een kolom vollersaarde, welke gediend had om de groene kleurstof aan het was te ontnemen, was ongeschikt om het harde was te ontkleuren. Het tegenovergestelde was wel mogelijk. Een kolom, welke gediend had om bruine was te ontkleuren werkte nog krachtig in op het groene product.

De capaciteit van de vollersaarde om groene kleurstof op te nemen is veel grooter dan die ten opzichte van de bruine kleurstof.

Het bovenstaande verklaart, waarom men geen voldoende resultaat krijgt, indien de wasoplossing met een groote hoeveelheid aarde tegelijk gemengd wordt. De aarde werpt zich namelijk direct op de groene kleurstof doch is dan tevens momentaan ongeschikt geworden voor verdere werking.

Bij de filtratiemethode vervalt dit bezwaar daar de wasoplossing daarbij *achtereenvolgens* met nieuwe silicaat-deelen in aanraking komt.

Voor de technische toepassing van deze methode acht ik echter een voorafgaande omkristallisatie noodzakelijk. Hierbij wordt de groote overmaat kleurstof met het weke produkt verwijderd en heeft men bovendien het zeer groote voordeel, dat elke kolom aarde tweemaal gebruikt kan worden, n.l. *eerst* voor de harde fractie, *daarna* voor de weke. En eindelijk krijgt men bij de toepassing dezer raffinagemethode het was gesplitst in produkten, die op grond van hunne uiteenlopende physische en chemische eigenschappen gemakkelijker verschillende toepassingen

zullen vinden dan het oorspronkelijke gecompliceerde mengsel.

Het bleek langs dezen weg mogelijk het was met een viervoudige hoeveelheid vollersaarde lichtgeel te maken.

Zoals te verwachten was kon de vollersaarde na gebruik geregenereerd worden, doch moest daarbij dan een deel van haar ontkleuringsvermogen inboeten. Een gedeeltelijke regeneratie kan ook plaats hebben door de aarde zoo volkomen mogelijk met benzine uit te wasschen. Vollersaarde oefent n.l. zoowel op de kleurstof als op het was een aantrekkende werking uit. Waarschijnlijk is er bij elke temperatuur een evenwichtstoestand tusschen vastgelegde kleurstof, was, en oplossing. Bij het uitwasschen met zuivere benzine wordt eerst voornamelijk het was opgelost, doch op een gegeven oogenblik wordt het filtraat donker gekleurd en een deel van de kleurstof weer aan de vollersaarde onttrokken. Misschien kan van deze eigenschap in de praktijk gebruik gemaakt worden.

Een groot voordeel van de filtratiemethode is nog, dat het was na de ontcleuring bijna volkomen zijn onaangename reuk verloren heeft.

HOOFDSTUK VII.

Overzicht der verschillende produkten, verkregen bij de bereiding en raffinage van rietwas en hunne toepassing.

§ I. DE VERSCHILLENDE PRODUCTEN DER WASBEREIDING.

De produkten, die bij de bereiding en raffinage van ruwwas kunnen verkregen worden, zijn, zooals uit vroegere besprekingen af te leiden is, de volgende:

- I. Ruwe rietwas, verkregen door extractie van oud filtervuil.
 - II. Ruwe rietwas, verkregen door extractie van versch filtervuil.
 - III. Harde rietwas
 - IV. Weeke rietwas
- } Verkregen door omkristallisatie
} der sub I en II genoemde stoffen.
- V. De sub I, II, III en IV genoemde stoffen, geraffineerd volgens de chloorbleekmethode.
 - VI. De sub I, II, III en IV genoemde stoffen, geraffineerd volgens de filtratiemethode.

In het voorgaande hoofdstuk gaven we de samenstelling van de onder I en II genoemde produkten.

Bij de scheiding in harde en weeke fractie heeft naast de splitsing der kleurstof, hoofdzakelijk een scheiding tusschen glycerid (vet) en onverzeepbaar (was) plaats. De weekere fracties zullen zich door een hooger verzeepingscijfer en joodgetal van de

hardere fracties onderscheiden. Het hangt geheel af van de oorspronkelijke samenstelling van het ruwwas en van de omstandigheden, waaronder de omkristallisatie plaats heeft, of de scheiding meer of minder volledig is. Een volkomen scheiding, waarbij men een harde was, geheel vrij van glyceriden verkrijgt, heeft eerst plaats na ettelijke omkristallisaties. Cijfers voor de samenstelling van „harde” en „weeke” was worden hier dan ook niet gegeven, daar men naar willekeur de scheiding meer of minder volledig kan doen zijn, en daarmee de „constanten” naar willekeur kan wijzigen.

Bij de raffinage der genoemde ruwwassoorten door middel van de filtratiemethode ondergaan zij geen verandering in chemische eigenschappen. Van de fysische eigenschappen worden uitsluitend kleur en reuk gewijzigd.

Anders is het bij de chloorraffinage. De daarbij verkregen produkten bleken zoowel fysisch als chemisch veranderd te zijn, hetgeen op de toepassing dier produkten invloed kan uitoefenen.

Een hoeveelheid harde was, volgens de chloraatmethode gebleekt, bleek brozer te zijn dan het oorspronkelijk produkt; toch scheen de hardheid niet noemenswaard verminderd. De kleur was wel mooi lichtgeel, maar het produkt had niet dat mooie porseleinachtige van de producten, verkregen bij de filtratiemethode. Een wasplaatje van nog geen cM dikte was reeds geheel ondoorschijnend, in tegenstelling met een dergelijk plaatje uit was, volgens de mechanische methode geraffineerd; dit laatste was zelfs in platen van

meerdere cM. dikte nog zeer goed doorschijnend.

Het smeltpunt was na de chloorbehandeling eenige graden C. gedaald. De glanskracht scheen niet merkbaar verminderd.

Bij verhitting boven 100° C. werd het gechloreerde was spoedig donkergeel om na eenigen tijd bruin en ten slotte geheel zwart te worden.

Bij analyse van het oorspronkelijke en het gebleekte was werden volgende cijfers verkregen:

	Oorspronkelijke ruwwas.	Met chloor gebleekte was.
Smeltpunt. . . .	76° C.	72° C.
Zuurgetal. . . .	9.—	21.7
Verzeepingsgetal .	49.—	126.—
Joodgetal	14.2	0.0
Acetylgetal	58.—	120.—
Asch	1.2 0/0	1.3 0/0

Bij de uitvoering van deze analyse bleek alras, dat het was door de chloorbehandeling een ingrijpende verandering had ondergaan, hetgeen het onderzoek zeer bemoeielijkte.

Het zuurgetal kon niet op de gewone manier bepaald worden. Nadat het was in warmen alcohol was opgelost, gaf de toevoeging van alcoholische kali spoedig een donkerbruine verkleuring, waardoor de overgang niet kon worden waargenomen. Daarom werd getracht deze bepaling bij lagere temperatuur uit te voeren. \pm 1 Gr. was werd in een maatkoljje van 100 cc. eerst met spiritus fortior aan terugvloeibuis gekookt en, het koljje na afkoeling, tot de streep aangevuld. Vervolgens na omschudden, afgefiltreerd van de groote

hoeveelheid onopgelost gebleven was. Men mag aannemen, dat de vrije zuren in de oplossing opgelost waren gebleven.

De titrage was toen vrij goed uitvoerbaar, ondanks het feit, dat de roode kleur (phenolphthaleïne als indicator) spoedig in een geelbruine overging. Het gevonden zuurgetal 21.7 is waarschijnlijk toch nog te hoog en een gevolg van ontleding van opgeloste chloorverbindingen.

Het hoge verzeepingscijfer van het gebleekte was, vergeleken met dat van het oorspronkelijke, is ook toe te schrijven aan de aanwezigheid van gechloreerde produkten die door KOH. ontleed worden. Na de verzeeping werd het reactieprodukt met veel water verdund en afgefiltreerd. In het filtraat werd met zekerheid chloride aangetoond. Vóór de verzeeping kon in het produkt geen vrij chloor worden geconstateerd.

Het acetylgetal kon niet met juistheid bepaald worden, daar het was bij het koken met azijnzuuranhydried zwart werd, en het geacetyleerd produkt na de verzeeping moeielijk te titreeren was.

§ 2. DE TOEPASSINGEN VAN WAS IN HET ALGEMEEN.

Reeds sinds onheugelijke tijden heeft was een belangrijke rol in het praktische leven der volkeren gespeeld. De Grieken en Phoeniciërs gebruikten bijenwas voor verschillende doeleinden en waren reeds met bleekmethoden vertrouwd, want PLINIUS maakt melding van apparaten, welke dienst deden bij de zonnebleek. Hoofdzakelijk diende het was voor verlichtingsdoel-

einden, de vervaardiging van luxevoorwerpen, schrijftafelen, enz. en zelfs in de schilderkunst van dien tijd schijnen met was gemengde verfstoffen reeds toepassing te hebben gevonden ¹⁾).

Langen tijd bleef bijenwas het eenige lichaam, dat als „was” uitgebreide toepassing vond, doch met de ontdekking van het stearinezuur en het gebruik daarvan voor de vervaardiging van kaarsen (1825)²⁾, gevolgd door de toepassing van paraffine en ceresine (\pm 1850) voor ditzelfde doel, was een schijnbaar niet te overwinnen concurrent op de wereldmarkt opgetreden en moest bijenwas een groot deel van zijn afzetgebied prijs geven. Behoudens het enorme gebruik in de katholieke kerken, waar op grond van een kerkelijk voorschrift slechts bijenwas mag gebrand worden, — *cera ex apibus parata* — wordt het dan ook bijna niet meer als materiaal voor de *kaarsenfabricage* gebezigd.

Doch door uitbreiding van velerlei toepassingen in verschillende andere richtingen, is het afzetgebied van was niet ingekrompen, maar heeft zich integendeel ontzaggelijk vergroot, zoodat zelfs spoedig de produktie van bijenwas alleen, niet meer in de behoefte aan was kon voorzien en andere wassen met overeenkomstige eigenschappen, waardevolle handelsprodukten werden.

Zoo werd omstreeks 1850 ³⁾ een aanvang gemaakt met den export van Carnaubawas uit Brazilië, en neemt

¹⁾ SEDNA. Das Wachs und seine technische Verwendung. A. HARTLEBEN's Verslag, blz. 1.

²⁾ MUSPRATT. Bd. V. blz. 102.

³⁾ HEFTER. Technologie der Fette und Oele, Bd. II, Berlin. 190, S. 841.

deze wassoort thans een zeer belangrijke plaats op de wereldmarkt in, zooals uit onderstaande cijfers blijkt:

UITVOER VAN CARNAUBAWAS UIT BRAZILIË:

in 1901 . .	997,000 Kg.	Waarde . .	996,000 Mk.
1903 . .	1,927,000 „	„ . .	2,562,000 „
1905 . .	1,896,757 „	„ . .	4,239,000 „
1906 . .	2,559,247 „	„ . .	8,567,000 „

De prijs van Carnaubawas in den groothandel is aan belangrijke schommelingen onderhevig en varieert van 180 tot 300 Mk. per 100 Kg.

Op de wereldmarkt verschijnen thans jaarlijks ongeveer 4,000,000 Kg. van deze wassoort, die voor een groot deel door Amerika verbruikt worden. Voor Europa is Hamburg de voornaamste invoerhaven; in het afgelopen jaar werd door deze stad meer dan 1.5 miljoen Kg. Carnaubawas ingevoerd. De werkelijke produktie van Carnaubawas moet nog belangrijk grooter zijn dan bovenstaande cijfers aangeven, daar een groot gedeelte van het produkt in Brazilië zelf verbruikt wordt.

De tegenwoordige toepassingen van het was zijn velerlei en berusten grootendeels (het verbruik als kaarsenmateriaal uitgesloten) op de fysieke eigenschappen van het produkt. Tot de eigenschappen, die voor de praktijk van het meeste belang zijn, behooren:

De hardheid.

Het smeltpunt.

De glanskracht.

Zoo doet Carnaubawas op grond van zijn hardheid dienst bij de vervaardiging van phonograafrollen en

grammophonplaten. Het is thans het meestgebruikte middel voor verhooging van de hardheid van vet- en wasmengsels. Ook vindt Carnaubawas toepassing om het smeltpunt van dergelijke mengsels te verhoogen.

De groote glanskracht wordt benut bij de vervaardiging van linoleum-, meubel- en schoenwas. Vooral het verbruik als schoenwas heeft in de laatste jaren zeer groote afmetingen aangenomen; de „ouderwet-sche” schoensmeer — meestal het verkoolde mengsel van melasse en zwavelzuur — is in enkele jaren bijna geheel verdrongen door de „moderne” creamsoorten, waarin zich meestal een kleiner of grooter percentage bijen- of carnaubawas bevindt.

Bovendien wordt was op grond van zijn physische eigenschappen gebruikt bij de vervaardiging van een reeks van preparaten, die de meest uiteenloopende toepassingen vinden, zoowel op het gebied van kunst, huishouding, techniek als geneeskunde. Zoo wordt het gebezigd voor het wassen, polijsten en apprêteeren van verschillende stoffen, het batikken, bij de bereiding van waszalven, pleisters, pomaden, inktsoorten, enz., bij de vervaardiging van wasbloemen, cerophanien, plastische massa's, kunstmatige honigraten, zegellak, vernissen, enz.

Op grond van dit uitgestrekte veld van toepassingen mag men een wassoort, die oeconomisch kan gefabriceerd worden en die een of meer der gebruikelijke wassoorten geheel of gedeeltelijk bij de verschillende toepassingen zou kunnen vervangen, een ruim afzetgebied voorspellen.

§ 3. MOGELIJKE TOEPASSINGEN VAN DE UIT FILTERVUIL
TE VERKRIJGEN PRODUKTEN.

Ruwwas, verkregen uit versch, niet-gebroid filtervuil.

De toepassing van ruwwas uit versch filtervuil zal een andere kunnen zijn dan die van oud filtervuil. Bij de extractie van versch filtervuil verkrijgt men n.l. een produkt, dat al naar de verwerkte rietvarieteit meer of minder glyceriden bevat en als gevolg daarvan meer of minder week is. Het voordeel van het gebruik van versch filtervuil is, dat men *alle* vet- en wasachtige stoffen, die daarin aanwezig zijn technisch wint. Schijnbaar is de kwaliteit van het gewonnen produkt minder, doch hiertegenover staat een grootere opbrengst dan bij de verwerking van oud filtervuil. De hoeveelheid in versch filtervuil aanwezige, in benzine oplosbare stoffen varieert van 10—18 0/0, berekend op droge stof. Bij extractie met alcohol wordt nog meer opgelost (ik vond voor Antiguavuil 21—22 0/0), doch de toekomst zal moeten uitmaken of het aldus gewonnen produkt, door de aanwezigheid van een grootere hoeveelheid harsachtige stoffen, niet minder bruikbaar is.

Door de reeds vroeger besproken eenvoudige omkristallisatie kan men het was scheiden van de vetten. De laatsten bestaan grootendeels uit oleïne, stearine en vermoedelijk ook palmitine naast andere vetachtige lichamen. Voor de zeepfabricage zou dit produkt goed gebruikt kunnen worden.

Van praktisch belang kan wellicht het gehalte aan lecithine blijken te zijn. SZYMANSKI vond in olie uit

serehziek riet ± 6 % van deze kostbare stof. In de laatste jaren vindt lecithine uitgebreide toepassing in de geneeskunde als middel tegen neurasthenie, zenuwzwakte, enz.

Ruwwas, verkregen uit gebroeid filtervuil. Gaat men uit van filtervuil, dat langen tijd aan de lucht heeft gelegen en daarbij in broeiing is overgegaan dan heeft het ruwwas geheel andere eigenschappen.

Alle gemakkelijk gistbare stoffen, zooals suikers, glyceriden, zijn dan verloren gegaan en van de in benzine oplosbare bestanddeelen is in hoofdzaak het eigenlijke resistente rietwas overgebleven. Door de verdwijning van een groot percentage van deze gemakkelijk gistbare stoffen blijft, ondanks het verlies van het grootste deel der glyceriden, toch nog het gehalte aan was hoog genoeg om een winning daarvan oeconomisch te doen plaats hebben; ik vond bij analyse van eenige monsters gebroeid filtervuil ± 10 % was, op droge stof berekend.

Al is dus voor het oogenblik de verwerking van gebroeid filtervuil aan te bevelen, omdat men daarbij direct een beter produkt verkrijgt, toch is het nog zeer de vraag of het, bij rationeele uitvoering van het wasbedrijf, niet loonend is ook de vetachtige lichamen te winnen, dus versch filtervuil te extraheeren, al verkrijgt men daarbij schijnbaar een minderwaardig produkt.

De gekleurde — zoonoodig geharde was — kan reeds ongeraffineerd voor verschillende doeleinden toepassing vinden, zooals voor de vervaardiging van phonograafrollen, schoensmeerpreparaten enz. Vooral voor de

vervaardiging van dit laatste artikel is rietwas bij uitnemendheid geschikt, daar de glanskracht van het produkt zeer groot is, en, voor zoover dat beoordeeld kan worden, die van bijen- en Carnaubawas overtreft.

De hardheid van het eigenlijke rietwas overtreft verre die van bijenwas en komt die van Carnaubawas zeer nabij. Daar bovendien de „geharde” wassoorten smeltpunten van 80—90° C hebben, zal in verschillende gevallen Carnaubawas (smeltpunt 82—87° C) door dit ruwe produkt kunnen vervangen worden, indien ten minste de donkere kleur geen beletsel is.

Een andere toepassing, vooral voor Indië van belang, is het gebruik bij het batikken. Op Java moeten voor dit doel belangrijke hoeveelheden was geïmporteerd worden, zooals uit onderstaande cijfers blijkt:

INVOER VAN WAS OP JAVA:

IN DE MAAND JULI 1907.	IN DE MAAND JULI 1908.	VAN 1 JAN.—ULT ^o . JULI.	
		1907.	1908.
23.195 Kg.	16.944 Kg.	121.882 Kg.	107.866 Kg.

Uit Indië werd mij bericht, dat bij een proefneming gebleken was, dat het rietwas voldeed aan de eischen, welke een batikster aan dit produkt stelde.

Ten slotte zij nog opgemerkt, dat het ruwe rietwas gebruikt zou kunnen worden bij de vervaardiging van kabelwas, wasfakkels, enz.

De geraffineerde produkten. Door de raffinage, hetzij volgens de chloorbleek hetzij volgens de mechanische methode, verkrijgt men witte of lichtgeel gekleurde

produkten, die een ruimer veld van toepassing hebben dan de donkerbruingekleurde ruwprodukten.

De gele produkten der chloorbleek kunnen gebezigd worden bij de vervaardiging van meubelwas, lichtgekleurde schoencreamsoorten, enz.

De harde produkten, verkregen bij de mechanische bleekmethode komen in aanmerking voor bijna alle in § 2 van dit hoofdstuk genoemde toepassingen. Deze produkten bestaan uit zuivere plantenwas van bijzonder goede kwaliteit, die bij de raffinage niet in het minst geleden hebben.

§ 4. ENKELE PROEFNEMINGEN, IN VERBAND MET DE MOGELIJKE TOEPASSINGEN VAN RIETWAS.

Hoewel het dus zeer waarschijnlijk is, dat rietwas op grond van zijne eigenschappen een ruim veld van toepassingen zal vinden, zal toch de groote praktijk dit nog moeten bewijzen.

Om mij te orienteeren omtrent de al of niet bruikbaarheid van rietwas voor de vervaardiging van enkele technische preparaten werden eenige proefnemingen uitgevoerd. Ik bereidde eerst volgens bestaande recepten¹⁾ een aantal preparaten, zooals schoenwas, meubelwas en zegellak, en verving daarna één of meer der samenstellende bestanddeelen door rietwas. De eigenschappen van de aldus verkregen produkten werden met elkaar vergeleken. Uit den aard der zaak

¹⁾ Verschillende recepten vindt men, in :

SEDNA. Das Wachs und seine technische Verwendung.

MAX VON WALDHEIM. Chemisch-technische Spezialitäten und Geheimnisse. Wien und Leipzig, 1904.

HOPKINS. The scientific American Cyclopaedia. New-York. 1893.

kon hier slechts een oordeel over de *vermoedelijke* bruikbaarheid worden uitgesproken, een *afdoende* beoordeeling van dergelijke handelsprodukten zal in de toekomst door de betreffende vakkundigen moeten worden gegeven.

Schoenwas. Als voornaamste bestanddeel voor schoenwas van goede kwaliteit wordt altijd de een of andere wassoort — meestal bijen- of Carnaubawas — gebezigd. Goedkoopere soorten bestaan vaak uit waterhoudende emulsies, welke verkregen worden door gedeeltelijke verzeeping van mengsels van vetten, wassen, paraffine, enz. met kaliumcarbonaat. Ook spelen hier vaak harsen, „Carnauba Wachsrückstände”, Montanwas, enz., een belangrijke rol.

Een zwarte schoenwas, welke evengoed aan het verkregen doel beantwoordde als de produkten, volgens bestaande recepten, werd bereid door samensmelting van:

Bijenwas	1 deel.
Harde ruwe rietwas	4 deelen.
Terpentijn	6 deelen.
Nigrosine	1 deel

Meubelwas. Deze bestaat meestal ook uit een mengsel van was en ceresine, opgelost in terpentijn of benzine. Bij gebruikmaking van harde rietwas heeft men slechts weinig materiaal noodig om een meubelwas van zalfachtige consistentie te verkrijgen. Eén deel harde rietwas, opgelost in 6 à 8 deelen terpentijn, geeft reeds een geschikte meubelwas, van de gewenschte consistentie. Dit preparaat werd tot groote tevredenheid in de huishouding gebruikt; het geeft de daarmee bewerkte meubelen een bijzonder mooie glans.

Zegellak. Bij de vervaardiging van zegellak wordt als voornaamste bestanddeel schellak gebezigd, naast harsen, venetiaansche terpentijn, cinnaber, enz. Het was van belang na te gaan of rietwas, het kostbare schellak geheel of gedeeltelijk in dergelijke mengsels kon vervangen. Daartoe werd eerst zegellak van volgende samenstelling vervaardigd:

Schellak	12 deelen.
Terpentijn	8 „
Cinnaber	9 „
Terpentijnolie.	2 „
Magnesia	3 „

Daarna werd een vijftal monsters lak volgens bovenstaand recept gemaakt, met die wijziging, dat de 12 deelen schellak vervangen werden door:

1 ^e	10 deelen schellak	en 2 deelen harde was
2 ^e	8 „	„ „ 4 „ „ „
3 ^e	6 „	„ „ 6 „ „ „
4 ^e	4 „	„ „ 8 „ „ „
5 ^e	2 „	„ „ 10 „ „ „

De volgens 1^e en 2^e gemaakte laksoorten weken in eigenschappen niet merkbaar af van zegellak, volgens het oorspronkelijk recept vervaardigd. Bij het volgens 3^e gemaakte preparaat begon de invloed van de wastoevoeging eenigszins merkbaar te worden. Bij verhitting liep het lak te snel van den stang af. De volgens 4^e en 5^e gemaakte lakstangen vertoonden dit euvel sterker, bovendien bleef het lak na gesmolten te zijn geweest, veel langer week.

Alle preparaten waren echter bruikbaar. Op grond van deze proeven achten we het zeer goed mogelijk,

dat rietwas, al is het dan ook slechts gedeeltelijk, schellak bij de vervaardiging van zegellak kan vervangen.

Het verhoogen van het smeltpunt van was-vetmengsels.
Ook werd de invloed nagegaan, welke toevoeging van rietwas heeft op het smeltpunt van stearinezuur, ceresine en paraffine. Het rietwas, dat hiervoor gebezigd werd, is verkregen door omkristallisatie van uit oud filtervuil geëxtraheerde ruwwas en had een smeltpunt van 84° C. De resultaten zijn in onderstaande tabellen vereenigd, waarin ook de cijfers opgenomen zijn, welke VALENTA 1) bij overeenkomstige proefnemingen met Carnaubawas verkregen heeft.

TOEGEVOEGDE CARNAUBA- OF RIETWAS IN %.	SMELTPUNT VAN HET MENGSEL VAN HANDELSSTEARINEZUUR VAN SMELTPUNT:	
	58° C. MET CARNAUBAWAS.	49.5° C. MET RIETWAS.
5	69.75° C.	65° C.
10	73.75° C.	68° C.
15	74.55° C.	70.5° C.
20	75.20° C.	72.5° C.
25	75.80° C.	74° C.

TOEGEVOEGDE CARNAUBA- OF RIETWAS IN %.	SMELTPUNT VAN HET MENGSEL VAN CERESINE VAN SMELTPUNT.	
	72.7° C. MET CARNAUBAWAS.	70° C. MET RIETWAS.
5	79.10° C.	72° C.
10	80.56° C.	73.1° C.
15	81.60° C.	74° C.
20	82.53° C.	75° C.
25	82.95° C.	76° C.

1) Zeitschrift f. Anal. Chem. 23 p. 257

TOEGEVOEGDE CARNAUBA- OF RIETWAS IN %.	SMELTPUNT VAN HET MENGSEL VAN PARAFFINE VAN SMELTPUNT.	
	60.5 ^o C. MET CARNAUBAWAS.	42 ^o C. MET RIETWAS.
5	73.9 ^o C.	58 ^o C.
10	79.2 ^o C.	62 ^o C.
15	81.10 ^o C.	66 ^o C.
20	81.50 ^o C.	68 ^o C.
25	81.70 ^o C.	69.5 ^o C.

De verhooging van het smeltpunt springt vooral in het oog bij de laagsmeltende lichamen. Een toevoeging van slechts 5 0/0 rietwas heeft bij handelsstearinezuur en paraffine een smeltpuntsverhoging van 15—16^o C. ten gevolge.

HOOFDSTUK VIII.

De technische winning van rietwas.

§ 1. AANWIJZINGEN IN DE LITTERATUUR OMTRENT DE MOGELIJKHEID EENER TECHNISCHE GEWINNING VAN RIETWAS.

Aan AVEQUIN komt ongetwijfeld de eer toe het eerst gedacht te hebben over de mogelijkheid rietwas technisch te winnen, zooals blijkt uit eene door hem in 1840 gepubliceerde verhandeling ¹⁾. Een procédé, waarbij het was gewonnen zou worden „par le grattage de la canne, serait très long et peu économique”. Hij heeft dan ook een anderen weg ingeslagen om grootere quantiteiten was tot zijne beschikking te krijgen, n.l. door afschuimen van het niet gekalkte sap. Zijne methode is belangrijk genoeg om de beschrijving hiervan volledig over te nemen :

„En passant les cannes au moulin, pour en extraire „le jus, une partie de cette matière (het was n.l.) se „détache par la pression. Elle est entraînée par le „jus de cannes et vient nager à la surface des bacs, „sous forme de poudre blanche. On prend ce jus de „cannes, on le porte à l'ébullition, à une chaleur douce,

¹⁾ Annales de Chimie et de Physique. Tome LXXV, 2e Serie p. 218.

„sans y ajouter du lait de chaux; on recueille soigneusement toutes les écumes lorsqu'elles sont bien formées, on les lave, on les fait macérer dans l'alcool faible pour en lever toute la partie sucrée et pour détruire la viscosité, qui s'oppose aux lavages à l'eau. On les met égoutter sur une toile et on les fait sécher. Amenées à cet état on les réduit en poudre, ou les traite par l'alcool à 36° à froid, dans le but d'en séparer la chlorophylle ou matière verte. On renouvelle l'alcool à plusieurs reprises, ou jusqu' à ce qu'il ne prenne plus de teinte verte; alors on jette le tout sur un filtre et on le fait sécher. On prend ce résidu qui contient la cérosie, on le traite par l'alcool à 36° bouillant; on passe à travers une toile de lin serrée, et on exprime fortement. L'alcool en se refroidissant se prend en masse comme s'il contenait une solution de savon animal. On récitera ce traitement par l'alcool bouillant, jusqu' à ce qu'il n'enlève plus de cérosie; enfin on sépare l'alcool par la distillation”.

Het verkregen was had echter nog een „mooie” groene kleur. Deze kleur werd zóó stevig vastgehouden, dat de koude alcohol ze er niet aan onttrekken kon. Op het oogenblik dat het was op de oppervlakte van het sap smelt, zou het zich volgens AVEQUIN verbinden met het chlorophyl uit het riet afkomstig.

30 Liter sap van gestreep riet gaven 25.5 Gr. was.

Door voorzichtig „schrappen” kon van een stengel violet riet 2 Gr. gewonnen worden. AVEQUIN berekent, dat een fabriek, welke per maaltijd 3000 morgen riet maalt, meer dan 10.000 Kg. was zou kunnen leveren.

In hoever AVEQUIN gemeend heeft bovenstaande methode als een voor de suikerfabriek technisch bruikbare te doen benutten, is uit zijne verhandeling niet te leeren. Begrijpelijk is het echter, dat ze in het groot niet is toegepast. Na AVEQUIN'S verhandeling vindt men betreffende de mogelijke technische winning van het was slechts weinig uitvoerige gegevens in de litteratuur. Van jongeren datum zijn eenige algemeene aanwijzingen in deze richting, die, voor zoover mij bekend is, tot nu toe geen aanleiding tot de fabriekmatige verwerking van filtervuil op rietwas hebben gegeven.

Eenige interessante gegevens zijn gepubliceerd in het Louisiana Bulletin No. 91 pag. 33 door BROWNE en BLOUIN. In een uitvoerig opstel worden de in Louisiana gebruikelijke sapzuiveringsmethoden behandeld, waaraan wij het volgende ontleenen: Bij de alkalische sapzuivering met *kalk alleen* scheidt het neerslag zich in een bovendrijvende schuimlaag en een bezinkend neerslag. Volgens BEESON is de approximatieve samenstelling van het:

	Asch.	Albuminoiden.	Vet, was, vezel.
drijvende neerslag:	21.9 0/0	18.9 0/0	59.2 0/0
bezonken " :	23.7 0/0	15.6 0/0	60.7 0/0

Meer gebruikelijk is daar een methode, waarbij het sap eerst gesulfiteerd wordt tot 3 à 5 cc. $\frac{N}{10}$ zuur per 10 cc. sap, en vervolgens met kalk geneutraliseerd en gedefecueerd. De hoeveelheid neerslag bedraagt gemiddeld 0.3 à 0.45 0/0 op saggewicht. Het neerslag gedroogd aan de lucht had volgende samenstelling:

	Campagne 1903.	1904.
Water	4.05	4.49
Was en vetten	32.57	19.71
Proteïnstoffen	23.63	21.75
Asch en aardachtige stoffen	9.48	20.45
Vezelstof	8.25	10.37
Gommen, enz.	22.02	23.23
	100.00	100.00

Betreffende het was wordt de volgende opmerking gemaakt: 1)

„A remarquer est la quantité considérable de graisses „et cire qui fait de ce produit la meilleure matière „première pour préparer la cire de canne. En chauffant „le précipité avec de l'alcool et en filtrant à chaud, la „cire cristallisera presque immédiatement. On purifie „en répétant l'opération plusieurs fois, on obtient de „la cire à point de fusion 81°, parfaitement pure.”

In een voordracht door den heer A. GALJEMA VERHEUL te Soerabaia in Maart 1907 gehouden 2), getiteld „algemeene beschouwingen over filtratie”, wordt ook op rietwas gewezen.

Als gemiddelde in den maaltijd 1905, was de samenstelling van het filtervuil te Ketanggoengan West, na droging, als volgt:

Water	5.91	
Polarisatie	15.76	
Glucose	0.79	
Ampas	21.42	
Ruw vet	14.84	(opl. in CHCl_3)
Eiwit	12.—	
Asch	24.78	
Totaal	95.50	

1) Zie referaat. Bulletin de l'Ass. des. Chim. Tome 25. p. 622.

2) Handelingen van het achtste congres van het Algemeen Syndicaat van Suikerfabrikanten op Java. Blz. 408 e. v.

Transport	95.50	
Org. N. S.	4.50	(door aftrek)
	<u>100.—</u>	
Rhd. Aanw. suiker	77.80	

In verband met een voordracht „over het nuttig effect van superphosphaatbemesting op minderwaardige gronden”, op ditzelfde congres gehouden, werd door den heer GALJEMA VERHEUL opgemerkt:

„Aangenomen, dat het filtervuil van bovenstaande „samenstelling met waterhoudende spiritus of met een „andere vetoplossende extractievloeistof, geëxtraheerd „werd, dan zouden daaruit verdwijnen:

	4.5 0/0	N. S.
	15.76 0/0	Polarisatie
	0.79 0/0	Glucose
	14.84 0/0	Rietwas
totaal	<u>35.89 0/0</u>	

Waardoor zou resteeren: totaal 64.11 0/0, n.l.:

9.23 0/0	Water
33.41 0/0	Ampas
38.65 0/0	Asch, met ± 50 0/0
$\text{Ca}_2 \text{P}_2 \text{O}_7$	of ± 25 0/0 $\text{P}_2 \text{O}_5 =$
± 9 0/0	op oorspronkelijke stof.
18.71 0/0	Eiwit = 3 0/0 N.

„Resteert dus een meststof met 3 0/0 N en ± 9.6 0/0 „ $\text{P}_2 \text{O}_5$, nog daar gelaten de mogelijkheid van de te „winnen suiker en een nieuw produkt, het rietwas, „dat zeker wel te plaatsen zoude zijn als surrogaat „voor paraffine of bijenwas”.

Het is mij uit bovenstaande cijfers echter niet recht duidelijk op welke wijze de 4.5 0/0 nietsuiker en de

suiker verwijderd worden. In verdunde spiritus is het was zoo goed als onoplosbaar en zal alleen de suiker gedeeltelijk oplossen. Wordt een andere vetoplossende extractievloeistof genomen, dan lossen uitsluitend vetten en was op, en blijven *alle* andere bestanddeelen onopgelost terug. Bovendien wordt hier geen melding gemaakt van de hoog noodige raffinage, waardoor het was eerst voor het genoemde doel geschikt zou kunnen zijn.

Thans zullen we aan de hand van de door ons genomen proeven de manier bespreken, waarop o. i. de winning van was uit filtervuil in rietsuikerfabrieken zou kunnen plaats hebben.

De bewerkingen, die daartoe noodig zijn, kunnen onder de volgende rubrieken gerangschikt worden:

- a. Voorbereiding voor de extractie.
- b. Extractie.
- c. Raffinage.

§ 2. DE VOORBEREIDING VOOR DE EXTRACTIE.

Het filtervuil verlaat de persen in den vorm van groote stukken perskoek, welke meestal 60—70 0/0 water bevatten. Door uitstoomen der persen kan het watergehalte meestal tot 50 0/0 naar omlaag gebracht worden, doch loopt men in enkele gevallen gevaar, dat het was smelt en in het sap komt, hetgeen niet gewenscht is. Voor de extractie met benzine zal het noodig zijn de schuimaarde te drogen; bij het gebruik van sterken alcohol zou men door een doelmatige inrichting dit drogen misschien kunnen vermijden, daar deze

alcohol zich dan met het water mengt, en men door rectificatie van den eerst verkregen verdunden alcohol het water kan verwijderen. Vooral voor fabrieken, waar tevens de melasse op alcohol verwerkt wordt en dus rectificeerapparaten aanwezig zijn, of die een gunstige verbinding met een melassespiritusfabriek hebben, kan het extraheeren met alcohol aangewezen zijn.

De overmaat water, welke zich in het schuim bevindt, kan men laten verdampen door het vuil aan de lucht uit te spreiden en eventueel aan de tropische zonnearmte bloot te stellen. Daarna kan het vuil door een verkleiningsmachine in stukjes van erwtegrootte worden verdeeld en deze stukjes in de zon nagedroogd. Het is echter zeer goed mogelijk, dat bij filtervuil, hetwelk veel ampasvezel bevat, dit machinale verkleinen niet noodig is en men kan volstaan met een grondig drogen en vervolgens stuk slaan tot niet al te kleine stukjes.

Het drogen in de zon heeft het bezwaar, dat men van het weer afhankelijk is en bovendien arbeidsloon te betalen heeft voor het omwerken der massa. Deze laatste uitgave behoeft echter bij Javaansche arbeidskrachten niet veel te bedragen.

Het drogen kan ook op de een of andere warme plaats in de fabriek geschieden, b.v. boven de ketels of op de eventueel aanwezige economisers, voor zoover natuurlijk de plaatselijke omstandigheden dit toelaten.

Ook zij er op gewezen, dat men voor droging gebruik kan maken van de warme rookgassen, ¹⁾ welke door

¹⁾ Een op een dergelijk principe berustende drooginrichting, systeem HULLARD is in Egypte in gebruik. Daar dit toestel reusachtige quantiteiten natte ampas moet drogen, is het als zoodanig te groot en dus te kostbaar voor filtervuil.

middel van een exhaustor door een droogruimte gezogen kunnen worden. Hiervoor zou desnoods het rookkanaal te gebruiken zijn.

Fabrieken, die hun schuimaarde tijdens de campagne wenschen te bewaren, dienen er rekening mee te houden, dat het vuil, wanneer het in een onvoldoend geventileerde ruimte bewaard wordt, gaat broeien, en aanleiding tot verkoling of zelfs ontbranding kan geven. Daar het was zelf een zeer bestendige, stabiele verbinding is, is er geen bezwaar tegen het filtervuil eenvoudig buiten op een hoop te werpen en men kan dan door het aanbrengen van bamboe luchtkokers voor goede luchtcirculatie zorgen, waardoor overmatige temperatuursverhooging vermeden wordt. Het kan wellicht blijken, dat een voorafgaande broeiing van het filtervuil voor de *was*bereiding zeer gewenscht is.

§ 3. DE EXTRACTIE.

De tot heden gebruikelijke winning van plantenwas beperkt zich vrijwel tot het primitieve uitsmelten uit de betreffende plantendeelen. Bij de betrekkelijk geringe hoeveelheid was, vergeleken met de enorme kwantiteiten vetten, welke de natuur levert, heeft een winning van andere plantenwassen met behulp van extractieapparaten tot heden geen ingang kunnen vinden. In dit geval moest uit de bestaande extractieapparaten een keus gedaan worden, waarbij met het oog op de bijna onoplosbaarheid van het was in koude oplosmiddelen, als eerste voorwaarde gesteld moest worden, dat het apparaat heet extraheerde. Een der nieuwere apparaten,

waarmede in Duitschland in bestaande extractieinrichtingen voor overeenkomstige doeleinden goede resultaten werden verkregen, leek mij voor het doel bijzonder geschikt. Op eenige fabrieken op Java worden thans met dit apparaat proeven genomen.

Een beknopte beschrijving van de inrichting dezer extractieinstallatie laten wij hieronder volgen:

De afzonderlijke deelen (zie nevensstaande figuur), hoofdzakelijk van plaatijzer ¹⁾ vervaardigd zijn:

Extracteur A.

Distillateur B.

Calorisator C.

Condensator, gecombineerd met benzinereservoir D.

Waterafscheider 14.

Drukregelaar 11.

Veiligheidskleppen 10, benevens de daartusschen liggende pijpleidingen en appendages, welke grootendeels van koper zijn vervaardigd.

De extracteur bestaat uit een ketel voorzien van een vulgat, met daaroppassend deksel, dat in horizontale richting gedraaid kan worden, waardoor het vulgat geopend en gesloten wordt. Door middel van een met schroefbouten voorzien beugel kan het deksel hermetisch op den extracteur geklemd worden. Zijdelings bevindt zich een tweede opening 2, met daaropsluitend deksel, dat dienst doet bij het ledigen van den extracteur na de extractie. In den extracteur bevindt zich dicht bij den bodem een zeefplaat 9, welke uit een aantal losse, aan elkaar sluitende,

¹⁾ Voor extractie met alcohol zijn koperen apparaten aangewezen, daar ijzer te veel roest.

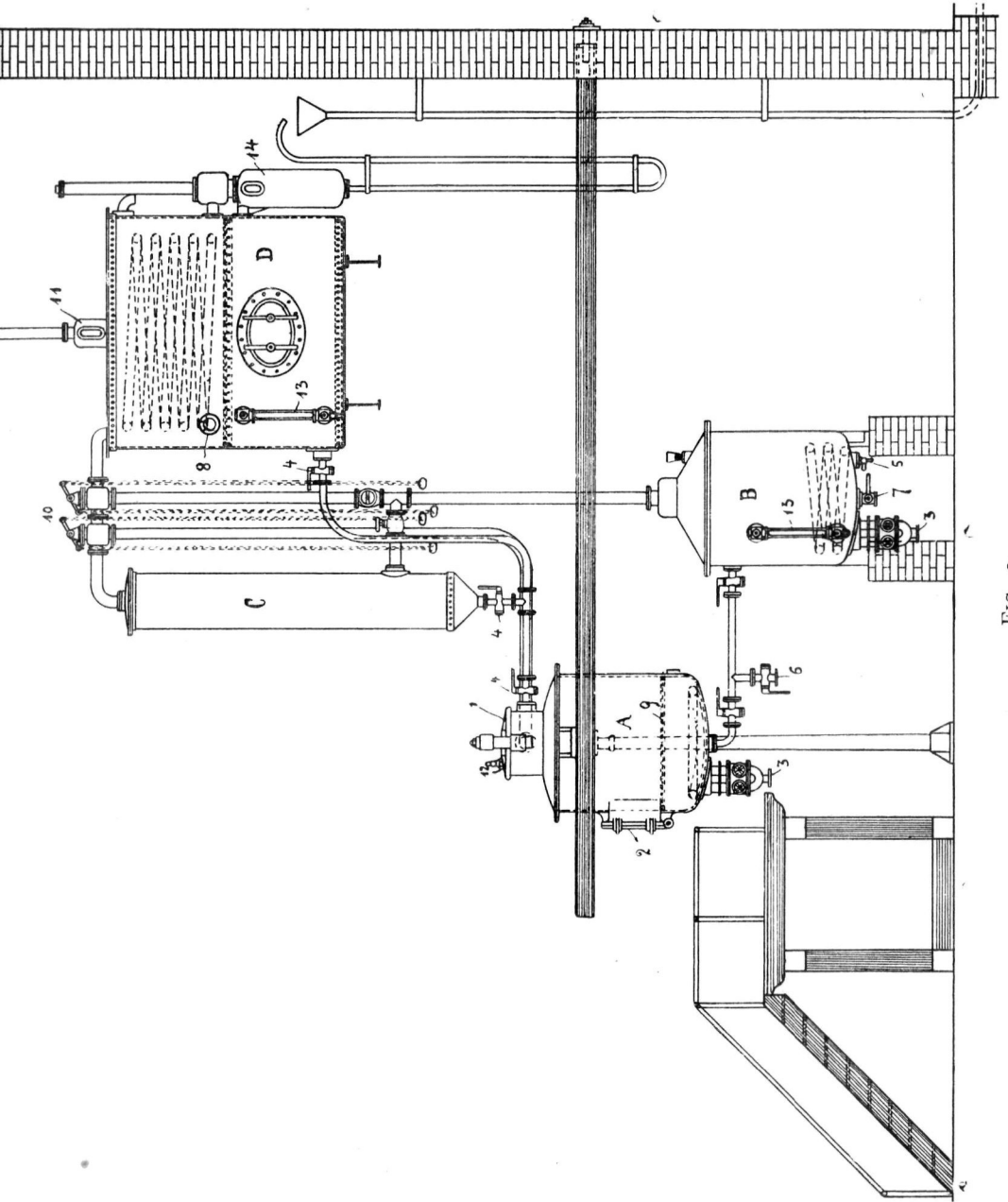


FIG. 2.

kleinere deelen bestaat. Bovendien bevinden zich in den extracteur eenige serpentijnen op verschillende hoogten aangebracht (in de figuur niet aangegeven), waarvan enkele geperforeerd, en als barboteurs ingericht zijn, terwijl andere gesloten zijn. Deze serpentijnen zijn elk voorzien van een buiten den extracteur liggenden stoomafsluiter. Een stel van deze afsluiters zien we onder aan den extracteur bij 3. De geperforeerde serpentijnen dienen om na de extractie met behulp van directen stoom de in het filtervuil achtergebleven benzine uit te drijven. De gesloten serpentijnen dienen uitsluitend voor de verwarming van den inhoud van den extracteur tijdens de extractie. Onder het vuldeksel bevinden zich de verbindingspijpen naar den hooger liggenden calorisor C en het bezinereservoir D.

Onder aan den bodem van den extracteur bevindt zich de verbindingsbuis met den distillateur B. Deze laatste is een plaatijzeren ketel van pijlglas voorzien. Dicht bij den bodem bevinden zich weer geperforeerde en gesloten stoomserpentijnen, welke door de afsluiters 3 met de stoomleiding in verbinding staan. De gesloten serpentijnen dienen voor de verdamping van de benzine tijdens de extractie. De geperforeerde serpentijnen voor het uitdrijven van de laatste resten benzine uit het gesmolten was. Door kraan 7 wordt het gewonnen was in gesmolten toestand afgetapt.

De in den distillateur B ontwikkelde benzinedampen worden naar omhoog geleid door een stijgbuis, welke in verbinding kan gebracht worden met den calorisor C en den condensator D. De verbinding met den calorisor heeft, zooals de figuur aangeeft, door een

horizontale zijbuis plaats, waarin zich een afsluiter bevindt. De verbinding met den condensator geschiedt door middel van een der afsluiters 10.

Het doel van den calorisorator is door luchtkoeling de benzine te verdichten onder vermindering van noodelooze afkoeling, zoodat de gecondenseerde vloeistof met een zeer hooge temperatuur, dicht bij haar kookpunt gelegen, door kraan 4 naar den extracteur vloeien kan. Op de teekening is de calorisorator zeer eenvoudig aangegeven en bestaat uit een langen cylinder, waarbij de luchtkoeling alleen aan het buitenoppervlak plaats heeft, hetgeen bij kleine apparaten voldoende is. Bij grootere apparaten is het afkoelend oppervlak van den calorisorator vergroot door het aanbrengen van één of meer verticale luchtcirculatiebuizen. Deze worden boven het dak der fabriek verlengd en doen dan dienst als trekkokers, waarbij door het aanbrengen van een klep de trek geregeld wordt. Zoonoodig kan de calorisorator als lucht- en waterkoeler tegelijk dienst doen door een der luchtbuizen voor watercirculatie in te richten. Hierbij dient vooral in het oog te worden gehouden, dat de waterkoeling niet te intensief mag plaats hebben, daar anders het voordeel van de luchtkoeling verloren gaat.

Eventueel niet in C gecondenseerde benzinedampen vinden gelegenheid over de veiligheidsventielen 10 naar den condensator te ontsnappen. De beide afsluiters 10 bestaan elk uit een gewone kraan, die door middel van de op de teekening aangegeven kettingen met handvatten geopend en gesloten kan worden. Boven deze kraan bevindt zich in elk der afsluiters een af-

zonderlijke doorlaat, die door een klepje met veer gesloten is. Door geringen overdruk der benzinedampen in den calorisorator wordt het klepje geopend en kan aldus ook bij gesloten stand der kraan benzinedamp naar den condensator ontwijken.

De condensator of koeler met het daaraan verbonden benzinereservoir D bestaat uit een grooten plaatijzeren bak, welke door een horizontaal tusschenschot in twee deelen gescheiden is. In de bovenste afdeeling bevindt zich de groote spiraalvormige koelserpentijn, die in het bovenste gedeelte van den waterafscheider 14 uitmondt.

Aan het horizontale tusschenschot is de drukregelaar 11 bevestigd, die met het benzinereservoir in verbinding staat. De drukregelaar bestaat uit een hydraulischen afsluiter met kijkglas, welke dient om overtoillge dampen uit het benzinereservoir te laten ontsnappen.

De waterafscheider 14 bewerkt de verbinding tusschen koelserpentijn en benzinereservoir en dient om het in den koeler gecondenseerde mengsel van water en benzine te scheiden, zoodat in het benzinereservoir door de korte zijbuis links van den waterafscheider alleen benzine stroomt. Deze waterafscheider bestaat in hoofdzaak uit een cilinder, met verticaal tusschenschot, waarin water en benzine zich tengevolge van hun verschil in soortelijk gewicht scheiden.

Uit bovenstaande beschrijving der onderdeelen is de werkwijze van de installatie thans gemakkelijk af te leiden.

Bij het in bedrijf zetten, zorgt men vooreerst, dat

condensator, drukregelaar en waterafscheider met water gevuld worden.

Op den zeefbodem van den extracteur wordt een laag jute bevestigd. Het te extraheeren materiaal wordt in den extracteur geworpen en een tweede zeefplaat ingelegd. Nadat het vulgat gesloten is, laat men uit het reservoir benzine in den extracteur stroomen en verwarmt dezen met behulp van een der gesloten stoomserpentijnen. De benzine stroomt naar den distillateur, totdat deze voor $\pm \frac{2}{3}$ gevuld is, waarna door kraan 4 te sluiten de benzinetoevoer afgesloten wordt.

De verschillende afsluiters van het apparaat worden nu zoo gesteld, dat bij verdamping van de benzine in den distillateur, de daarbij gevormde dampen naar den calorisorator C gaan, daar verdichten en de heete benzine door den extracteur terugvloeit. Tijdens dit extractieproces is de groote condensator buiten werking. De extractie is geëindigd indien, in een proefje der benzine uit kraan T afgetapt, geen was meer is opgelost. Is dit het geval, dan wordt de calorisorator uitgeschakeld en de condensator thans ingeschakeld.

Eerst wordt de benzine, nog aanwezig in het extraheerde materiaal in A, uitgedreven door middel van directen stoom uit de geperforeerde stoomserpentijnen en het mengsel van benzine en condenswater in den waterafscheider 14 gescheiden.

Tijdens het ledigen van den extracteur en het in gereedheid brengen van de volgende charge, wordt de benzine uit B afgedistilleerd, eerst met behulp van de gesloten serpentijnen, daarna door directen stoom uit de open serpentijnen.

§ 4. CAPACITEIT VAN DE EXTRACTIE-INRICHTING.

De capaciteit van de extractie-inrichting wordt bepaald door de afmetingen van den extracteur, daar in aansluiting daarop de andere deelen (als koeler, condensor, enz.) geconstrueerd worden. Neemt men voor een suikerfabriek van gemiddelde capaciteit een verwerking van 10000 picols riet per dag, gevende 1 % nat filtervuil (met gemiddeld 60 % water), dan moeten dagelijks 40 picols droog filtervuil geëxtraheerd worden, wil de wasbereiding gelijken tred houden met de rietverwerking.

De gemiddelde duur der extractie bedraagt 6 uur, met ledigen en vullen 8 uur; bij een werkdag van 24 uur zouden dus drie charges kunnen plaats hebben. Neemt men echter voorzichtigheidshalve twee charges per dag, dan moet dus per charge 20 picol of $20 \times 62 = \pm 240$ of rond 1200 Kg. filtervuil verwerkt worden. Het S. G. van het gedroogde gegranuleerde filtervuil werd bepaald door een maatcylinder van één Liter inhoud met deze stof te vullen en daarna den inhoud te wegen. Drie proefnemingen gaven daarbij volgende resultaten:

1 ^e . proef	598 Gr.	0.598 S. G.
2 ^e . proef	562 „	0.562 „
3 ^e . proef	575 „	0.575 „

Het S. G. bedraagt dus ongeveer 0.6.

De inhoud van den extracteur moet dus in dit geval: $\frac{1200}{0.6} = 2000 \text{ L.} = 2 \text{ M}^3$ zijn. In de praktijk neme men veiligheidshalve den inhoud van den extracteur 2.5 à 3 M³.

§ 5. RENTABILITEIT VAN HET EXTRACTIEBEDRIJF.

De rentabiliteit van het extractiebedrijf hangt af van:

- a. Den kostprijs van de grondstof.
 - b. De verwerkingskosten.
 - c. Den verkoopsprijs van het produkt.
 - d. De waarde der afvalprodukten.
- a. *De kostprijs van de grondstof.*

Het filtervuil heeft tot heden geen handelswaarde, hoogstens vertegenwoordigt het een zekere waarde als meststof, dank zij het gehalte aan stikstofhoudende stoffen en phosphaten. Toch mag de waarde daarvan niet overschat worden, daar het niet geëxtraheerde filtervuil door zijn hoog gehalte aan vetachtige stoffen nu juist geen ideaal meststof is. Met vrij groote zekerheid kan gezegd worden, dat juist dit vetgehalte eer nadeelig dan voordeelig voor de plant is, daar hierdoor de vrije toegang van lucht en vocht tot de worteltjes der jonge plantjes belemmerd wordt. Vandaar, dat men in Europa voor bemestings-doeleinden bij voorkeur geëxtraheerde of meermalen geperste, dus zooveel mogelijk van vet bevrijde zaadkoeken aanwendt ¹⁾. Alleen bij overmatigen regenval is de schadelijke werking van het vet gering. Tot heden vindt dan ook het gebruik van filtervuil als meststof betrekkelijk weinig toepassing.

Een der jongste berichten ²⁾ maakt melding van een procédé, waarbij het filtervuil zoodanig gemengd wordt met melasse, ketelasch en stalmest, of fijne ampas, dat

¹⁾ Zie HEFTER. Technologie der Fette und Oele. Bd. I, S. 449.

²⁾ Indische Mercur 1909, No. 14, blz. 250.

een droog poeder ontstaat, hetwelk als meststof dienst kan doen, dank zij het gehalte aan stikstof, fosphaat en kali. De uitvinders van dit procédé, v. D. KOLK en MARX, berekenen, dat bij een verwerking van 10.000 pikol riet per dag, men verkrijgt 225 pikol melasse, 65 pikol asch en 40 pikol droog filtervuil. Zij nemen aan, dat de 65 pikol asch 25 pikol melasse kunnen binden en de 40 pikol filtervuil 40, zoodat dagelijks nog 160 pikol melasse overblijven, die met stalmest of fijne ampas moeten gemengd worden. Het aldus verkregen produkt, door de uitvinders „molascinder” genoemd, wordt bereid uit:

65	pikol	asch
40	„	filtervuil
100	„	stalmest
225	„	melasse
<hr/>		
430	pikol	molascinder.

Een monster molascinder, op het proefstation Kagok onderzocht, gaf:

Stikstof	0.56	%
Phosphorzuur.	1.18	%
Kali	1.36	%.

Het gebruik van filtervuil als meststof, hetzij dan alleen, hetzij volgens bovenstaand procédé gemengd met andere bestanddeelen, wordt door de wasextractien niet benadeeld, integendeel, het wordt er door bevorderd, daar een voor dit doel schadelijk bestanddeel weggenomen wordt en de nuttige bestanddeelen in percentage stijgen.

Hier en daar wordt het filtervuil als brandstof ge-

bruikt. Daartoe wordt het, met ampas gemengd, tot een soort turven geperst en deze in de zon gedroogd. Hierbij worden dus uitsluitend de caloriën benut, welke ontstaan bij de verbranding van de organische stoffen, zijnde in hoofdzaak: ampas, was, eiwitstoffen en organische zurresten. Doch ook deze toepassing verdwijnt meer en meer, daar in de meeste gevallen de suikerfabrieken in hun ampas voldoende brandstof, soms zelfs meer dan dat, hebben.

In het algemeen wordt dan ook het filtervuil als een waardeloos afvalprodukt beschouwd, dat men uit de fabriek verwijdert en b.v. voor terreinophooging een bestemming tracht te geven.

b. De verwerkingskosten.

De bedrijfsonkosten voor de extractie bepalen zich hoofdzakelijk tot de uitgaven veroorzaakt door het mechanisch verlies aan oplosmiddel, tot het brandstofverbruik noodig voor het verdampen van het extractiemiddel, tot de loonen, en het gebruikelijke afschrijvingsbedrag.

De verliezen aan extractiemiddel zijn een gevolg van het onvolmaakt functionneeren van den koeler en van het feit, dat het materiaal altijd een bepaald bedrag aan oplosmiddel hardnekkig vasthoudt, zoodat het door middel van stoom niet uitgedreven kan worden. Speciaal bij benzine kan dit laatste een aanmerkelijk bedrag zijn, vooral indien de benzine te hooge fracties bevat. Een belangrijke voorwaarde voor het oeconomisch werken eener extractieinstallatie is dan ook de kwaliteit der benzine. De lage fracties worden niet

voldoende gecondenseerd, de hooge worden niet uit het geëxtraheerde materiaal teruggewonnen. Bovendien bestaat het gevaar, dat bij het uitdrijven der laatste hoogkokende benzineresten uit het was, dit laatste ontleed wordt. Hoe enger de grenzen zijn, waarbinnen zich het kookpunt van de benzine beweegt, des te beter. Voor ons doel is een benzine met kookpunt $100-120^{\circ}$ het meest geschikt. Te hoog kokende benzine ontleedt het was (deze ontleding begint reeds bij $\pm 135^{\circ}$), te laag kokende geeft een vloeistof die door een te lage temperatuur het extraheeren aanmerkelijk vertraagt, daar het was vooral in heete benzine gemakkelijk oplosbaar is. Daar, waar men geen benzine verkrijgen kan, die aan bovengenoemde eischen voldoet, is men op extractie met heeten sterken alcohol aangewezen; deze is accijnsvrij goedkoop genoeg.

Van de onbrandbare oplosmiddelen is men op tetrachloorkoolstof of trichlooraethyleen aangewezen. Beiden zijn echter voorloopig nog te kostbaar; het tweede verdient boven het eerste aanbeveling, daar het ijzer niet aantast. De prijs bedraagt $\pm f$ 0.60 per Kg wat de bedrijfskosten aanmerkelijk verhoogt. Het zal van de waarde van het was afhangen of men in de toekomst tot het gebruik van dit extractiemiddel zal kunnen overgaan.

Wat de loonen aangaat, is men in Indië in gunstige omstandigheden, daar men een koelie met f 0.30 à f 0.35 per dag betaalt. Het personeel van de suikerfabriek moet natuurlijk met het oppertoezicht (dat, als de installatie eenmaal in gang is, zeer weinig zorg geeft) belast worden.

c. De verkoopprijs van het produkt.

Omtrent de handelswaarde van het rietwas kan nog weinig met zekerheid gezegd worden. Bedenkt men evenwel, dat het geharde rietwas in geraffineerden toestand in vele physische eigenschappen, zooals glanskracht, hardheid en smeltpunt naast Carnaubawas staat, en dat dit laatste thans in den groothandel minstens f 110.— per 100 Kg. opbrengt, dan mag de waarde van het volgens de mechanische methode geraffineerde produkt wel op f 1.— per K.G. gesteld worden, terwijl het met chloor gebleekte produkt wel f 0.75 per Kg. zal opbrengen.

Pogingen om de waarde van de produkten te bepalen hadden weinig succes. Om begrijpelijke redenen was men òf te voorzichtig een bepaald bod te doen òf bood... zeer lage prijzen. Een Duitsche firma bood voor het ongezuiverde rietwas (uit oud filtervuil verkregen) ruim f 0.30 per Kg. bij een quantiteit van 25000 Kg.

De waarde van een der met chloor gebleekte, harde produkten werd op f 0.70 per Kg. geschat, doch men wenschte, alvorens een definitief cijfer te noemen, een monster van 1000 Kg., dat helaas niet beschikbaar was.

Eigenaardig is de manier, waarop door groothandelaren de waarde van het was — zonder chemisch onderzoek — geschat werd. Als hoofdcriterium diende het gedrag van het was bij het kauwen; blijft alles tusschen de tanden zanderig aanvoelen, en vormt het geen kneedbare plastische massa, dan komt het in dit opzicht overeen met Carnaubawas en staat hoog aangeschreven. Geharde rietwas vertoont deze analogie met Carnaubawas zeer duidelijk.

Omtrent de handelswaarde van het uit versch filtervuil verkregen produkt kan hier nog niets meegedeeld worden.

d. De waarde der afvalprodukten.

Als uitsluitend afvalprodukt verkrijgt men het geëxtraheerde filtervuil. Op vele fabrieken, waar het filtervuil niet voldoende afgezoet kan worden, bevat het versche materiaal in natten toestand nog 8 à 10 % suiker. Naast de pectinen en eiwitachtige stoffen waren hoofdzakelijk vetten en was de oorzaak van de moeilijke uitwaschbaarheid van het neerslag. Heeft men vetten en was kunnen verwijderen zonder de suiker te ontleden, dan is het zeer goed mogelijk, dat men door uitlooging van het wasvrije filtervuil deze suiker kan winnen. Bij een extractie met benzine zal er van den suiker niet veel meer terecht komen, daar bij de temperatuur, noodig om de benzine uit het geëxtraheerde filtervuil te drijven, deze suiker wel grootendeels ontleed zal zijn. Heeft de extractie van versch filtervuil evenwel met sterken alcohol of een andere laagkokende extractievloeistof plaats gehad, dan is de winning van suiker na de extractie niet uitgesloten. Bij de verwerking van *oud* filtervuil is dit natuurlijk onmogelijk, daar bij het liggen aan de lucht de suiker vergist en dus verdwenen is.

Van meer actueel belang is de waarde van het resteerende filtervuil als meststof, dank zij zijn gehalte aan stikstofhoudende stoffen en fosphaten. Er is reeds opgewezen, dat juist na de extractie de schuimaarde als meststof beter geschikt is, zoowel doordat na de verwijdering van vetachtige stoffen en was de

structuur daarvan verbeterd is (het filtervuil kan na de extractie als een droog poeder, zonder samenhang verkregen worden), als daardoor, dat het gehalte aan stikstof houdende stoffen en phosphaten gestegen is.

Een analyse van geëxtraheerd, oud filtervuil gaf:

Asch	37.31	0/0
Totaal P ₂ O ₅	7.20	0/0
Stikstof.	1.15	0/0
Water	11.34	0/0

Het gebruik van phosphaten als meststof schijnt in bepaalde gevallen (vooral bij minderwaardige gronden) met succes bij de suikerrietcultuur te kunnen worden toegepast ¹⁾ doch mag voorloopig hieraan niet te veel waarde worden gehecht. In onderstaande fabrieksbegrooting is de waarde der phosphaten dan ook zeer laag gesteld.

§ 6. RAFFINAGE VAN HET RUWWAS.

Van de raffinagemethoden, die zonder kostbare installatie het gemakkelijkst kunnen uitgevoerd worden, komt de chloorbleek het eerst in aanmerking. De filtratie der was-benzine-oplossing eischt een vrij kostbare installatie en de rationeele uitvoering veel toezicht en kennis van kleine kunstgrepen, wil het resultaat gunstig zijn. Zij is dan ook niet geschikt om op de suikerfabriek te worden uitgevoerd, doch zal ongetwijfeld als afzonderlijk bedrijf met succes kunnen

¹⁾ Zie Handelingen 8e congres van het alg. syndicaat van suikerfabrikanten op Java. blz. 410-411.

Ook voordracht L. W. STRAATMAN. Zelfde boek blz. 340 e. v.

worden toegepast. Hoewel de qualiteit van het met chloor gebleekte was achter staat bij die van het volgens de filtratiemethode geraffineerde, is het niet uitgesloten, dat voor het eerste produkt een voldoende afzetgebied gevonden en de toepassing der chloorbleek op suikerondernemingen mogelijk zal worden, al staat zij achter bij de filtratiemethode.

De eenvoudigste methode is die met chloraat (of bichromaat) en zoutzuur, daar hiermee snel het gewenschte resultaat verkregen kan worden.

De uitvoering kan het best als volgt plaats hebben:

In een houten kuip wordt \pm 300 Kg. ruwwas en de benooidge hoeveelheid chloraat (die bij de verschillende wassen hoofdzakelijk van de kleur zal afhangen), opgelost in \pm 50 L. water. Door middel van steenen buizen, welke van onderen geperforeerd en in de kuip gehangen worden, wordt voorzichtig stoom toegelaten, totdat alles gesmolten is. Daarna worden van uit een mandflesch, welke hooger geplaatst is, door middel van een hevelbuis, welke van een kraantje voorzien is, kleine hoeveelheden zoutzuur toegevoegd en na elke toevoeging eerst langzaam verwarmd en daarna eenigen tijd zachtjes doorgekookt. Heeft men voldoende zoutzuur toegevoegd (wat de kleur van het produkt moet leeren), dan wordt nog eenigen tijd zachtjes doorgekookt en eindelijk flink stoom doorgejaagd om zooveel mogelijk alle chloor uit te drijven. Het is gebleken, dat dit laatste zeer moeielijk en onvolledig plaats heeft, waarom het aanbeveling verdient de laatste sporen chloor door middel van natriumsulfiet te verwijderen. Ten slotte wordt de kuip met een

houten deksel gesloten en eenige uren (of zoolang als noodig zal blijken) aan zich zelf overgelaten ter afscheiding van het water, waarna het was zich als een compacte lichtgeelgekleurde massa aan de oppervlakte afscheidt.

Steeds zal het aanbeveling verdienen het op deze wijze gebleekte produkt zoo mogelijk duchtig met water na te wasschen. De waslaag uit de kuip wordt hiertoe in kleine stukken geslagen en deze vervolgens door een verkleiningsmachine tot poeder gebracht. Dit poeder kan dan in zakken worden gedaan en uitgewasschen, door het b.v. in stroomend water te hangen. Daarna kan een nadroging in de zon plaats hebben. Hierbij bleek de kleur van het was weer iets donkerder te worden.

Het tot poeder brengen van het was zal alleen dan gemakkelijk kunnen plaats hebben, indien dit voldoende hard is. Dit is alleen dan het geval indien oud filtervuil verwerkt wordt. Bij de verwerking van versch filtervuil is het was meestal te week. Dit bezwaar zou men kunnen ontgaan door het was eenmaal uit benzine om te kristalliseeren. Hiervoor zijn echter weer kristallisatiebakken, filterpersen, enz. noodig, die het bedrijf ingewikkelder maken, zoodat het met het oog hierop aanbeveling verdienen kan oud filtervuil te verwerken.

Wil men echter het versche filtervuil verwerken en de daaruit verkregen was aan de suikerfabriek zelf raffineeren, dan zou men de extractie gesplitst kunnen doen plaats hebben. Bij koude extractie lossen namelijk bijna uitsluitend de eigenlijke vetten op, daar het was

zoo goed als onoplosbaar is in koude benzine. Na verwijdering der weeke vetten kan dan de extractie heet plaats hebben, waardoor men het harde was verkrijgt. In het klein werd een dergelijke methode van scheiding met succes toegepast. Bij een gewoon extractieapparaat werd het kolfje, waarin zich het vet verzameld had, vervangen door een tweede, nadat de benzine eenige malen was afgelopen, en daardoor een scheiding in hard en zacht teweeggebracht.

Thans nog eenige opmerkingen betreffende de mechanische raffinagemethode. Deze zal vermoedelijk in de toekomst eerst tot praktische uitvoering komen, indien het ruwas van meerdere suikerfabrieken in een centrale raffinaderij verwerkt wordt, daar deze methode vooral oeconomisch kan worden toegepast bij verwerking van zeer groote quantiteiten was.

Het principe der methode is reeds uitvoerig in Hoofdstuk VI besproken. Om uit te maken welke der daarin genoemde ontkleuringsmiddelen het eerst voor praktische toepassing in aanmerking komen, dienen de volgende factoren beschouwd te worden:

1. De hoeveelheid ontcleuringsmiddel, noodig om een bepaalde hoeveelheid was te raffineeren.
2. De kostprijs van het ontcleuringsmiddel.
3. De wasverliezen in het ontcleuringsmiddel.
4. De verliezen aan oplosmiddel.
5. De regeneratiekosten van het ontcleuringsmiddel.
6. Het stoomverbruik tijdens de bewerking.
7. De kostprijs van de benoedigde installatie.

De onder 1 en 2 genoemde factoren zijn de meest

belangrijke, daar hiervan de andere afhankelijk zijn.

Vollersaarde is een der stoffen, die het eerst voor praktische toepassing in aanmerking komt; voor Java is het kostbare transport van groote quantiteiten dezer stof een niet te onderschatten bezwaar, zoodat het gewenscht kan blijken een raffinaderij in Europa te bouwen, tenzij men op Java zelf een voor het doel geschikt silicaat vindt.

De kosten der mechanische raffinage zullen vermoedelijk niet meer bedragen dan die der chloorraffinage; zij zullen volgens globale berekening het bedrag van 15 à 20 cent per Kg. was niet te boven gaan.

§ 7. BEDRIJFSBEGROOTING.

Nu in het voorgaande de voornaamste punten besproken zijn, welke op de rentabiliteit van het extractiebedrijf invloed uitoefenen, laten wij hieronder een benaderde bedrijfsbegrooting volgen. Dat de daarbij genoemde cijfers slechts approximatieve waarde hebben, ligt voor de hand, daar een der voornaamste factoren, n.l. de waarde van het verkregen was nog niet met zekerheid vastgesteld kon worden. Bovendien is uit het in voorgaande hoofdstukken behandelde gebleken, dat men bij de verwerking van versch filtervuil een mengsel van vetten en was verkrijgt, waarvan de waarde als zoodanig evenmin te bepalen is. De verhouding van de beide bestanddeelen in het mengsel hangt in de eerste plaats van de verwerkte rietvarieteit af, zoodat daaromtrent evenmin universeele cijfers kunnen worden verstrekt.

Onderstaande berekening is dan ook voornamelijk gebaseerd op de ervaring door mij opgedaan bij de verwerking van oud filtervuil, waarbij het daaruit gewonnen produkt grootendeels uit het eigenlijke rietwas zonder vetten bestond. De waarde van de eventueel uit versch filtervuil te winnen *vetten* is buiten beschouwing gelaten. De opbrengst aan *was* is op 8 % (op droog filtervuil) gesteld, een gehalte, dat voor de meeste op Java in gebruik zijnde rietsoorten wel mag aangenomen worden. De verkoopprijs van het geraffineerde produkt is op f 0.80 de Kg. gesteld, een prijs, die vrij zeker niet te hoog is.

De meststofwaarde van het filtervuil vóór de extractie is buiten beschouwing gelaten, daar juist dóór de wasextractie het filtervuil als meststof eerst goed geschikt is geworden.

Een fabriek, welke per maaltijd 5000 pikol droog filtervuil verkrijgt (correspondeerend met een rietverwerking van \pm 1,000.000 pikol) produceert dan $5000 \times 0.08 = 400$ pikol was. De extractie-installatie hiervoor benodigd kost $\pm f$ 6000.—. De onkosten voor de bereiding van ruwwas zijn:

a. Benzineverliezen. Deze bedragen bij een rationeel bedrijf in Europa $\frac{1}{2}$ % van het te extraheeren materiaal $= 0.005 \times 5000 = 25$ pikol $= \pm 1500$ L. benzine. De benzineprijzen zijn aan groote schommelingen onderhevig, meestal lager dan f 15 de 100 Kg. Nemen wij dit cijfer aan, dan zijn dus de onkosten, veroorzaakt door benzineverliezen $15 \times f 15 = f 225$. Daar in de tropen de benzineverliezen allicht grooter

zullen zijn, stellen wij deze post op. . . . *f* 500.—

b. Brandstofverbruik. Dit is uit den aard der zaak gering en zal voor fabrieken, welke ampas overhouden, geen extra uitgave beteekenen. Het benoodigde bedrag zij hier geschat op. „ 300.—

c. Arbeidsloonen. Deze zijn bij extractiebedrijven nooit groot. Bij kleine installaties in Europa belast men meestal één arbeider met het toezicht tijdens de extractie. Slechts bij het vullen en lossen van den extracteur heeft deze de hulp van een tweeden arbeider noodig. Met het oog op de goedkoope Indische werkkrachten kan het loon op *f* 1.50 per dag gesteld worden. Bij een campagneduur van 120 dagen wordt dan het benoodigde bedrag $120 \times f 1.50$. . . „ 180.—

d. Afschrijving 10 0/0 van *f* 6000.— . . . „ 600.—

e. Droogloonen, onvoorziene uitgaven „ 420.—

Totale onkosten *f* 2000.—

Laat men de meststofwaarde van het geëxtraheerde filtervuil buiten beschouwing, dan zijn dus de productiekosten van 400 pikol = $400 \times 61 = 24400$ K.G. ruwwas, *f* 2000, zoodat de prijs van het ruwwas op ± 8 cent per Kg. komt te staan.

Bij raffinage van het ruwwas wordt de kostprijs verhoogd met de raffinagekosten, welke op 15 à 20 ct. per Kg. geschat worden, waardoor het geraffineerde produkt op 25 à 30 ct. komt te staan. Neemt men een verkoops prijs van *f* 0.80 per Kg. daarvoor aan, dan

kan de volgende winstberekening opgesteld worden:

Opbrengrst 24400 Kg ruwwas:

24400 \times f 0,80 = f 19,520.—

Extractiekosten f 2,000.—

Raffinagekosten 24400

\times f 0.20 = „ 4,880.—

Totale onkosten _____ „ 6,880.—

Winst f 12,640.—

De waarde van het geëxtraheerde filtervuil als meststof is de volgende:

4600 Pikol geëxtraheerd filtervuil, bevattend 1 0/0 stikstof en 3 0/0 phosphorzuur geven:

46 Pikol stikstof à f 50 de pikol:

46 \times f 50 = f 2,300.—

138 Pikol phosphorzuur à f 20 de pikol:

138 \times f 20 „ 2,660.—

Totale waarde f 4,960.—

Worden bovenstaande cijfers afgerond, dan mag men zeggen dat bij een wasgehalte van 8 0/0 in het filtervuil, de winst door de wasbereiding daaruit op f 15,000.— kan gesteld worden bij een rietverwerking van 1.000.000 picol riet per maaltijd.

Dat men tijdens de eerste jaren van het bedrijf niet zulke gunstige resultaten zal verkrijgen, ligt voor de hand. Doch, dat de extractie van het was uit filtervuil oeconomisch uitvoerbaar *moet* zijn, blijkt daaruit, dat in Europa de extractiekosten van 100 Kg. materiaal, ingesloten het brandstofverbruik, verlies aan extractiemiddel, bediening en algemeene onkosten f 0.60 à f 0.90 bedragen, zoodat zelfs het extraheeren

van persresten van oliezaden, die slechts als meststof toepassing kunnen vinden, reeds rendabel is, indien 4—5 0/0 olie daaruit gewonnen kan worden ¹⁾). Hoeveel te meer zal dat dus het geval moeten zijn met materiaal, dat zooveel meer procent van een waardevoller stof bevat!

In hoeverre de fabricage van was uit filtervuil als een blijvend nevenbedrijf der rietsuikerfabricage zich een plaats zal veroveren, zal de toekomst moeten leeren. Het extractiebedrijf is wel eenvoudig en eischt betrekkelijk weinig kostbare werkkrachten, doch ontkend mag niet worden, dat er ook factoren zijn, die de ontwikkeling van deze nevenindustrie kunnen belemmeren. In de eerste plaats dient bedacht te worden, dat het personeel der suikerfabrieken tijdens de campagne handen vol werk heeft en menig administrateur niet gaarne die quantiteit arbeid vergroot ziet, te meer, daar de eventueele winst te verkrijgen door de wasfabrigage zeer klein is, vergeleken met de sommen, welke in gunstige tijden door de suikerfabrikanten verdiend worden. Na de campagne verlangt het meeren-deel der geëmployeerden naar een welverdiende rust en moeten weer tijdig voorzorgsmaatregelen voor de volgende campagne genomen worden. Een ander bezwaar, dat bij sommigen zwaar weegt, is de aanwezigheid eener benzine-extractie-inrichting in de onmiddellijke nabijheid der kostbare suikerfabriek. Toch is o.i. bij het nemen der noodige voorzorgsmaatregelen dit gevaar tot een

¹⁾ Zie HEFTER. Technologie der Fette und Oele. Bd. I. blz. 435.

minimum terug te brengen. In de toekomst is het evenwel niet uitgesloten, dat dank zij het steeds goedkoper worden der onbrandbare oplosmiddelen (b.v. $C_2 HCl_3$.) dit bezwaar geheel zal vervallen.

Mocht echter blijken, dat de verwerking van het filtervuil aan de fabriek zelf op te groote bezwaren terugstuit, dan zal zeker een centrale fabriek, die het filtervuil verwerkt en zich uitsluitend daarmee bezig houdt, goede reden van bestaan hebben. De fabricagekosten zullen dan noodzakelijk verhoogd worden, doordat op de grondstof de transportkosten komen te drukken. Hier tegenover staat weer, dat bij een grootere extractie-installatie oeconomischer gewerkt kan worden. Het meest aangewezen schijnt 't mij echter, dat men aan de suikerfabriek uitsluitend de extractie uitvoert (met benzine, alcohol of een ander oplosmiddel), dus uitsluitend ruwwas produceert zonder meer. Daardoor behoeft van de arbeidskracht van het personeel niet te veel gevraagd te worden en dan zou het veel toezicht en routine vereischende raffineeren op een gunstig gelegen centraalpunt kunnen plaats hebben. Vooral de maatschappijen, welke over meerdere suikerfabrieken beschikken, zouden in één centrale raffinaderij het ruwwas van hunne verschillende fabrieken kunnen verwerken en daarin niet alleen uitsluitend raffineeren, dat is i.c. ontkleuren, maar bovendien door scheiding in hardere en weekere soorten verschillende produkten, voor uiteenlopende doeleinden geschikt, aan de markt kunnen brengen.

SLOTWOORD.

Thans moge hier een zeer beknopt overzicht der verkregen resultaten volgen:

Bij het botanisch onderzoek werden de onderzoekingen van DE BARY betreffende het voorkomen van rietwas in alle opzichten bevestigd gevonden. Een aantal teekeningen, die het ontstaan en den bouw van de waslagen op den stengel en de bladscheden verduidelijken, werden naar microscopische preparaten vervaardigd. In verband met de wijze van ontstaan van het was, werd gewezen op het voorkomen van poriën in den buitenwand van epidermiscellen van den stengel zoowel als van de bladscheden.

Het chemisch onderzoek van het produkt, verkregen door extractie van *versch* filtervuil met benzine, leerde, dat dit uit een zeer gecompliceerd mengsel van vetachtige lichamen en was bestond.

De vetachtige stoffen bleken glyceriden van oliezuur en linolzuur te bevatten, naast oxyzuren, harszuren, lecithine, phytosterine en geringe hoeveelheden reuk- en kleurstoffen. Bovendien waren daarin vermoedelijk glyceriden van palmitine- en stearinezuur aanwezig.

De eigenlijke wasbestanddeelen bleken te bestaan uit myricylalcohol en een lichaam met de formule

$C_{33} H_{68} O$. Bovendien bevatte het uit filtervuil gewonnen product een zuurstofhoudend lichaam met een smeltpunt boven de $85^{\circ} C$.

Het ruwwas verkregen door extractie van *gebroeid* filtervuil bleek grootendeels uit de genoemde wasbestanddeelen, naast geringe hoeveelheden glyceriden, te bestaan. Tijdens het broeien van het filtervuil waren bijna alle vetachtige lichamen, benevens een deel der kleurstoffen verdwenen.

In het was, verkregen door afschrapen van het riet, werd uitsluitend myricylalcohol en het lichaam $C_{33} H_{68} O$ aangetoond.

Het bleek, dat het mogelijk was, het uit versch filtervuil verkregen product door eenvoudige omkristallisatie uit benzine in de eigenlijke wasbestanddeelen en de vetachtige lichamen te scheiden. Ook met het oog op de raffinage is deze scheiding belangrijk, daar met de vetten tevens een groot deel van de kleurstof verwijderd wordt.

Voor de raffinage, i. c. ontkleuring, kwamen voornamelijk twee methoden in aanmerking, n.l. de chloorbleek- en de filtratiemethode. Bij toepassing der chloorbleekmethode wordt het was eenigszins aangetast, hetgeen evenwel voor verschillende toepassingen geen beletsel behoeft te zijn. Het met behulp van de mechanische raffinagemethode verkregen product vertoont zoowel in physische eigenschappen (hardheid, glanskracht, smeltpunt), als in samenstelling (myricylalcohol) vele punten van overeenkomst met het waardevolle Carnaubawas. Ongetwijfeld moet dit product als een der beste plantenwassen beschouwd worden, en

het zal dan ook in de praktijk in de meeste gevallen het Carnaubawas kunnen vervangen.

Bij mijne fabrieksproeven bleek het filtervuil der defecatiefabrieken een geschikte grondstof te zijn voor de technische winning van rietwas. De daarbij verkregen resultaten zijn van dien aard, dat het voor rietsuikerfabrieken, welke geen extractieinstallatie bezitten, thans reeds aanbeveling verdient, hun *filtervuil niet weg te werpen*, doch het buiten de fabriek op een hoop te werpen en rustig te laten uitgisten. Wel gaan dan een groot gedeelte der vetachtige lichamen en ook andere stoffen verloren, doch het resistente rietwas ondergaat geen verandering en hoopt zich in het materiaal op. Het is zelfs zeer goed mogelijk, dat het in de toekomst nuttig kan blijken, het filtervuil door een doelmatige broeiing voor de rietwasbereiding geschikter te maken.

Ten slotte werd er op gewezen, dat door de verwijdering van was en vetachtige stoffen uit het filtervuil, dit als meststof hooger waarde krijgt dan het oorspronkelijke filtervuil.

VERKLARING DER FIGUREN.

PLAAT I. SACCHARUM OFFICINARUM.

(Varieteit: *Rood Egyptisch*, afkomstig uit Wageningen).

Schaal: $\frac{2}{3}$ nat. grootte.

FIG. 1. Stengel gezien in eene richting loodrecht op het vlak, dat de bladeren bevat.

FIG. 2. Zelfde stengel als op Plaat I werd afgebeeld, gezien in eene richting loodrecht op die, waaruit de afbeelding van Plaat I werd genomen.

PLAAT II. SACCHARUM OFFICINARUM.

(Varieteit: *Rood Egyptisch*, afkomstig uit Wageningen).

Vergrooting van alle figuren: 500.

FIG. 1. Volwassen stengelinternodium (lengte 12 c.M.) op 1 c.M. afstand beneden de bladschedeinplanting van den bovensten der begrenzende knopen, ter plaatse van de dikste waslaag. *Dwarsdoorsnede* epidermis met waslaag en onderliggend verdikt schorsparenchym.

FIG. 2. Zelfde internodium tezelfder plaatse. *Bovenaanzicht* epidermis na verwijdering der waslaag.

FIG. 3. Zelfde internodium in het midden tusschen de begrenzende knopen. Plaats met minder was. *Dwarsdoorsnede* epidermis met waslaag en onderliggend, gedeeltelijk bladgroenhoudend, schorsparenchym.

FIG. 4. Zelfde internodium 0,5 c.M. boven de bladschedeinplanting van den ondersten der beide begrenzende knopen d. i. ter hoogte van de aangelegde bijwortels. Plaats met doorschijnende waslaag. *Dwarsdoorsnede* epidermis met waslaag en onderliggend sterk verdikt schorsparenchym.

FIG. 5. Jongste internodium, waarop was zichtbaar is op de benedengrens van het waslaagje. *Bovenaanzicht* epidermis met de eerst-gevormde wasstaafjes.

FIG. 6. Zelfde internodium ter plaatse, waar de waslaag het meest ontwikkeld is. *Dwarsdoorsnede* epidermis met waslaagje en onderliggend dunwandig schorsparenchym.

FIG. 7. Volwassen internodium op korten afstand beneden den bovensten der begrenzende knopen, ter hoogte van de sterkste wasvorming. *Lengtedoorsnede* epidermis en onderliggende sterk verdikte cellaag. De waslaag is weggelaten.

PLAAT III.

FIG. 1. Bladschede kort na het te voorschijn treden uit de eerst oudere, op 3 c.M. afstand beneden de aanhechtingsplaats der bladschijf. *Dwarsdoorsnede* van epidermis met korrelaag, van onderliggend bladgroenparenchym en (gedeeltelijken) bastbundel.

FIG. 2. Zelfde bladschede op gelijke hoogte. *Bovenaanzicht* epidermis der buitenzijde met bundels wasstaafjes op de kortcellen. De korrelaag op de overige epidermiscellen is weggelaten.

PLAAT IV.

FIG. 1. Stuk ruwwas uit oud filtervuil.

FIG. 2. Monster van dergelijk ruwwas geraffineerd volgens de chloraatsmethode.

FIG. 3. Monster van dergelijk ruwwas geraffineerd volgens de filtratiemethode.

PLAAT V.

Bovenvlak van een waskoekje geraffineerd volgens de filtratiemethode.

STELLINGEN.

I.

Het filtervuil der rietsuikerfabrieken, die volgens het defecatiesysteem werken, moet als een waardevolle stof beschouwd worden, welke niet mag worden weg-geworpen.

II.

Het door LEWY (Ann. de chimie et de physique. [3]. 1845. XIII p. 440.) met den naam van „cérosie” bestempelde produkt, uit „cire des Andaquis” geïsoleerd, was niet identiek met rietwas.

III.

Met het oog op de toepassing van de methode van HELL, ter bepaling van primaire hogere alcoholen, zou een nadere studie van het gedrag van secundaire en tertiaire hogere alcoholen bij verhitting met natronkalk, gewenscht zijn.

IV.

Waarschijnlijk ontstaan de plantenwassen door reductie van koolhydraten.

V.

De methode van I. BELLIER (Annales de Chimie analytique. 1907. 12. pag. 224—228.) voor het aantoonen van rijst naast boekweit kan met succes voor quantitative bepaling gebruikt worden.

VI.

Bij een rationeele contrôle in de rietsuikerfabrieken mag men zich niet, zooals gebruikelijk is, tevreden stellen met de bepaling van de saccharose door eenvoudige polarisatie, maar dient men daartoe de methode CLERGET toe te passen.

VII.

Het Kestnerverdampstelsel heeft stellig in de suikerindustrie toekomst.

VIII.

De oplossing van het vraagstuk, hoe de melasse der rietsuikerfabrieken rationeel te benutten, is nog niet gevonden.

IX.

Door bij het gebruik van ampas als brandstof, deze vooraf met behulp van rookgassen te drogen, zal men oeconomischer stoken en bovendien meer ampas voor andere doeleinden beschikbaar krijgen.

X.

Het geringe gehalte aan foesel in de spiritus uit rietsuikermelasse bereid, vergeleken met die uit beetwortelmelasse verkregen, is toe te schrijven aan de geringe hoeveelheid stikstofverbindingen in rietmelasse aanwezig.

XI.

De hypothetische verklaring der atoomgewichten door Dr. F. SEELHEIM gegeven (Äther, Körper und Schwere. Verlag von EISENDRATH, Amsterdam) is niet houdbaar.

XII.

TSCHERMAK (Sitzungsberichte der Kaiserl. Acad. von Wissenschaften in Wien. 114. pag. 217—240) heeft geen voldoende gronden om aan de kiezelzuren, die hij uit natuursilicaten afscheidt, bepaalde formules toe te kennen.

XIII.

Het stelsel om voedingsmiddelen te stellen onder contrôle van particuliere onderzoekingsbureau's, met recht van kosteloos onderzoek, geeft geen waarborg voor de deugdelijkheid der onder contrôle staande voedingsmiddelen.

XIV.

Het zou af te keuren zijn *saccharine* te belasten, zoolang op *suiker* nog een zware belasting geheven wordt.

XV.

Wenschelijk zou het zijn aan de Technische Hoogeschool een uitsluitend *technisch-chemisch laboratorium* in te richten.

XVI.

Het onderwijs in scheikunde aan de H. B. S. met 5 j. c. gaat meer en meer afwijken van den geest van de wet op het M. O.

XVII.

Bij het eindexamen der H. B. S. met 5 j. c. dient bij de beoordeeling der candidaten ook rekening te worden gehouden met het oordeel van de leeraren, die den candidaat op de H. B. S. les hebben gegeven.

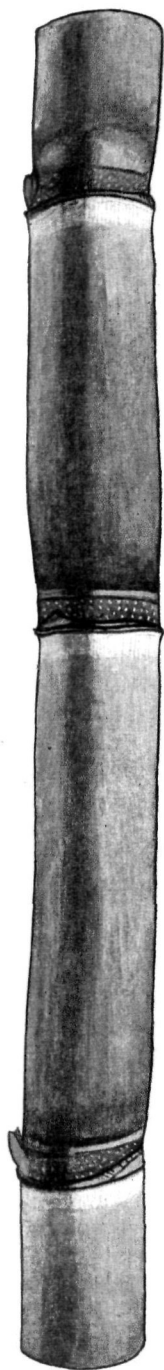


FIG. I.

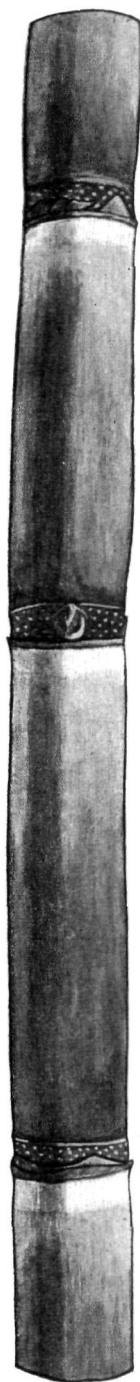


FIG. II.

FIG. 1.

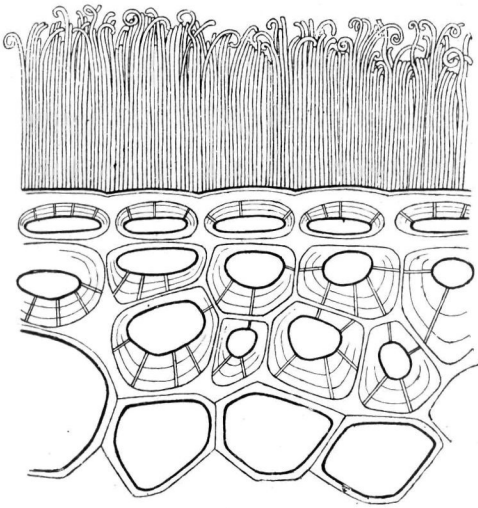


FIG. 3.

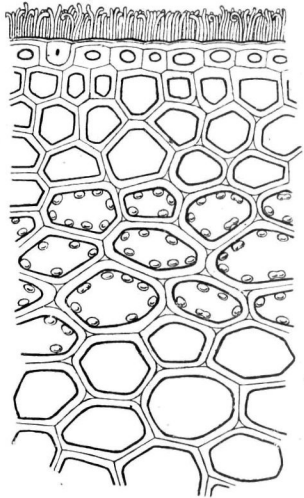


FIG. 2.

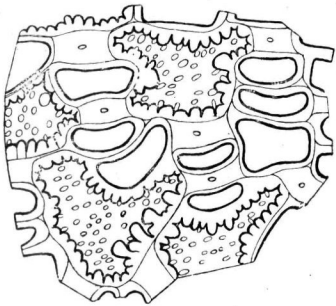


FIG. 4.

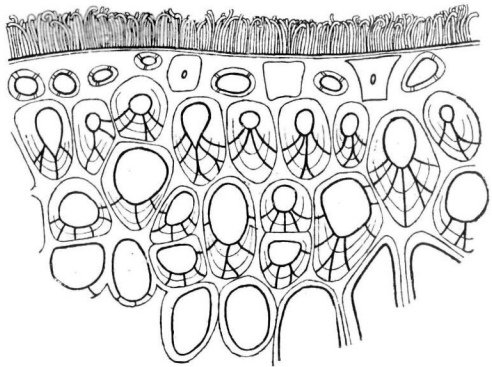


FIG. 5.

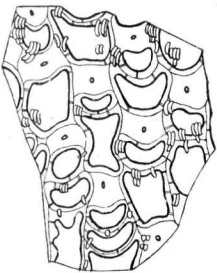


FIG. 7.

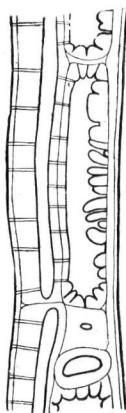


FIG. 6.

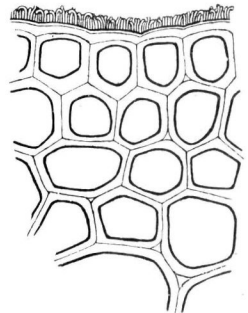


FIG. 1.

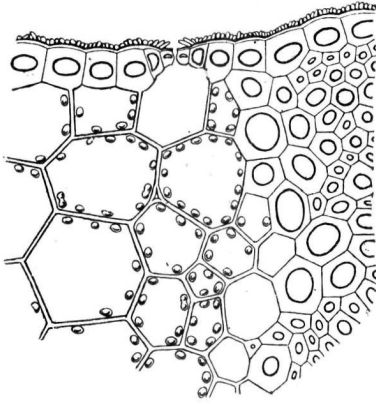
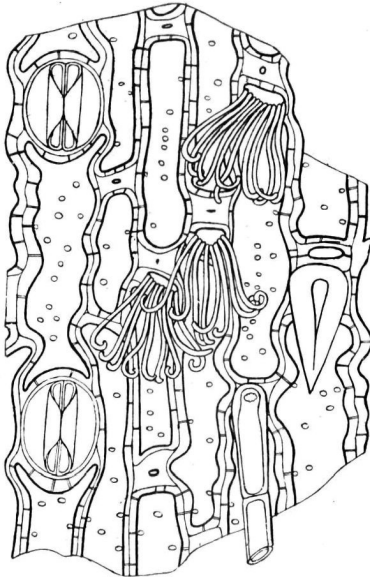


FIG. 2.



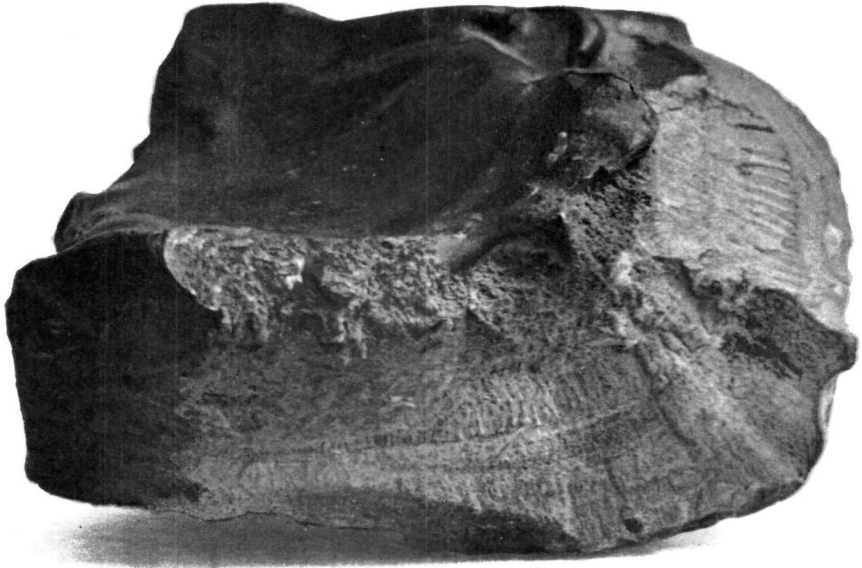


FIG. I.

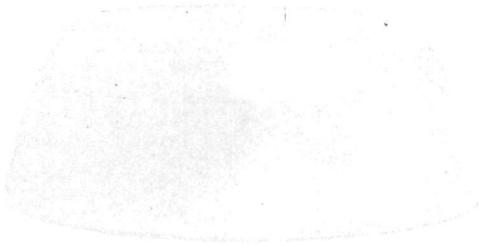


FIG. II.

FIG. III.

