

CHEMISCH WEEKBLAD.

Orgaan van de Nederlandsche Chemische Vereeniging.

ONDER REDACTIE VAN

Dr. L. TH. REICHER (Amsterdam) en Dr. W. P. JORISSEN (Leiden).

Uitgever: D. B. CENTEN, Amsterdam.

Het auteursrecht van den inhoud van dit Blad wordt verzekerd volgens de Wet van 28 Juni 1881, Staatsblad No. 124.

Nr. 27.

Amsterdam, 3 Juli 1909.

6^e Jaargang.

INHOUD: Mej. A. GILTAY en Dr. J. J. BLANKSMA, De titrimetrische en polarimetrische methoden ter bepaling van zetmeel (Vijfde Rapport voor de Conferentie voor Voedingsmiddelen). — J. F. B. VAN HASSELT, T., Eenige opmerkingen omtrent de constitutie van het Bixin. — Leidsche Chemische Kring: Bezoek aan de fabriek der Leidsche Katoen maatschappij. — Nederlandsche Chemische Vereeniging (Jaarvergadering en Excursiën op Dinsdag 20 en Woensdag 21 Juli 1909 te Gouda—Dordrecht—Leerdam. — Persoonalia, vacatures, industriële mededeelingen, enz. — Correspondentie.

Vijfde Rapport voor de Conferentie voor Voedingsmiddelchemie.

De titrimetrische en polarimetrische methoden ter bepaling van zetmeel

DOOR

ANNA GILTAY EN J. J. BLANKSMA.

Inleiding.

Daar het zetmeel in vele onzer voedingsmiddelen een belangrijk bestanddeel uitmaakt, is het belang van eenvoudige en voor de praktijk voldoende nauwkeurige methoden, ter quantitatieve bepaling van amyllum, onmiskenbaar.

Te meer wordt dit gevoeld, daar bij vele analytici de gewoonte ingang heeft gevonden, om in de opgave der analyseresultaten het cijfer voor zetmeel (dan ook wel betiteld als „koolhydraten”, „glucose-waarde” of „stikstofvrije extractiestof”) te berekenen als verschil van de som der getallen voor de overige bestanddeelen en 100.

Moge deze handelwijze al verdedigbaar zijn bij zeer zetmeelrijke voedingsmiddelen (als aardappelen, graansoorten, brood), zeker is zij dit niet, indien zetmeel een gering bedrag der totaalsamenstelling uitmaakt (cacao, kindermee), omdat in dat geval de ophooping der analysefouten van alle overige bestanddeelen eene aanzienlijke relatieve fout kunnen veroorzaken.

Bovendien blijft in ieder geval de rechtstreeksche zetmeelbepaling van waarde in die gevallen, waar men alleen het gehalte aan zetmeel wenscht te kennen, zonder zich met de overige bestanddeelen te bemoeien (aardappelen, graansoorten), hetzij dat dit voor de beoordeeling van de voedingswaarde van overwegend of voor die van de bruikbaarheid voor industriele doeleinden van uitsluitend belang schijnt.

Men kan de methoden, welke aangegeven zijn voor quantitative amylobepaling, indeelen naar twee beginselen, waarop zij berusten, en die zijn:

1. *Quantitatieve hydrolyse van amyllum tot glucose*. Indien deze gelukt, kan men in de verkregen oplossing, of door titrage (reductie van FEHLING's oplossing) of door waarneming der polarisatie, het gehalte aan glucose bepalen en daaruit, door vermenigvuldiging met $\frac{9}{10}$ (n.l. $\frac{C_6H_{10}O_5}{C_6H_{12}O_6} = \frac{162}{180}$), de hoeveelheid zetmeel berekenen.

Bij de titrage van glucose door koking met overmaat van FEHLING's oplossing kan men het afgescheiden koperoxydule als zoodanig of na reductie tot metallisch koper (volgens ALLIHN) tot weging brengen, of de overmaat koper, welke in oplossing gebleven is, op jodometrische wijze bepalen (volgens LEHMANN—SCHOORL).

Terwijl door SACHSSE (1877) daarvoor de glucose-oplossing uit zetmeel bereid wordt, door eenvoudig koken met zoutzuur van 3 pCt. gedurende drie uur, zijn er nog verschillende andere methoden, die de quantitative hydrolyse op andere wijze beoogen.

Dit zijn namelijk de methoden van:

MÄRCKER en MORGEN (1887): hydrolyse in 3 tempo's, n.l. door verhitten met water onder druk, daarna behandelen met diastase en ten slotte koken met verdund zoutzuur.

REINKE (1887): hydrolyse in 2 tempo's, n.l. door melkzuuroplossing onder druk en daarna koken met verdund zoutzuur.

Volgens „Vereinbarungen" (1897) I, blz. 14: hydrolyse direct door verhitting met water onder druk en daarna verder met zoutzuur door koken.

Op de bepaling der door hydrolyse ontstane glucose door middel van *polarisatie* berusten de volgende methoden:

GSCHWENDNER (1906): hydrolyse door koken met eene oplossing van ongeveer 3 pCt. HCl met 20 pCt. NaCl.

PAROW NEUMANN (1907): door verwarming in het kokend waterbad gedurende een uur met eene oplossing van ongeveer 2.5 pCt. HCl en 20 pCt. NaCl.

SCHUBERT (1909): door verwarming in het kokend waterbad gedurende 5 uren met eene oplossing van 1 pCt. HCl en 10 pCt. NaCl.

2. *Het oplossen van zetmeel, hetzij als zoodanig, hetzij als hoogmoleculaire afbrekingsproducten*, welke met name door inwerking van sterke alkaliën of sterke anorganische zuren (HCl, H_2SO_4) of eene oplossing van H_2O_2 ontstaan.

Uit zulk eene oplossing kan het zetmeel door sommige middelen (neutralisatie, spiritus) weer worden neergeslagen en dan tot weging worden gebracht. Of ook kan het in de verkregen oplossing — dikwijls na voorafgaande klaring en zuivering, ter verwijdering van mede opgeloste, optisch actieve stoffen — door polarisatie quantitatief worden bepaald.

De *gewichtsanalytische* methode van MAYERHOFER berust op het oplossen van amyllum door verwarming met N-kali en praecipitatie dezer oplossing met azijnzuur en spiritus.

Die van BAUMERT en BODE, gewijzigd door WITTE, berust op het oplossen van amyllum, door verhitting met water gedurende 2 uur bij 4 atmosferen (temp. 155°C .), en praecipitatie door natronloog en spiritus.

Hoewel eene beoordeeling dezer gewichtsanalytische methoden ons door de Commissie voor de Voedingsmiddel-conferentie niet is opgedragen, kunnen wij hier in het algemeen toch mededeelen, dat deze ons, bij kennismaking met hare uitvoering, de minst betrouwbare zijn gebleken en dat zij ook op de minst zekere grondslagen berusten.

Van de polarimetrische methoden ter bepaling van zetmeel, als zoodanig of als hoogmoleculaire ontledingsproducten in oplossing gebracht, zijn de voornaamste:

die van LINTNER (1907), waarbij oplossing wordt bereikt door contact van het zeer fijne meelpreparaat met zoutzuur van 25 pCt. gedurende $\frac{1}{2}$ uur bij gewone temperatuur,

die van EWERS (1908), waarbij ter oplossing eerst verwarmd wordt met ijsazijn gedurende 10 minuten in het kokend waterbad en daarna nog 6 minuten na extra-toevoeging van zoutzuur van $2\frac{1}{2}$ pCt.,

die van WENGLEIN (1908), waarbij opgelost wordt door afwrijven van het meel met water en mengen met het dubbel volumen zwavelzuur van 77 pCt. (warmteontwikkeling),

die van PELLET-METILLON (1908), waarbij met eene $\frac{1}{2}$ pCt. salicylzuuroplossing gedurende $\frac{1}{2}$ uur gekookt wordt in een chloorcalciumbad,

die van TELLE (1908), waarbij met eene $\frac{1}{2}$ pCt. citroenzuuroplossing wordt gekookt gedurende 1 uur, of in een autoclaaf verhit gedurende 40 minuten op 120°C .,

die van WOLFF (1908), waarbij opgelost wordt met eene 1 pCt. H_2O_2 -oplossing door verwarming gedurende 1 uur op het waterbad,

die van REICHARD (1908), die het amyllum door zachte verwarming met formaline laat oplossen,

de nieuwe methode van EWERS (1909), waarbij eenvoudig met zoutzuur van 1 pCt. gedurende 15 minuten verwarmd wordt in een kokend waterbad.

Volledigheidshalve dient ten slotte nog melding gemaakt te worden van eene methode, welke buiten het kader der gevolgde indeeling valt, n.l., die van FRANK-KAMENETZKY (1908), die berust op vaststelling, *door middel van den refractometer*, van de concentratie eener maltose-oplossing, die met behulp van diastase uit zetmeel wordt bereid.

Ook SCHUBERT heeft getracht de polarimetrische methode door eene refractometrische te vervangen, maar, volgens hem, zonder voldoende resultaat.

Algemeene kritiek op de methoden.

Bij de methoden, welke het amyllum laten afbreken tot glucose, is het gevaar groot, dat of de hydrolyse onvolledig is en gedeeltelijk staan blijft bij het stadium van laagmoleculaire dextrinen, of dat men, ten gevolge van de voor de volledige hydrolyse noodige langdurige verwarming met zuur, van een deel der glucose weder ontledingsproducten (humus-achtige stoffen) verkrijgt, die de opbrengst verlagen. Het laat zich voorzien, dat het moeilijk, zoo niet onmogelijk, zal zijn, tusschen deze beide klippen door te zeilen.

Ontegenzeggelijk hebben de methoden, waarbij volledige hydrolyse tot glucose beoogd wordt, het aanlokkelijke, dat men met de oplossing eener stof te doen krijgt, wier eigenschappen goed bekend zijn en voor wier quantitative bepaling beproefde en betrouwbare wegen zijn aangegeven.

Daarentegen is de afbouw van amyllum tot hoogmoleculaire, in water of in sterke zuren oplosbare stoffen een proces, dat veel gemakkelijker verloopt, n.l. in korteren tijd en, oogenschoonlijk zonder ongewenschte nevenreacties, het zetmeel geheel in oplossing doet gaan. Doch de oplosbare koolhydraten, met welke men hier te doen krijgt, zijn lichamen van onbekende samenstelling, onbekende eigenschappen, en van welke het onzeker is, of men met een bepaald chemisch individu te doen heeft (dat mogelijk in verschillende oplosmiddelen eene verschillende specifieke rotatie vertoont), dan wel met mengsels van verschillende koolhydraten in wisselende verhouding.

Deze laatste overweging zou evenwel geenerlei afbreuk doen aan

de waarde van het beginsel dezer bepalingsmethoden voor zuiver analytische doeleinden, indien er onder de aangevoerde werkwijzen ééne ware aan te wijzen, bij welke de uitkomst binnen betrekkelijk wijde grenzen onafhankelijk ware van kleine afwijkingen in de uitvoering en bij de verschillende amyllumsoorten dezelfde waarde voor de specifieke rotatie werd gevonden, waardoor voldoende waarborgen aanwezig zouden zijn, dat men steeds met hetzelfde koolhydraat of hetzelfde mengsel van koolhydraten te doen zou hebben.

Een andere invloed, die bij de kritiek op elk der methoden van beide der rubrieken zal moeten worden overwogen, is die van de mogelijke aanwezigheid van andere stoffen in de bereide oplossingen, welke ook reduceerend of optisch-actief vermogen bezitten. Als zoodanig komen in aanmerking:

1. *oplosbare koolhydraten* (monosacchariden, polysacchariden, dextrinen), welke zoowel reduceerend als draaiend vermogen bezitten, en wier invloed in den regel kan worden bepaald en in aftrek gebracht door bij een opzettelijke proef hunne hoeveelheid in een aftreksel met water of eenig ander oplosmiddel, dat zelve geen amyllum oplost, te bepalen;

2. *pentosanen*, die als hoogmoleculaire polymeren van pentosen door ongeveer dezelfde invloeden worden afgebroken, als dit met amyllum het geval is. Om hun invloed in rekening te brengen, zal men hun gehalte moeten kennen en ook moeten weten, welke pentose (arabinose, xylose?) zij bij afbouw opleveren, en dit is in het algemeen niet bekend en trouwens met de tegenwoordig gebruikte methoden ondoenlijk te bepalen;

3. *cellulose*, dat wel nog minder gemakkelijk dan amyllum wordt afgebouwd, maar waarvan het toch a priori niet is uitgesloten, dat het door de verschillende toegepaste heftige agentia (sterke zuren) gedeeltelijk wordt opgelost;

4. *eiwitstoffen*, die bij afbouw door koken met verdunde anorganische zuren ook voor een klein bedrag reduceerende stoffen (glucose-amine, d-ribose, xylose?) opleveren en die ook, onder den invloed van zuren, oplosbare stoffen kunnen opleveren met optisch actief vermogen. Bij onverwerkte meelpreparaten zal in dit opzicht voornamelijk het gedrag van het gluten- of planteneiwit van belang zijn.

Bij vergelijking der uitkomsten, welke de verschillende methoden opleveren, bleek de moeilijkheid, om deze te vergelijken met de juiste waarden voor het zetmeelgehalte. In chemisch zuiveren toestand is

amylum niet te verkrijgen en ook is er geen sprake van een standaardmethode — die volkomen foutvrij of met geheel bekende fouten behebt zou moeten zijn —, waarmede men zou kunnen vergelijken.

Daarom hebben wij gemeend het meest het ware gehalte voor het amyllum nabij te komen, door van zoo zuiver mogelijke meelsoorten (aardappel, tarwe, arrowroot, rijst) uit te gaan en van deze alle overige bestanddeelen nauwkeurig te bepalen. Door deze gezamenlijk van 100 af te trekken, werd dan het verkregen verschil als het werkelijk zetmeelgehalte beschouwd.

Afzonderlijke behandeling der methoden.

1. *Methode van SACHSSE.*

Volgens voorschrift van het Koloniaal Museum (Regulatief 1907, blz. 17) worden 3 G. van het materiaal met 300 cm³. eener 3 pCt. HCl-oplossing gedurende 3 uur *uiterst zwak* gekookt.

Nadat men zich van het onoplosbaar gebleven residu heeft overtuigd met joodchloral en bezichtiging onder het mikroskoop, dat geenerlei zetmeel onopgelost is gebleven, wordt eenvoudig ondersteld, dat het opgeloste zetmeel ook quantitatief in glucose is omgezet, en dit wordt dan volgens een der bekende methoden, gewichtsanalytisch (volgens ALLIHN) of titrimetrisch (volgens LEHMANN-SCHOORL) quantitatief bepaald.

Correcties op de uitkomst worden aangegeven voor:

- a. *oplosbare koolhydraten*, die vooraf door uitwasschen worden verwijderd of wier hoeveelheid door een blanco onderzoek (in het waterig aftreksel na totale inversie) wordt bepaald en afgetrokken;
- b. *pentosaan*, waaromtrent ondersteld wordt, dat het totaal wordt afgebouwd tot pentose, zoodat men, na afzonderlijke bepaling van het pentosaangehalte, het met deze hoeveelheid pentose overeenstemmende reduceerend vermogen kan in aftrek brengen (zie Regulatief Kol. Mus.). Het is de vraag, of dit geoorloofd is, daar de pentosen bij deze behandeling gemakkelijk gesplitst worden tot furfurol (zie methode-TOLLENS).

Kritiek. Behalve de aangegeven invloeden is nog een andere van belang, n.l. die van de eiwitstoffen. Deze geven bij hydrolyse met verdund zoutzuur ook reduceerende afbouwproducten, terwijl zij in den regel niet door uitwasschen met water vooraf kunnen worden verwijderd. Zoo bleek ons bijv., dat gluten, bereid door uitkneeden van tarwemeel, totdat het bij mikroskopisch onderzoek volkomen van zetmeel bevrijd bleek, en daarna gedroogd (N.-gehalte 13.6 pCt.), na behandeling volgens SACHSSE, per 60 mG. een reductie opleverde

overeenkomende met 6.3 mG. glucose, zoodat deze eiwitstof bij de methode-SACHSSE voor ongeveer $\frac{1}{10}$ van zijn gehalte zou moeten worden in aftrek gebracht.

Voorts geeft de methode te lage uitkomsten, doordien weliswaar geen zetmeel onopgelost blijft, maar bij den kooktijd van 3 uur het gevaar bestaat, dat weer glucose verloren gaat door vorming van humusstof.

Althans bij een viertal zuivere meelsoorten, wier zuiver amyllum-gehalte door aftrek der overige bestanddeelen van 100 tot op ongeveer 1 pCt. nauwkeurig bekend was, leverde de methode te lage uitkomsten:

		Amylum Solani	Amylum Tritici	Amylum Marantae	Amyl. Oryzae
A	Water	18.1	13.8	15.3	13.1
	Sulfaatasch	0.33	0.20	0.16	0.96
	Pentosaan	0.37	0.33	0.26	0.27
	Eiwit	0.21	0.29	0.10	0.36
B	Water	17.65	14.20	15.60	13.40
	Asch	0.21	0.15	0.10	0.66
	Eiwit	0.38			
A	Amyllumgehalte berekend door aftrek	81.1	85.4	84.1	85.2
	gevonden v. SACHSSE	78.0	81.6	79.9	80.4
	(zonder correcties).				
B	Amyllumgehalte berekend door aftrek	81.8	85.4	84.2	85.6
	gevonden v. SACHSSE	79	79	79	79
	(zonder correcties).				

Het gemiddeld tekort bedraagt dus 4.6 pCt. op 80–85 pCt., — dus relatief 5 pCt. Over de mogelijkheid, dat dit nog op rekening komt van onvolledig gehydrolyseerde koolhydraten, zie bij de methode-SCHUBERT.

De analyse volgens SACHSSE werd ook — om een meer aan de praktijk aansluitend geval te nemen — toegepast op poeder (gegift

¹⁾ Bij analyse A is het watergehalte bepaald door drogen in vacuo bij 50° C. naast phosphorpentoxyde tot constant gewicht; bij B door 5 uur drogen bij 105°.

Het eiwit bij analyse B is bepaald naar de gewone KJELDAHL-methode; bij analyse A naar de verfijnde methode van MITSCHERLICH; zie Chem. Centr. Bl. 1909, I, 1195 en 1503, naar Landw. Jahrb. 38, 279 (1909).

door B 10) van gedroogd kruim van wittebrood. De totaal-analyse van dit brood leverde als resultaat:

	Analyse A	Analyse C.
water	9.84 pCt. (bij 105°)	9.78
asch	2.60 "	2.64
ruw eiwit ($N \times 6.25$)	12.1 "	12.28
vet	3.0 "	3.20
pentosaan	1.5 "	1.50
cellulose		0.01
oplosbaar koolhydraat	8 "	

waaruit voor het door aftrek berekend amyllumgehalte zou volgen: 63.0 pCt., indien men pentosaan niet bij het amyllum rekent, en zelfs 64.5 pCt., indien men dit nog bij het amyllum wenscht bij te tellen.

De analyse volgens SACHSSE leverde, na aftrek van de reductie, die door een waterig broodaftreksel na koken met zoutzuur werd opgeleverd (en welke alleen met 9.9 pCt. glucose of 9 pCt. amyllum overeenkwam), 59.2 pCt. (analyse A) en 60.5 pCt. (analyse C). Wij komen hier dus op een dergelijk tekort als bij de analyse van de zuivere zetmeelsoorten.

Volgens PAROW en NEUMANN zou de methode-SACHSSE uitkomsten opleveren, die ongeveer 2 pCt. te laag zijn en daarom te corrigeren zijn door gebruik van 0.917 als omrekeningsfactor (in plaats van theoretisch $\frac{162}{180} = 0.90$), voor de herleiding van glucose tot zetmeel.

Ook volgens SOXHLET (zie LINTNER, *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1898, blz. 728) zou een te kort van 4 pCt. gevonden en daarom een omrekeningsfactor van 0.94 nodig zijn.

Volgens het referaat van de publicatie van SACHSSE (*Jahresberichte der Pharmacie* 1877, blz. 347) wordt door hem de uitkomst berekend op de formule $C_{36}H_{62}O_{31}$ (amyllum volgens NAEGELI) $= 6C_6H_{10}O_5 + 1H_2O$, wat er ook reeds op wijst ¹⁾ dat zuiver amyllum hem bij de bepaling een tekort van $\frac{18}{972} = \pm 2$ pCt. heeft opgeleverd.

2. De methode van MÄRCKER zou (LIPPMANN, *Chemie der Zuckerarten*, blz. 623) met die van SACHSSE de fout gemeen hebben, dat daarbij eiwitstoffen afbrekingsproducten opleveren, welke FEHLING's oplossing reduceeren. Daarom wordt, aanbevolen, om de eiwitstoffen vooraf door digeratie met pepsine te verwijderen, eene verbetering, die natuurlijk

¹⁾ Zie n.l. de elementair-analysen van BLOEMENDAAL, *Pharm. Weekbl.* 1906, blz. 1251.

ook bij de methode van SACHSSE zou kunnen worden aangebracht en dan daarbij de uitkomst nog meer zou verlagen, afgezien van het gevaar, dat het zetmeel zelve wordt aangetast. Maar in tegenstelling met die van SACHSSE zou de methode van MÄRCKER geen gevaar opleveren, dat de cellulose tevens gedeeltelijk wordt ontleed.

De methode van MÄRCKER wordt daarom — omdat men in haar ten slotte de minste fouten kan aanwijzen — nog steeds gehouden voor de meest nauwkeurige amylumbepaling, ofschoon de positieve bewijzen daarvoor (bij gebreke aan chemisch zuiver amyllum) ontbreken en de vergelijking der uitkomsten met de berekende (rest-analyse) ook te lage waarden oplevert:

		Amyllum Solani	Amyllum Tritici	Amyllum Marantae	Amyllum Oryzae
B	{ Berekend door aftrek	81.8	85.4	84.2	85.6
	{ Gevonden v. MÄRCKER	80	83	83	83

Ook PAROW en NEUMANN geven voor den omrekeningsfactor bij de diastase-methode, om van het glucosegehalte tot het amylumgehalte te komen (theoretisch $\frac{162}{180} = 0.9$), het getal 0.95, omdat de methode ook volgens hen uitkomsten oplevert, die 3—5 pCt. te laag zijn.

Omtrent de methode van MÄRCKER kan nog worden opgemerkt, dat ook, wanneer het meel niet zeer fijn is gezeefd, nog goede resultaten werden verkregen (wat bij de polarimetrische methoden niet het geval is), terwijl door het gebruik van minder sterk zoutzuur dan bij de methode-SACHSSE een geringere hoeveelheid glucose gereduceerd wordt. Een nadeel van de methode is het gebruik van een toestel om onder hoogen druk te werken.

3. Bij de methode van REINKE vindt men dit bezwaar ook. Het verschil tusschen het gebruik van melkzuur (volgens REINKE) en moutextract volgens MÄRCKER als oplossend agens voor het amyllum werd niet nader onderzocht.

4. Methode van GSCHWENDNER.

GSCHWENDNER was de eerste, die een methode aan de hand deed, waarbij polarimetrisch het gehalte aan glucose bepaald wordt, door totale hydrolyse van amyllum verkregen. Hij vermijdt de behandeling met water onder druk (autoclaaf), maar denkt zich daarvoor den osmotischen druk als plaatsvervanger en hydrolyseert om die reden met een afbraakvloeistof, die 20 pCt. natriumchloride en 2.3 pCt. HCl

bevat en waarmede het meelpreparaat $1\frac{1}{4}$ uur in een chloorcalciumbad (107° — 110° kp.) wordt verhit. Daarna wordt geklaard met loodazijn (basisch loodacetaat 5 cM³. per 50 cM³.) en het filtraat gepolariseerd.

Gschwendner bevindt zijne resultaten kloppend met die volgens de afbouwmethode van Märcker. Uit dit feit en uit de waarneming dat de rotatie, verkregen na verhitting gedurende $1\frac{1}{4}$ uur, ook niet meer verandert door verhitting gedurende 5 uur, meent hij te mogen afleiden dat deze methode van hydrolyse het amyllum quantitatief in glucose overvoert. Hij baseert zijne berekening daarbij op de waarneming van de polarisatie met den saccharimeter van Soleil-Ventzke en rekent zijne uitkomsten dan aldus om:

$$\begin{aligned} 1^{\circ}. \text{ VENTZKE} &= 0.2605 \text{ G. saccharose in } 100 \text{ cM}^3. \text{ oplossing.} \\ &= 0.3285 \text{ „ glucose „ } 100 \text{ „ „} \\ &= 0.2957 \text{ „ amyllum „ } 100 \text{ „ „} \end{aligned}$$

$$(\text{het getal } 0.2957 = 0.2605 \frac{66.15}{52.7} \cdot \frac{9}{10}).$$

Kritiek.

Een eigenlijke amyllumbepaling geeft de methode niet. De bedoeling van Gschwendner is dan ook alleen geweest, om de gezamenlijke vergistbare koolhydraten (voor de technische verwerking van maïs van belang) quantitatief te bepalen. Men kan evenwel, door aftrek van de oplosbare koolhydraten, hier tot eene zetmeelbepaling (inclusief pentosaan) geraken. Daartoe dient dan het waterig aftreksel van het meelpreparaat (na filtratie) op gelijke wijze met de afbraakvloeistof te worden behandeld (zie bij methode-Schubert).

Een fout in de methode schuilt zeker in de behandeling met zulk een groote hoeveelheid loodazijn, die een zwaar neerslag veroorzaakt, waardoor ongetwijfeld suiker mede wordt gepraecipiteerd. Gschwendner brengt wel is waar voor het volumen van het loodneerslag 0.7 cM³. per cM³. totaal volumen in rekening en vult daarom op tot een zooveel grooter volumen; maar hij vergeet dat daardoor de fout eerder vergroot dan verkleind wordt, daar het „schijnbaar volumen” van dit neerslag waarschijnlijk negatief is.

De invloed, dien eiwitstoffen kunnen hebben, wordt waarschijnlijk door de toevoeging van loodazijn wel geëlimineerd, maar, aangezien daarbij ook een rijkelijk neerslag van loodchloride ontstaat, zouden wij ook hier aan de behandeling met phosphorwolframzuur de voorkeur geven.

Dat amyllum quantitatief tot glucose zou worden afgebouwd, mag zeker betwijfeld worden, wanneer men bedenkt, 1^o. dat Gschwendner

tot deze conclusie komt door de geconstateerde overeenkomst met de methode van MÄRCKER, doch dat van deze ook geenszins bewezen is (zie blz. 467 van dit rapport), dat zij quantitatief glucose oplevert,

2°. dat GSCHWENDNER alleen met maïsmeel heeft gewerkt en voor ceraliën en aardappelenmeel alleen proeven in het vooruitzicht heeft gesteld.

5. *Methode van PAROW en NEUMANN.*

Deze geeft zich uit als eene verbetering van de methode van GSCHWENDNER. De afbraakvloeistof bestaat uit een oplossing van 200 G. natriumchloride in 800 cM³. water en 220 cM³. zoutzuur van 25 pCt. en bevat dus iets minder dan 20 pCt. NaCl en ongeveer 5 pCt. HCl. Met deze sterk zure vloeistof wordt gedurende een uur in het kokend waterbad verhit en daarna geklaard door praecipitatie met loodazijn en bovendien schudden met dierlijke kool.

Indien men 10 G. van het meelpreparaat aldus behandelt, opvult tot een volumen van 100 cM³. en polariseert in 2 dM. buis, dan geeft het op den polarimeter afgelezen getal, door vermenigvuldiging met een bepaalden empirischen factor, het zetmeelgehalte. Deze factoren zijn niet voor de verschillende zetmeelsoorten gelijk en zouden leiden tot verschillende specifieke rotaties der zetmeelsoorten, zooals hieronder is berekend.

Zetmeelsoort	Factor voor		
	SOLEIL-VENTZKE	Cirkelgraden.	Berekende $[\alpha]_D$.
Aardappel	2.872	8.29	60.3
Maïs	2.988	8.48	59
Rijst	2.944	8.50	58.8
Tarwe	2.918	8.42	59.3

Bedenkt men, dat theoretisch de $[\alpha]_D$ voor amyllum zou moeten bedragen het $\frac{10}{9}$ -voudige van die van glucose, dat is $\frac{10}{9} \times 52.74 = 58.6$, dan zou blijkbaar de hydrolyse zeer benaderd volledig zijn.

Kritiek. Behalve de bedenkingen, die tegen de methode van GSCHWENDNER zijn ingebracht, is hier nog op te merken dat de verhooging van het zoutzuurgehalte in de afbraakvloeistof geen verbetering is. Inderdaad bleek dan ook, dat nog na de klaring met loodazijn de verkregen oplossing te bruin gekleurd was, om ze zoo te polariseeren, en dat daarom de extra ontkleuring over kool vereischte is. Dit moet evenwel het gevolg zijn van een gedeeltelijke destructie van de ontstane glucose -- want niet alleen broodpoeder, maar ook het zuiverste aard-

appelzetmeel vertoonde deze bruinkleuring door glucose-destructie, wier invloed alleen gecompenseerd kan worden, doordien de draaiing verhoogd wordt tengevolge van nog gedeeltelijk onvolledig gehydrolyseerde hooger-moleculaire en hoogerdraaiende koolhydraten.

Een door slibben zooveel mogelijk gezuiverd aardappelzetmeel (waarschijnlijk gehalte 99 pCt.) leverde bij deze behandeling naar P. en N. een rotatie van $11^{\circ}.70$ (2 dM.). Door evenwel de verwarming $2\frac{1}{2}$ uur te doen duren, was de rotatie $10^{\circ}.50$, en na 4 uren verwarmens $9^{\circ}.83$ geworden en dus ten slotte bijna 20 pCt. gedaald ten opzichte van de waarde, die na 1 uur verwarmens gevonden werd. Dit feit ontneeft alle vertrouwen aan deze methode en doet duidelijk zien, dat de waarde, die voor de rotatie gevonden wordt na 1 uur verwarmens, slechts toevalligerwijze met die overeenstemt, welke door aanname van volledige hydrolyse tot glucose kan berekend worden, doch daar deze toevalligheid berusten moet op de compensatie van twee, boven aangewezen, aanzienlijke fouten, meenen wij deze methode te moeten verwerpen en meenden wij aanvankelijk ook, dat geen uitzicht bestond, dat de rechtstreeksche hydrolyse van amyllum tot glucose, door verwarming met verdund zuur, op eenigerlei wijze eene bevredigende uitkomst zou opleveren.

6. *Methode van SCHUBERT.*

De nieuwe modificatie van de GSCHWENDNER'sche afbraakmethode, waarbij inderdaad uit amyllum niets anders dan glucose schijnt te ontstaan, berust op de toepassing van eene oplossing met 1 pCt. HCl en 10 pCt. NaCl als afbraakvloeistof en verwarming gedurende 5 uren in het kokende waterbad. 5 G. van het meelpraeparaat worden met 50 cm³. van deze oplossing behandeld en daarna met water opgevuld tot 100 cm³., zonder toevoeging van een enkel klaringsmiddel, gefiltreerd en gepolariseerd, nadat de buis eenige uren (liefst tot den volgenden dag) is blijven liggen.

Kritiek. De afbraakmethode van SCHUBERT schijnt inderdaad door een gelukkig gekozen combinatie van zuurgraad, verwarmingstijd en temperatuur, een geschikt middel te zijn, om amyllum volledig in oplossing te doen gaan en af te breken tot glucose, terwijl de ontstane glucose onder de gekozen omstandigheden niet of slechts weinig aan verdere ontleding bloot staat. SCHUBERT zelve ging na, dat de rotatie eener glucoseoplossing na verwarming gedurende 4 tot 6 uur met zijne afbraakvloeistof niet in draaiend vermogen veranderde. Wij namen de proef met een oplossing van glucose, welke nog enkele procenten

laagmoleculaire dextrinen bevatte. Na oplossing van deze glucose in de afbraakvloeistof van SCHUBERT werd gewacht (eenige uren of tot den volgenden dag) tot de normale rotatie was teruggekeerd, en na verwarming gedurende onderstaande tijden werden de onderstaande specifieke rotaties gevonden:

zonder verwarming . . .	51°.4
na verwarming 2 uur . .	48°.7
na " 4 " . .	48°.4
na " 5 " . .	48°.0
(glucosehydraat heeft $[\alpha]_D$ 47°.92)	

Hieruit blijkt wel, dat de behandeling volgens SCHUBERT op de glucose althans een practisch verwaarloosbaren invloed heeft.

Het vertrouwen in de goede uitkomsten van de methode van SCHUBERT wordt nog versterkt, wanneer men ziet, welke resultaten de zooveel mogelijk zuivere amyllumsoorten (zie blz. 465) opleveren. Deze overziet men het gemakkelijkst door de uitkomst der polarisatie te berekenen op het gehalte aan zuiver amyllum, dat gevonden wordt door aftrek van water, asch en eiwit ¹⁾ van 100 en de zoo gevonden $[\alpha]_D$ te vergelijken met die, welke zich laat berekenen in de onderstelling, dat $C_6H_{10}O_5$ (= 162) geheel wordt afgebroken tot $C_6H_{12}O_6$ (= 180) en welke dan $52.7 \times \frac{10}{9} = 58°.6$ moet bedragen.

		Amyl. Solani	Amyl. Tritici	Amyl. Marantae	Amyl. Oryzae
A	Zuiver amyllum berekend	81.5	85.7	84.4	85.5
	$[\alpha]_D$ gevonden	58°.6	57°.2	57°.9	58°.4
		en 58°.7	en 58°.6		en 58°.5
B	Zuiver amyllum	81.8	85.4	84.2	85.6
	$[\alpha]_D$ gevonden	56°.7	57°.5	56°.6	56°.5

Terwijl nu dus bij beschouwing dezer gevondene $[\alpha]_D$'s de uitkomst, uitgedrukt in pCt. zuiver amyllum, volgens de methode-SCHUBERT, zeer benaderd overeensteemt met het werkelijk zetmeelgehalte, geeft de titratie van dezelfde volgens SCHUBERT verkregen oplossing te lage uitkomsten. Zoo leverde Amyllum Marantae bij titratie 79.4 pCt. zetmeel (analyse A). De oorzaak hiervan kan alleen gelegen zijn in eene onvolledige opbrengst aan glucose bij de afbraak van het amyllum-molecule, waarbij deze in de rotatie wel maar in de reductie

¹⁾ Pentosaan is hier niet afgetrokken, daar dit (zie blz. 472) als amyllum meedoet.

niët wordt gecompenseerd door hooger draaiende lichamen. Dat de glucose in de SCHUBERT-oplossing eene afwijkende draaiing zou vertoonen, is uitgesloten. Voor een zuiver (niet volmaakt droog) glucosedydraat werd in waterige oplossing gevonden $[\alpha]_D = 51^\circ.2$ en in opl. v. SCHUBERT $51^\circ.5$. En wij overtuigden ons ook door een opzettelijke proef, dat het hier aanwezige natriumchloride (en ook zelfs eene veel grootere hoeveelheid, n.l. 0.5 G. per titratie) geen merkbaren invloed heeft op het reduceerend vermogen van glucose tegenover FEHLING's oplossing.

Van eventueelen invloed van *eiwitten* wordt door SCHUBERT niet gewaagd. Dat deze evenwel in aanzienlijke mate aanwezig is, constateerden wij door 1 G. van het vroeger vermelde, zetmeelvrije gluten aan de bewerking te onderwerpen en op te vullen tot 100 cM³. Deze oplossing gaf in 2 dM. buis een rotatie van -0.88° , zoodat, indien geen praecipitatiemiddel voor eiwitstoffen op de oplossing wordt toegepast — en dit schrijft SCHUBERT niet voor — gluten tot werking komt met eene $[\alpha]_D$ van -44° en derhalve voor ieder pCt. eitwit de uitkomst der amylumbepaling met $\frac{44}{58.6} = \frac{3}{4}$ pCt. zou dalen. Gelukkig bleek phosphorwolframzuur ook hier in staat deze fout te verhelpen. Toegevoegd tot een bedrag van 5 cM³ eener 8 pCt. waterige oplossing, alvorens op te vullen tot 100 cM³, bleek de negatieve draaiing van bovenvermelde uit gluten verkregen oplossing geheel te zijn opgegeven, terwijl op eene van amyllum Marantae verkregen vloeistof de bijvoeging zulk een geringen invloed had (stijging van een op zuiver amyllum berekende $[\alpha]_D$ van $59^\circ.2$ op $59^\circ.28$) dat veilig besloten mag worden, dat op zich zelf dit hulpmiddel geen invloed op de reactie der verkregen koolhydraatoplossing bezit.

Invloed van *pentosaan* is ook hier — evenmin als bij iedere andere methode van quantitative amylumbepaling — verre van verwaarloosbaar.

Kapok met een waarschijnlijk pentosaangehalte van 25 pCt. gaf, na behandeling volgens SCHUBERT, per 1 G. opgevuld tot 100 cM³, eene draaiing van $0^\circ.25$. Stroopoeder met een pentosaangehalte van ongeveer 25 pCt. gaf eveneens per 4.867 G., opgevuld tot 100 cM³, eene draaiing van $1^\circ.08$. Beide komen overeen met een specifieke rotatie, op pentosaan berekend, van ongeveer 50° ¹⁾, zoodat een eventueel pentosaangehalte met zijn volle bedrag het amylumgehalte verhoogt. Correctie is hiervoor alleen mogelijk, door het pentosaangehalte afzonderlijk te bepalen en af te trekken.

¹⁾ De specifieke rotatie van arabinose bedraagt $+104^\circ$, die van xylose $+18^\circ$.

Hoe gunstig ook ons oordeel moge luiden omtrent de resultaten der methoden van SCHUBERT op zuivere meelsoorten, toch bleek de analyse van het poeder (B 10) van gedroogd wittebrood met een waarschijnlijk zuiver amyllumgehalte van 64.5 pCt., (incl. pentosaan) — zie blz. 466 — geen goede uitkomst op te leveren.

5.088 G. van het broodpoeder gebracht tot 100 cM³. gaf bij behandeling met phosphorwolfraamzuur eene draaiing van 3°.87 per 2 dM. buislengte.

4.906 G. eveneens tot 100 cM³., maar zonder eenig praecipitatie-middel voor opgeloste eiwitstoffen, gaf eene draaiing van 3°.60 per 2 dM. buislengte. De gunstige invloed van het phosphorwolfraamzuur is hier dus duidelijk.

Ten einde den invloed van de in water oplosbare koolhydraten in rekening te brengen, werd van 10 G. broodpoeder een waterig aftreksel gemaakt, met water tot 100 cM³. aangevuld, en 25 cM³. van dit filtraat behandeld volgens SCHUBERT, maar na behandeling met phosphorwolfraamzuur, tot 100 cM³. De afgelezen draaiing was 0°.265 per 2 dM. buislengte, zoodat voor 5 G. brood 0°.57 van de draaiing moet worden afgetrokken. Uit het verschil van 3°.30 laat zich, bij aanname van eene specifieke rotatie van 58° voor tarwezetmeel, een gehalte van $\frac{3.30 \times 100}{5.088 \times 2 \times 58} = 56$ pCt. berekenen voor het zetmeelgehalte van broodpoeder, wat aanzienlijk te laag is. Mogelijk is dat, evenals bij de andere polarisatiemethoden (LINTNER, EWERS, WENGLIN) de graad van fijnheid van het poeder onvoldoende is voor volledige aantasting door het oplosmiddel. Wij hebben niet onderzocht, of versch kruim van wittebrood mogelijk bij de bewerking volgens SCHUBERT betere resultaten oplevert.

Als een klein praktisch bezwaar bij de SCHUBERT'sche methode dient ten slotte nog vermeld, dat de geheele analyse niet gemakkelijk binnen een werkdag kan plaats vinden, daar de afbraak 5 uren vordert en men dan veiligheidshalve pas den volgenden dag de vloeistof kan polariseeren.

Methode van LINTNER.

Deze berust op het oplossen van zetmeel, bij behandeling gedurende 1/2 uur bij kamertemperatuur met zoutzuur van 25 pCt. (uit 10 cM³. water en 20 cM³. zoutzuur s.g. 1.19) en zuivering der oplossing met phosphorwolfraamzuur (5 cM³. eener opl. van 8 pCt. per 100 cM³. vloeistof). LINTNER zelf geeft voor de specifieke rotatie van het aldus opgeloste amyllum + 200°.3.

Kritiek. Voor de verschillende zuivere zetmeelsoorten vonden wij de volgende waarden voor $[\alpha]_D$, die bij A berekend zijn op aftrek van pentosaan, bij B zonder dien:

	Amyl. Solani	Amyl. Tritici	Amyl. Marantae	Amyl. Oryzae
A	198°	196°	196°.2	199°.2
B	200°			

Voor de praktijk schijnt dus 200° als $[\alpha]_D$ wel aannemelijk. De meeste onderzoekers (EWERS, WEGLEIN, SCHUBERT) klagen over den last, dien het gebruik van rookend zoutzuur bij deze methode veroorzaakt. Wij hebben het groote nadeel daarvan nooit ondervonden. Men kan het in de trekkast overschenken en, éénmaal in de maatkolf met water verdund, is het euvel verholpen.

Integendeel ondervonden wij het groote voordeel van de LINTNER'sche methode in tegenstelling met de later gepubliceerde (EWERS, WENGLEIN), dat men de oplossing van het amyllum in de maatkolf zelve kan bewerken zonder overschenken en daardoor dus een bron van fouten vermijdt. De invloed van phosphorwolfraamzuur op de uitkomst kan niet groot zijn. Bij amyllum Marantae werd eene draaiing van 2°.82 gevonden zonder en eene van 2°.74 na behandeling met phosphorwolfraamzuur bij dezelfde concentratie en dezelfde buislengte.

Omtrent den invloed der pentosanen kunnen wij niets mededeelen. Bij behandeling van stroopoeder met de LINTNER'sche vloeistof werden voor de polarisatie ongeschikte (te donkere) oplossingen verkregen. Daar niet bekend is, hoe pentosaan hier wordt afgebroken, kan men ook niet voorspellen of het (zie methode-SCHUBERT) tot een bedrag gelijk aan zijn procentisch gehalte tot werking komt.

Helaas geeft de methode van LINTNER ook weer te lage uitkomsten bij de toepassing op droog broodpoeder (B 10). Misschien moet dit daarvoor nog fijner afgeziift worden.

Het meergemelde broodpoeder (waarschijnlijk zetmeelgehalte 63 of 64.5 pCt.) gaf een rotatie, die na aftrek van die, welke bij eene dergelijke behandeling van een waterig aftreksel (voor de correctie voor de oplosbare koolhydraten) optrad, en rekenende op een $[\alpha]_D$ van 196° (voor tarwemeel), overeenkwam met een zetmeelgehalte van slechts 60 pCt.

Methode van EWERS.

Deze in 1903 gepubliceerde methode berust op het oplossen van zetmeel met behulp van ijsazijn op het waterbad gedurende 20 minuten en naverwarmen gedurende nog 6 minuten na de extra-toevoeging van zoutzuur van 2½ pCt.

Ter elimineering van den invloed der in water oplosbare koolhydraten liet EWERS aanvankelijk een zoogenaamde „blinde proef” instellen, waarbij een waterig aftreksel van het meelpreparaat bereid wordt bij 50° C. en dit op gelijke wijze met ijsazijn en zoutzuur wordt behandeld en aan polarisatie onderworpen.

In een later artikel heeft EWERS deze laatste proef weer onnoodig verklaard, omdat voor de industrieële bedoelingen het onverschillig zou zijn, of de koolhydraten als amyllum of in een in water oplosbaren toestand aanwezig zijn.

In 1909 heeft EWERS bovendien nog weer een geheel nieuwe methode gepubliceerd, waarbij het meelpreparaat met zoutzuur van 1 pCt. (voor aardappel- en marantameel echter van 0.4 pCt.) gedurende 15 minuten in het kokend waterbad wordt verhit, geklaard met phosphorwolfraamzuur (zie LINTNER's methode), opgevuld, gefiltreerd en gepolariseerd. Van een blancoproef, ter elimineering van den invloed der oplosbare koolhydraten, is hier geen sprake meer.

Kritiek. Daar in de laatste publicatie in den aanvang door ons het meeste vertrouwen gesteld werd, is deze methode door ons beiden op meergenoemde zetmeelsoorten van bekende zuiverheid beproefd en werden de volgende specifieke rotaties gevonden:

	Amyl. Solani	Amyl. Tritici	Amyl. Marantae	Amyl. Oryzae
(Analyse A)	205°	190°	196°	182°
(Analyse B)	193°	183°	186°	185°
(Opgave van EWERS	195°.4	183°).		

De grootste onderlinge afwijking tusschen de verschillende $[\alpha]_D$'s der verschillende amyllumsoorten bedraagt bij analyse B 5 pCt. bij EWERS zelf $6\frac{1}{2}$ pCt. en bij analyse A zelfs 11 pCt. Boezemt deze uitkomst op zichzelf reeds weinig vertrouwen in aangaande de gelijkvormigheid van het in de verschillende gevallen verkregen oplosbaar koolhydraat, dit wordt nog te meer geschokt door de waarneming, dat bij amyllum Tritici en amyllum Oryzae een aanzienlijk niet opgelost residu achterblijft, zoodat een deel van deze (juist de fijnste) amyllumsoorten niet schijnt op te lossen. De oplossing van amyllum Marantae, volgens het voorschrift bereid, was zelfs eerst helder in het waterbad, maar scheidt bij bekoeling weer een groot deel onoplosbaar af.

De oude methode van EWERS geeft betere resultaten. Gevonden werden de volgende spec. rotaties:

	Amyl.	Amyl.	Amyl.	Amyl.
	Solani	Tritici	Marantae	Oryzae
(Analyse A)	187°	181°	186°	183°

die althans onderling geen grooter verschil dan van 3 pCt. aanwijzen.

Het spreekt wel van zelf, dat de door EWERS aanvankelijk aangegeven doch later weder ingetrokken blanco-proef (voor aftrek van de in water *oplosbare* koolhydraten) noodzakelijk blijft bij die meel-preparaten, die niet alleen zuiver amyllum bevatten. Indien dit niet geschiedt, zou de methode minder op den naam van eene bepalingswijze van zetmeel dan wel op dien van totaal-koolhydraat (exc. cellulose) aanspraak kunnen maken.

Dat de oude methode van EWERS, die o. i. betrouwbaarder is en meerdere aanbeveling verdient dan de nieuwe, toch ook bij het poeder van wittebrood (een ander monster dan voor de vorige proeven gebruikt) geen juiste uitkomsten geeft, doch te lage, evenals bij de methoden van LINTNER en SCHUBERT, wordt waarschijnlijk door de volgende getallen:

(Analyse A).

Titratie volgens SACHSSE 66 pCt. amyllum.

Polarimetrisch volgens EWERS 62.3 pCt. amyllum.

Methode van WENGLEIN.

Deze maakt dus gebruik van de warmteontwikkeling, welke door menging van de met water afgewreven meelbrij met zwavelzuur van 77 pCt. ontstaat, waarbij de zwavelzuur-concentratie waarschijnlijk zoodanig gekozen is, ten einde verkooling van de organische stoffen te vermijden.

Ter verwijdering van mede opgeloste eiwitstoffen wordt eveneens geklaard met phosphorwolfraamzuur en dan als $[\alpha]_D$ voor gerstenmeel, waarmede W. uitsluitend zijne proeven deed, 191°.7 aangegeven.

Kritiek. De methode van WENGLEIN wordt nu ook in zijn laatste publicatie door LINTNER (*Zeitschr. f. d. Unters. der Nahr. und Genussmittel* 16, 1908, 509–512) aanbevolen en wel met gebruik van de dubbele der oorspronkelijk door WENGLEIN aangegeven hoeveelheid phosphorwolfraamzuur, n.l. eene 8 pCt. in plaats van eene 4 pCt. oplossing.

Evenwel bleek ons juist het gebruik van phosphorwolfraamzuur een bezwaar bij de toepassing van deze methode. Er ontstaat namelijk met dit reagens in de sterk zure vloeistof steeds een neerslag

(uitzouting van het phosphorwolfraamzuur door de hooge concentratie aan H-ionen?), waarvan het gevolg is, dat het filtraat eene aanmerkelijk lagere polarisatie bezit, hetzij dan dat met dit neerslag koolhydraat uit de oplossing wordt weggenomen, hetzij dat het phosphorwolfraamzuur de specifieke rotatie van het opgeloste amyllum beïnvloedt. Zoo werd b.v. voor eene oplossing van amyllum Marantae vóór de behandeling eene rotatie van $6^{\circ}.60$ gevonden en daarna (met correctie voor de volumeverandering) eene van $5^{\circ}.90$; eene daling alzoo van meer dan 10 pCt.

Met het oog hierop werden van de meelsoorten van bekend zetmeel-gehalten de specifieke rotaties bepaald, terwijl de vloeistof slechts met enkele druppels der phosphorwolfraamzuur-oplossing behandeld werd, ter verwijdering van de geringe hoeveelheid eiwitstof. Aldus werd gevonden:

	Amyl. Solani	Amyl. Tritici	Amyl. Marantae	Amyl. Oryzae
(Analyse B)	197°	194°	197°	191°.3

Ook nu is de overeenstemming tusschen de $[\alpha]_D$'s der verschillende amyllumsoorten nog niet zoo heel fraai; het grootste verschil is $5\frac{1}{2}$ pCt.

Invloed van *oplosbare koolhydraten*. Om tot eene werkelijke zetmeel-bepaling te komen, is het hier, evenals bij de voorafgaande methoden, ook noodig door een blanco-onderzoek den invloed der oplosbare koolhydraten te meten en in aftrek te brengen. Dit geschiedde bij het meergemelde poeder van *wittebrood* door van een bij 50° C. bereid waterig broodaftreksel (10 G. tot 250 cm^3 .) 50 cm^3 . met 40 cm^3 . zwavelzuur van 77 pCt. eveneens 10 minuten te laten staan, daarna 5 cm^3 . 8 pCt. phosphorwolfraamzuur-oplossing bij te voegen en met zwavelzuur van 40 pCt. op te vullen tot 100 cm^3 . Het filtraat werd gepolariseerd en de uitkomst van die der hoofdproef (2 G. meelpreparaat tot 100 cm^3 .) afgetrokken.

Uitkomsten bij het *wittebroodpoeder*:

2.47 G. tot 100 cm^3 . vet (2 dM.) = $5^{\circ}.20$.

Blanco 2 G. " " " (2 ") = 0.34 .

Rekenende op een $[\alpha]_D = 194^{\circ}$ (amyllum Tritici) volgt hieruit voor het amyllumgehalte 50 pCt. Het groote tekort, dat deze methode geeft, wordt hoogstwaarschijnlijk door den boven aangeduiden invloed veroorzaakt.

Methode van PELLET—MÉTILLON.

Hierbij wordt het zetmeel in oplossing gebracht door middel van

eene $\frac{1}{2}$ pCt. salicylzuur-oplossing, waarmede verwarmd wordt in een chloorcalciumbad op 110° – 115° .

Kritiek. Bij deze werkwijze werd slechts eene zeer onvolledige oplossing van het amyllum bereikt en in overeenstemming daarmee een veel te lage rotatie. De verkregen oplossing was bovendien tamelijk geelbruin en troebel, zoodat ontkleuring en klaring met phosphorwolfraamzuur ook hier noodig was en dan nog slechts eene onvolkomen helderheid der oplossing bereikt werd. Om deze reden achten wij deze werkwijze allerm minst aanbevelenswaardig.

Methode van TELLE.

Bij deze voor de bepaling van amyllum in worst gegeven methode wordt met $\frac{1}{2}$ pCt. citroenzuur-oplossing gedurende 1 uur gekookt of gedurende 40 minuten in autoclaaf verhit op 120° ; daarna wordt gezuiverd met phosphorwolfraamzuur en het filtraat gepolariseerd.

Uit de opgave, dat bij behandeling van 5.57 G. materiaal en aanvullen tot 200 cM³. bij polarisatie in een 4 dM.-buis de aflezing op den saccharimeter direct de procenten zetmeel aangeeft, volgt dat de $[\alpha]_D$ voor opgelost amyllum moet bedragen $\frac{21.7 \times 100}{2 \times 5.57} = 194^{\circ}$.

Toen door ons de bepaling werd toegepast op Amyllum Solani (zuiver zetmeel 81.8 pCt.) werd bij eene oplossing van 5 G. tot 100 cM³. voor rot. in 22 cM. buis gelezen $40^{\circ}.5$ op den saccharimeter, hetgeen overeenkomt met een $[\alpha]_D = \frac{40.5 \times 100}{4.62 \times 5} = 176^{\circ} \times \frac{100}{81.8} \times \frac{10}{11} = 195^{\circ}$ (Analyse B).

Methode van WOLFF.

Bij deze methode wordt gewerkt in neutrale vloeistof en de oplossing van het zetmeel bewerkt door middel van waterstofperoxyde en verwarming gedurende een uur op het waterbad. Daarna wordt de overmaat H₂O₂ weggenomen door enkele druppels ammonia, waardoor snelle spontane ontleding volgt en het filtraat gepolariseerd.

Kritiek. Wij namen de proef met 2.5 G. aardappelzetmeel (gedroogd bij 105° , waarschijnlijk gehalte aan zuiver zetmeel 99 pCt.), die met 40 cM³. water en 1 cM³. perhydrol 1 uur op het waterbad werd behandeld. Eerst wordt de stijfselpap dun en weldra volgt nagenoeg volledige oplossing.

Door omstandigheden werd deze oplossing eerst na eenige dagen staan gepolariseerd en toen eene rotatie gevonden van $9^{\circ}.17$ (2 dM.),

overeenkomende met een $[\alpha]_D = 185^\circ.2$, welke dus ongeveer overeenstemt met die, welke bij de methode van EWERS wordt gevonden.

De bewerking is zeer eenvoudig en de methode is zonder eenige onaangenaamheid in de uitvoering. Of eiwitstoffen en pentosanen hier invloed hebben op de uitkomst, en de eerste mogelijk eene zuivering der oplossing noodig zouden maken, moet nog door ons worden nagegaan.

In hoeverre deze methode op andere meelpreparaten (broodpoeder) van toepassing is, werd nog niet beslist. In dat geval zou ook hier de aftrek van een blanco proef voor oplosbare koolhydraten noodig zijn.

Mogelijk is dat de toepassing op versch plantenmateriaal (cerialiën) schipbreuk lijdt op de aanwezigheid van enzymen, die het H_2O_2 katalytisch ontleden. Doch waarschijnlijk zal men dan aan dit bezwaar kunnen ontkomen door vooraf door verhitting of op andere wijze deze enzymen te doden.

De methode van REICHARD, die het zetmeel door zachte verwarming met formaline laat oplossen, is door ons niet geprobeerd.

Het oplossen gaat volgens R. zeer goed, maar formaline heeft invloed op de rotatie van amyllum.

Conclusies :

1. Onder de titrimetrische bepalingen van zetmeel verdient de methode van SACHSSE de meeste aanbeveling, aangezien deze door hare eenvoudigheid van uitvoering voor alle laboratorium-inrichtingen (in tegenstelling met de meer omslachtige methoden van MÄRCKER, REINKE e. a.) toegankelijk is en daarbij voor de practijk voldoende nauwkeurige uitkomsten oplevert.

Het verdient wel overweging, om de methode van SACHSSE nauwkeuriger te codificeeren, wat betreft de fijnheid van het poeder van het meelpreparaat, de concentratie van het aangewende zuur (misschien $HCl + NaCl$ of H_2SO_4), de verhittingstemperatuur en den verhittingstijd.

Verder is de nauwkeurigheid der methode te verhoogen door aftrek van correcties voor eiwitstof en pentosaan en voor een tekort door noodzakelijk verlies bij de afbreking van het amyllum.

2. Onder de bekende methoden van polarimetrische amyllumbepaling is nog moeilijk een keuze te doen.

Literatuur.

(Alphabetisch naar de schrijvers gerangschikt).

- BAUMERT en BODE, Zeitschr. für angew. Chem. 1900, 1074 en 1111; 1901, 461.
- CANET-DURIEUX, Bull. Soc. chim. Belg. 1907, 329.
- EWERS, Zeitschr. f. öffentl. Chemie 1905, 407; 1908, 8; 1908, 150; 1909, 1.
- FRANK-KAMENETZKY, Chem. Zeitschr. 1908, 157-159.
- GSCHWENDNER, Chem. Zeitschr. 1906, 761-763.
- LINTNER, Zeitschr. Nahr. 14, 205; 16, 509-512.
- MÄRCKER en MORGEN, DINGLER's polytechn. Journ. 1887, 283.
- MAYERHOFER, zie KÖNIG, Landwirtsch. und gewerb. Stoffe, 1906, 240.
- PAROW-NEUMANN, Zeitschr. f. Spiritusindustrie 1908, 561.
- PELLET-MÉTILLON, Ann. chim. analyt. appl. 1908, 9-12.
- REICHARD, Zeitschr. f. ges. Brauwesen 1908, 161.
- REINKE, Zeitschr. für Spiritusindustrie 1887, 117; DINGLER's polytechn. Journal. 1890, 91.
- SACHSSE, C. 1878, 732, naar Naturforsch. Ges. Ber. 1877, 30; Jahresberichte 1877, 347.
- SCHUBERT, Mitteil. d. chem. techn. Versuchs-Stationen f. Rübenzucker in Ost-Ungarn IV, No.³2, 1909, 17-31.
- TELLE, Ann. chim. analyt. appl. 1908, 144.
- WENGLEIN, Zeitschr. f. d. gesammte Brauwesen 1908.
- WITTE, Zeitschr. Nahr. und Genussm. 1904, 65.
- WOLFF, Zeitschr. f. Spiritusindustrie 1908, 137; C. 1908, I, 1616.

Eenige opmerkingen omtrent de constitutie van het Bixin,

DOOR

J. F. B. VAN HASSELT, T.

Het Bixin, de roode kleurstof der Bixa Orellana, is reeds meermalen het onderwerp van min of meer uitvoerige onderzoeken geweest.¹⁾ Niettegenstaande dit is omtrent de constitutie van deze verbinding nog weinig bekend geworden.

¹⁾ ETTI, Berichte 11, 864 (1877), ZWICK, Arch. d. Pharm. 238, 58, MARCH-LEWSKI, Anz. Akad. Wiss. Krakau 1905, 745.

Gedurende eenigen tijd hield ik mij bezig met het bestudeeren van deze interessante kleurstof en veroorloof mij thans eenige voorloopige resultaten daaromtrent te vermelden.

Als *empirische formule* werd door mij gevonden $C_{29}H_{34}O_6$; dus 1 C. atoom hooger, dan tot nu toe werd aangenomen.

Ontleding bij het smeltpunt. Het bixin smelt bij 189° (corr.); verwarmt men slechts weinige graden hooger, dan ontkleurt de roode vloeistof en een olieachtig destillaat gaat over, hetwelk bij onderzoek zuiver *metaxylol* bleek te zijn (kpt. 138° , bij oxydatie: isophtaalzuur).

Bij deze ontleding van het bixin bij $\pm 190^\circ$ ontstaan geen andere vluchtige producten. Verwarmt men n.l. het bixin in een waterstofstroom bij ong. 200° tot constant gewicht, dan blijkt het gewichtsverlies vrij nauwkeurig één molecule xylol te zijn;

gevonden: 23.72 % gewichtsverlies.

berekend voor één mol. xylol: 22.94 „ „

Onder de vele producten, reeds vroeger uit bixin bij zinkstofdestillatie verkregen, komt ook m-xylol voor; het blijkt nu echter, dat dit niet, zooals vermoedelijk de andere koolwaterstoffen, door diepgaande, resp. secundaire reacties ontstaat, doch integendeel zich uiterst gemakkelijk uit het bixinmolecule losmaakt. Of echter de xylolring als zoodanig in het bixin voorkomt, moet op grond der gebleken eigenschappen dezer stof onwaarschijnlijk geacht worden.

Deze reactie van bixin doet twijfel ontstaan omtrent de juistheid van eenige vroeger gepubliceerde waarnemingen, met name de in BEILSTEIN, Erg. Band III overgenomen vondst van ZWICK, dat bixin door oververhitten waterdamp van 160° onder meer palmitinezuur oplevert. Om dit te verifieeren, leidde ik gedurende eenige uren stoom van 160° over bixin. Het resultaat was, gelijk ik verwachtte, negatief, de kristallen bleven volkomen intact en in het destillaat kon geen spoor palmitinezuur aangetoond worden.

Verder werd door denzelfden onderzoeker een verbinding verkregen met phenylhydrazin, waaruit hij tot de aanwezigheid van twee carbonylgroepen concludeert. Bedenkt men echter, dat hij zijn condensatieproduct verkreeg door bixin eenigen tijd in phenylhydrazin te koken (Kpt. 241°), dan behoeft het nauwelijks betoog, dat ZWICK onmogelijk een zuiver product in handen gehad kan hebben. Mitsdien is de kwestie, of bixin carbonylgroepen bezit, nog onopgelost.

De inwerking van verdunde alkaliën.

De inwerking van verdunde alkaliën op bixin is minder eenvoudig, dan tot nu toe aangenomen werd. In de literatuur vindt men een

mono- en een dikaliumzout beschreven, waaruit besloten wordt, dat het bixin tweebasisch is. Het monokaliumzout kon door mij zonder groote moeite geïsoleerd worden. Bij de bereiding echter van het dikaliumzout stuitte ik op abnormale verschijnselen, daar het bleek, dat uit de dikaliumbixinaat-oplossing, door toevoeging van zuren, niet meer het oorspronkelijke bixin, doch een daarvan onderscheidene stof afgescheiden wordt, welke ik voorstel *Norbixin* te noemen.

Behalve andere verschilpunten constateerde ik, dat dit norbixin, in tegenstelling met bixin, *methoxylvrij* is en bij verder onderzoek bleek, dat bij behandelen van bixin met twee moleculen KOH de *methoxyl-groep verzeept* wordt en methylalcohol afdestilleert. Het bixin is dus slechts *éénbasisch*, het „dikaliumbixinaat” moet „dikaliumnorbixinaat” genoemd worden.

Het norbixin is een lichtroode, uiterst fijn gekristalliseerde massa, is onsmeltbaar en verkleurt onder ontleding bij 240°; het is zeer oxydabel. De elementairanalyse kwam uit op de formule $C_{28}H_{32}O_6$.

Alkylderivaten.

Gekristalliseerde alkylderivaten werden nog niet beschreven. Door inwerking van dimethylsulfaat op kaliumbixinaat bereide ik een fraai in ruitvormige plaatjes gekristalliseerd *methylbixin*, $R_{OCH_3}^{OCH_3} \begin{smallmatrix} 1 \\ 2 \end{smallmatrix}$, smpt. 156°. Bij methyleeren van norbixin ontstaat eerst bixin, daarna methylbixin. Met diaethylsulfaat werden bereid: *aethylbixin*, $R_{OC_2H_5}^{OCH_3} \begin{smallmatrix} 1 \\ 2 \end{smallmatrix}$, smpt. 138°, *monoaethylnorbixin*, $R_{OH}^{OC_2H_5} \begin{smallmatrix} 1 \\ 2 \end{smallmatrix}$, smpt. 176° en *diaethylnorbixin*, $R_{OC_2H_5}^{OC_2H_5} \begin{smallmatrix} 1 \\ 2 \end{smallmatrix}$, smpt. 121°.

Uit het monoaethylnorbixin wordt door methyleeren een *methyl-aethylnorbixin* $R_{OCH_3}^{OC_2H_5} \begin{smallmatrix} 1 \\ 2 \end{smallmatrix}$, smpt. 149°, gemaakt, hetwelk *isomeer* met het bovenstaande aethylbixin is.

De twee *hydroxylgroepen* uit het norbixin zijn dus *verschillend van karakter*, welk feit de mogelijkheid van een *Isobixin* $R_{OCH_3}^{OH} \begin{smallmatrix} 1 \\ 2 \end{smallmatrix}$ opent. Deze verbinding kon ik in handen krijgen door partiële verzeeping van methylbixin, waarbij de (1)---CH₃-groep het eerst afgesplitst wordt. Het Isobixin kristalliseert in korte, naaldvormige kristallen, smeltend bij 178°.

Reductieproducten.

Met behulp van zinkstof kunnen ijsazijnoplossingen der onderscheidene bixinpraeparaten gemakkelijk tot goed kristalliserende gele verbin-

dingen gereduceerd worden. Daarbij worden 2 H-atomen opgenomen. *Dihydrobixin* smelt bij 200° , *dihydromethylbixin* bij 174° , *dihydroisobixin* bij 191° ; *dihydronorbixin* is onsmeltbaar en ontleedt bij 235° .

Additie van Broom.

Vrij Broom werkt op het bixincomplex uiterst gemakkelijk in. Bij deze reactie worden 10 atomen Broom geaddieerd. De Broombixinen zijn witte, amorfe, zeer onstabiele stoffen. De aanwezigheid der onverzadigde bindingen verraadt zich ook door de reactie met JCl-oplossing volgens WIJS. Ook met dit reagens konden vijf onverzadigde bindingen aangetoond worden.

Ik hoop spoedig in staat te zijn uitvoeriger op dit onderwerp terug te komen.

Rotterdam, 16 Juni '09.

Leidsche Chemische Kring.

Bezoek aan de fabriek der Leidsche Katoenmaatschappij voorheen De Heyder en Co. te Leiden op 10 Juni 1909. Dit verslag geeft uit den aard der zaak niet volledig weer al het belangwekkende, hetwelk bij dit bezoek — waartoe de directie, de Heeren DRIESSEN, welwillend toestemming gaf — bezichtigd werd. Het wil slechts een indruk daarvan geven. Het bezoek vond plaats onder leiding van de Heeren FELIX DRIESSEN en Dr. P. A. DRIESSEN.

Allereerst werd de *graveerkamer* bezocht. Daar worden de houten platen vervaardigd, die voor den handdruk worden gebruikt. De platen bestaan uit vijf lagen, aan elkaar gelijmd door middel van een hoofdzakelijk uit caseïne en kalk bestaande lijm. Doordat de richting van den draad van elke laag loodrecht wordt genomen ten opzichte van dien van de voorgaande laag, kan kromtrekken niet plaats vinden. De teekening wordt op het hout (perenhout) aangebracht. Daarna worden de platen uitgediept (waarbij o.a. een elektrische boormachine dient), terwijl — waar noodig — koperen strooken en stiften er in worden geplaatst. Gedeeltelijke bedekking van de platen met vilt vindt wel plaats, wanneer vrij groote oppervlakten bedrukt moeten worden, daar de kleurstof zich beter aan vilt dan aan hout hecht. In sommige gevallen gebruikt men looden stempels.

De voor den rouleauxdruk dienende koperen rollen worden hier eveneens gegraveerd. Een camera werpt een vergroot beeld van de

teekening op een zinken plaat. Dit beeld wordt daarop dan geteekend (of dadelijk gestoken). De teekening wordt nu met behulp van een ingenieus ingerichten pantograaf overgebracht op koperen cylindrs. Het vernis, waarmede deze bedekt zijn, wordt door diamanten stiften plaatselijk weggekrast. Salpeterzuur brengt daarna een diepe etsing teweeg. De drukkerij met de rollen is er dus een „en creux”, die met de houten platen een „en relief”.

Het *drukken* geschiedt met verschillende doeleinden. In sommige gevallen drukt men de gewenschte kleuren direct op de stof. Na drogen vindt, door blootstelling aan stoom of op andere wijzen, het werkelijk bevestigen op den vezel plaats. In andere gevallen worden door het drukken stoffen aangebracht, die, bij het later plaatsvindende bewegen door een bad van metaalzouten of kleuren, deze hetzij mechanisch, hetzij chemisch beletten zich op de gedrukte plaatsen af te zetten (reservedruk). Ook worden wel stoffen opgedrukt, die in staat zijn bij het verven een kleurstof daar ter plaatse te ontleiden of een andere omzetting te doen ondergaan (bijv. oxydatie). Zoo heeft het drukken met een koperzout het gevolg, dat daar later een snellere oxydatie van indigowit plaats vindt, zoodat deze aan de oppervlakte van den met koperzout bedrukten vezel geoxydeerd wordt en niet in den vezel kan dringen. Bij het volgende zuren worden de koperzouten met de aanhechtende indigo verwijderd en treedt de witte teekening op blauwen grond te voorschijn.

Wil men indigo etsen, dan drukt men met een chromaat en laat daarna de stof strijken door een oplossing van oxaalzuur en zwavelzuur.¹⁾

In hoofdzaak drukt men met bijtmiddelen, die bij het verven de kleurstof op den vezel fixeeren. Als zoodanig dienen o.a. aluminium- en ijzeracetaat. Is niet reeds dadelijk het gedrukte zichtbaar genoeg, dan dient een weinig magenta om dit te verhelpen.

Het *handdrukken* geschiedt voor de eerst aan te brengen kleuren door mannen. Iedere drukker heeft echter een jongen of een meisje („strijker”) bij zich voor het gelijkstrijken van de op te drukken vloeistof, die bijv. door stijfzel ²⁾ verdikt is. Dit drukken vereischt veel zorg, willen de verschillende naast elkaar gedrukte gedeelten geen afscheidingen vertoonen (goed aanzetten). Na het verven komen de goederen vaak ten tweeden male ter handdrukkerij, ten einde door vrouwen te worden „ingevuld”, d.w.z. op bepaalde gedeelten met zekere gekleurde patronen te worden bedekt.

1) Dit Weekblad V, 269.

2) Ook worden sago, dextrinen en gommen gebruikt.

In het *witgoederenmagazijn*, dat daarna werd betreden, wordt het gebleekte doek voor den druk gepraepareerd. Voor den handdruk wordt het n.l. vooraf gekalandeerd (gemangeld) om het een gladde oppervlakte te geven. Verder wordt het op een bepaalde breedte gerekt en ten slotte gevouwen, opdat de handdrukker zal kunnen zien, waar hij het begin van een sarong, doek of kleedje moet drukken. Hierbij dient een meetmachine, terwijl een borstelmachine de pluizen verwijderd.

Voor de machinale drukkerij wordt het goed geschoren door middel van een scheermachine (met roteerende messen), die de fijne haartjes wegneemt, welke anders, tusschen de drukwalsen komende, een slechten druk zouden kunnen geven. Stofwegzuigers verwijderen dadelijk de weggeschoren haartjes.

In de *machinale drukkerij*, die nu aan de beurt kwam, werd het drukken met de koperen drukwalsen bezichtigd. Ook deze machines worden electrisch gedreven. De vereischte verschillende snelheden zijn hierbij gemakkelijk te regelen door middel van weerstandsveranderingen. De rollen strijken door dikke vloeistoffen, die de kleurstof bevatten. Men kan tegelijk de voorzijde en de achterzijde van het goed een verschillende kleur geven. Ook het olieën, het behandelen met gesulfoneerde ricinusolie, waarmede sommige kleurstoffen zich beter verbinden, werd getoond. Deze „sulfo-olie” wordt in de fabriek zelve bereid. Dit geschiedt ook met verscheidene andere stoffen, o.a. aluminiumacetaat (uit loodacetaat en aluin), eenige koperzouten, chloorzure aniline (dienende bij het drukken met anilinezwart ¹⁾), zeepen, enz.

In de *kleurkamer* worden de verschillende vloeistoffen voor het kleuren met hand- en machinalen druk gereed gemaakt. Opmerking verdient nog een eigenaardige machine voor het filtreeren van bepaalde kleurstofoplossingen door middel van een zak, die uitgeknepen wordt door zich bewegende horizontale houten staven.

In de *blauwververij* vindt het verven met kunstmatige indigotine van de „Badische Anilin- und Sodafabrik” plaats. Hierbij dient, hetzij de zink-kalk-kuip (reductie door middel van zinkstof en kalk), hetzij de hydrosulfietkuip (reductie door natriumhydrosulfiet).

In de *ververij* werd o.a. het verven met para- of snelrood getoond. Daarbij wordt de stof eerst gedrenkt met β -naphtol, in loog opgelost, en daarna gehaald door een bad met gediazoteerde paranitraniline.

Het water, dat in de fabriek wordt gebruikt, is grachtwater, dat

¹⁾ Deze kleurstof wordt verkregen door oxydatie van aniline op den vezel, waarbij o.a. chloraten als oxydatiemiddel dienen. De samenstelling is nog onbekend.

gezuiverd wordt door middel van den waterreiniger van DERVAUX-REISERT (HANS REISERT, KÖLN) ¹⁾. Kontrôle van de rookgassen vindt plaats met behulp van een Ados-toestel ²⁾, dat in het *laboratorium* is opgesteld. Daar demonstreerde de Heer F. DRIESSEN bovendien de vorming van gels aan de kathode, bij het zenden van een electrischen stroom (spanning 300 volt) door gedestilleerd water, waarbij twee looden platen als electroden dienen. ³⁾

Ten slotte werd het automatische *brandblusschen* gedemonstreerd door middel van „sprinklers”, die zich bij zekere temperaturen openen (in niet- of weinig verwarnde lokalen is deze 155°, in droogkamers bijv. worden hooger smeltende alliages gebruikt). Bij die temperatuur smelten de metalen plaatjes, die een glazen knikker tegen een pijp-opening gedrukt houden. De knikker springt weg en het water, dat in het buizenstelsel onder een druk van 2½ atm. staat, spuit eerst tegen een horizontaal plaatje, dat den vorm heeft van een omgekeerde paraplu, om dan tegen de zoldering te spuiten en zich vandaar over een groote oppervlakte te verspreiden. Een aantal deuren sluit zich ook, zoodra het gemakkelijk smeltbare alliage, dat hen tegenhoudt, smelt.

In het *kantoor* kon men zich van eenige middelen op de hoogte stellen voor het versnellen der werkzaamheden. Een optelmaschine stelt in staat in eenige minuten lange reeksen van groote getallen op te tellen; te schrijven brieven worden gesproken in een fonograaf, waarna de persoon, belast met het weergeven er van door middel van de schrijfmachine, het gesprek met een door hem zelf gewenschte snelheid aan den fonograaf ontleent.

Nederlandsche Chemische Vereeniging.

ERRATUM:

Blz. 437 staat achter W. C. DE GRAAFF: Ap. Ziekenhuis, Leiden, lees: Gemeente-Apotheker, Leiden.

Candidaat-Leden:

L. L. LANGGUTH STEUERWALD, technoloog, Valeriusstraat 5, Amsterdam, voorgesteld door H. C. PRINSEN GEERLIGS en H. BAUCKE, chem. ing., beiden te Amsterdam.

C. M. DHONT, Directeur der Hollandsche Melksuikerfabriek, Palestrinastraat 11, Amsterdam, voorgesteld door Prof. Dr. G. HONDIUS BOLDINGH en H. BAUCKE, Ch. I.

1) Scheik. Jaarb. 1903, 155. 2) Tijdschr. v. toegep. scheik., April 1903.

3) Vergelijk dit Weekblad VI, 140.

Adresveranderingen :

C. J. SNIJDERS JR., scheikundig ingenieur, 's-Gravenhage, Juliana van Stolberglaan 46.

Dr. J. J. M. DORMAAR, Leeraar in de scheikunde aan het Gymnasium Willem III te Batavia.

Dr. A. J. ULTÉE, Klaten (Java).

H. BAUCKE, Ch. I., *Secretaris*,
Amsterdam, Da Costakade 104.

Jaarvergadering en Excursiën

te houden Dinsdag 20 en Woensdag 21 Juli 1909
te Gouda - Dordrecht - Leerdam.

Programma :

A. Dinsdag 20 Juli 1909. (Eerste dag).

Algemeene vergadering

(krachtens art. 17 der Statuten), te houden te **Gouda**, des voormiddags te 10 uur in een der lokalen der societeit „Ons Genoegen”, Doelekade.

Punten ter behandeling :

1. Verslag van het Algemeen Bestuur over het jaar 1908, krachtens art. 17 der Statuten.
2. Vaststelling der begrooting over het jaar 1910, van het salaris van den Secretaris, de contributie en het entréegeld (zie Chemisch Weekblad No. 27).
3. Verslagen der Historische Commissie en der Bibliotheekcommissie.
4. Verkiezing van drie nieuwe leden in het Algemeen Bestuur ter vervanging van: Dr. G. DOYER VAN CLEEFF, Mej. A. JONGBLOED en Prof. Dr. N. SCHOORL, die met ingang van 1 Januari 1910 aftreden.
5. Voorstel van het Algemeen Bestuur tot benoeming als eere lid der Nederlandsche Chemische Vereeniging:

Prof. Dr. SVANTE ARRHENIUS te Stockholm.

6. Verslag uit te brengen door Prof. Dr. A. F. HOLLEMAN en H. C. PRINSEN GEERLIGS in hunne hoedanigheid van afgevaardigden naar het VII^e Internationale Congres voor Toegepaste Scheikunde, gehouden te Londen van 25 Mei tot 2 Juni 1909.
7. Voordracht door het lid: Prof. Dr. ERNST COHEN te Utrecht. Onderwerp: Een nieuwe besmettelijke tinziekte (met lichtbeelden).
8. Inleiding tot het bezoek aan de Koninklijke Stearinekaarsenfabriek „Gouda”, te Gouda, door: Dr. A. C. GRITEL, Directeur.

Na afloop der Vergadering zal er gelegenheid bestaan een gemeenschappelijk noenmaal te houden in de societeit voornoemd. Prijs f 1.25.

2. Excursie

den 20^{sten} Juli des namiddags te 2½ ure.

Gemeenschappelijk bezoek aan de Koninklijke Stearinekaarsenfabriek „Gouda”.

Na afloop gemeenschappelijk vertrek naar Dordrecht te 5.34.

Aankomst aldaar te 6.49 ure.

Te 7.15 ure. **Gemeenschappelijke maaltijd** in hôtél Bellevue, Boomstraat 25. (Prijs 2.50, zonder wijn).

B. Woensdag 21 Juli 1909. (Tweede dag).

1. Des voormiddags te 9 ure: Gemeenschappelijk bezoek aan de fabriek van **Brandkasten** der firma J. Lips BZN. te Dordrecht.

2. Des voormiddags te 11.24 ure: Gemeenschappelijk vertrek naar Leerdam. Aankomst aldaar 12.37.

3. Te 1.30 uur: Bezoek aan de glasfabriek „Leerdam”, voorheen JEEKEL, MIJNSSSEN & Co. aan de Lingedijk.

Vertrek van Leerdam, richting Dordrecht: 3.42, richting Geldermalsen: 5.58.

Deelnemers voor de richting Dordrecht kunnen ook te 5.37 naar Geldermalsen vertrekken, teneinde 5.56 aldaar aan te komen en vandaar om 6 uur met den Keulschen sneltrein naar Dordt te reizen.

In het hotel „Boerboom” te Leerdam zal gelegenheid bestaan, na aankomst van den trein, een en ander te gebruiken.

Voor nachtverblijf te Dordrecht bestaat gelegenheid in een der volgende hôtels:

Hôtel „Bellevue” Nachtverblijf met ontbijt: f 2.25, f 2.50, f 2.75.

„Oranje-Hôtel” „ „ „ f 2.—.

Voor de gemeenschappelijke reizen verzoekt het Algemeen Bestuur den deelnemers de 2e klasse te willen kiezen, teneinde het gezellig samenzijn te bevorderen.

Leden der Ned. Chem. Ver., die wenschen deel te nemen aan de Algemeene Vergadering en daaraan verbonden excursiën, worden **verzocht vóór 18 Juli** e.k. hunnen naam te willen opgeven aan den Secretaris, Da Costakade 104, Amsterdam, onder opgave van het door hen gewenschte hôtél. Deze aangifte kan geschieden op de in dit nummer van het tijdschrift voorkomend formulier en zal eene goede regeling van de maaltijden en het nachtverblijf in de hand werken.

Het Algemeen Bestuur hoopt, dat ditmaal een flink aantal leden van hunne belangstelling inzake de Ned. Chem. Vereeniging zullen blijk geven, zoodat een goed bezochte vergadering het bewijs zal leveren, dat het vereenigingsleven op chemisch gebied in Nederland zich in een stadium van verblijdende ontwikkeling bevindt.

Moge dus door veelvuldige opkomst de Algemeene Vergadering in 1909 naar wensch slagen!

Namens het Algemeen Bestuur der Nederl. Chem. Vereeniging,
H. BAUCKE, T., Secretaris.

Personalia, vacatures, industrieële mededeelingen, enz.

Aan de Technische Hoogeschool te Delft is *met lof* bevorderd tot doctor in de technische wetenschap op een proefschrift, getiteld „Over rietwas en de mogelijkheid zijner technische winning”, de Heer A. WIJNBERG, technol.

Aan de Technische Hoogeschool te Delft zijn geslaagd voor het propaedeutisch examen voor scheikundig ingenieur de Heeren P. HASSELBACH, B. LEDERBOER en K. N. HENGVELD.

Aan de Universiteit te Groningen is geslaagd voor het candidaatsexamen in de pharmacie Mej. M. J. A. BENNINK.

Bij de firma SCHOLTENS en Zoon te Groningen is een geïllustreerd werk uitgekomen, ter eere van de inwijding van het nieuwe academiegebouw: „Het academiegebouw te Groningen 1614 tot 1909”. Het bevat een korte geschiedenis der Groninger hoogeschool, geschreven door den Heer C. H. VAN FENEMA, conservator bij de universiteitsbibliotheek.

Wetenschappelijke publicaties in het Nederlandsch. Aan de „wetenschappelijke berichten” van de N. R. Ct. ontleenen wij het volgende artikel:

„Een van de opmerkelijkste en meest waardeerende opstellen, welke naar aanleiding van de verdrinking van het helium door prof. KAMERLINGH ONNES te Leiden zijn verschenen in buitenlandsche tijdschriften, wordt aangetroffen in De Vlaamsche Gids van Mei—Juni. Dit tijdschrift bevat af en toe studies over een of ander onderwerp uit de exacte wetenschappen, welke studies vooral ook beoogen, bij de Vlamingen de overtuiging te wekken, dat het Nederlandsch (of Vlaamsch) er best zijn mag als taal, waarin resultaten van wetenschappelijk onderzoek kunnen worden gedrukt en waarin ook in Vlaanderen het hooger onderwijs kan, ja moet worden gegeven.

„Het helium-artikel nu in De Vlaamsche Gids geeft dit ook duidelijk te verstaan. Wij schrijven den aanhef hier af:

„Niet zonder trots hebben wij, Vlamingen, vernomen, dat de grootste gebeurtenis, die zich sedert verscheidene jaren op het gebied der Natuurkunde heeft voorgedaan, n.l. de vloeibaarmaking van het helium, geschied is op Nederlandschen bodem. Maar onwillekeurig drong zich daarbij aan onzen geest de bedroevende, en voor ons beschamende vergelijking op, tusschen den toestand der kultuur in Nederland en in Vlaanderen. Daar, de Nederlandsche gedachte, vrij van elken dwang, zegepraal op zegepraal vierend, ontwikkeld tot een trap van bloei, welke voor dien van geen ander volk achteruit moet staan; — hier, onmogelijkheid voor onze jeugd zich naar eigen aard te ontwikkelen; de Fransche beschaving slaafs nagevolgd en vergood, de Vlaamsche intellektueelen strijdend tegen onwil en bekrompenheid omhoog, tegen onwetende onverschilligheid omlaag. Maar juist daarom doet elke overwinning der Nederlandsche wetenschap ons Vlamingen goed aan 't harte. Want zóo wordt aan Vlaamsch-België door

voorbeelden bewezen, hoe mannen, die in het Nederlandsch zijn opgeleid geworden, die in het Nederlandsch hebben gedacht en om zoo te zeggen geleefd, zich even hoog hebben kunnen verheffen en evenveel hebben tot stand gebracht als de uitstekendste geleerden der groote kultuurvolkeren van Europa. En aldus wordt het zoo vaak tegen ons uitgebaat, en ongelukkig in België nog zeer verspreid, veroordeel, als zou onze taal onbruikbaar zijn als een werktuig van beschaving, vernietigd. Zoo zal het laatste wapen worden verbrijzeld in de handen van hen, die ons weigeren hooger onderwijs in eigen taal. En wanneer een Nederlandsche Hoogeschool in Vlaamsch-België zal verrezen zijn, dan zullen wij dankbaar gedenken, dat wij ze niet zouden hebben bekomen indien we niet waren gerugsteund door het werk der Nederlandsche geleerden.”

„De Noord-Nederlander, die deze opwekking van den artikelschrijver in De Vlaamsche Gids (den heer CARLO DE JANS, mede-redacteur van het tijdschrift) leest, zal ongetwijfeld de opmerking niet kunnen binnenhouden, dat wij, die de gelegenheid hebben om het Nederlandsch te bezigen als taal onzer wetenschappelijke publicaties, daarvan geenszins altijd gebruik maken.

„Zelfs — of, vooral! — wat er ten onzent verschijnt over den Nederlandschen bodem, schijnt niet in het Nederlandsch te mogen verschijnen. Er zijn den laatsten tijd drie of vier academische proefschriften over dien bodem (of daarin voorkomende fossielen) verschenen, alle in een andere taal dan het Nederlandsch. Ook vaderlandsche dissertaties op ander gebied worden wel in een andere taal gedrukt; maar het is toch vooral onze bodem, welke door sommige Nederlandsche onderzoekers niet de eer wordt waardig gekeurd van een beschrijving in het Nederlandsch. Zal niet binnenkort een werk het licht zien van den ingenieur-directeur der Rijks-opsporing van delfstoffen, waarin de resultaten van het onderzoek van den ondergrond van ons land door de (Ned.) Rijksopsporing zullen worden medegedeeld.... in het Engelsch!

„Werken van Nederlanders over de geologie of ethnografie van Nederlandsche koloniën (Suriname, Ned. Nieuw-Guinea) verschijnen in het Fransch of Engelsch. De onderzoekingen van dr. W. VAN BEMMELEN, directeur van het observatorium te Batavia, betreffende het aardmagnetisme in den Indischen Archipel verricht (1903—07), zijn in het Engelsch gepubliceerd.

„BAKHUIS ROOZEBOOM liet zijn hoofdwerk (dat over de fasen-leer) uitkomen in het Duitsch. Trouwens, vooral op het gebied der scheikunde schrijven Nederlandsche onderzoekers bij voorkeur in het Fransch of Duitsch. De Nederlandsche (!) bibliografie van chemische publicaties, sinds korten tijd aangevangen en bijgehouden in het Chemisch Weekblad, is te dien opzichte leerrijk.

„En deze voorbeelden — een ieder zal ze zonder veel moeite met tal van andere kunnen vermeerderen — vindt men niet enkel op het gebied der zuivere wetenschappen; zelfs in de Mededeelingen van de Rijks Hoogere Land-, Tuin- en Boschbouwschool heeft reeds in de 3e aflevering het Duitsch zijn intrede gedaan.

„Opmerkelijk is ook, dat een hoogleeraar aan de rijksuniversiteit te Leiden en een collega aan de gemeentelijke universiteit te Amsterdam over een geologisch-paleontologische quaestie nopens Java polemiseeren in..... het Duitsch.

„Nu meene men niet, dat wij door de opsomming van deze feiten een oordeel te kennen geven over de vraag, of de Nederlandsche geleerde de resultaten van zijn wetenschappelijken arbeid behoort te doen verschijnen in zijn eigen taal. Enkel hebben wij een kantteekening willen plaatsen bij de ontboezeming van den Vlaming DE JANS, die uit den aard der zaak niet zóó op de hoogte is van wat in Nederland op wetenschappelijk-publicistisch gebied voorvalt, als de Nederlanders zelf. Een kantteekening evenwel, die niet het karakter mag dragen van een wederlegging. Want inderdaad zijn er nog heel wat Nederlanders, die er prijs op stellen om het beste, dat zij op wetenschappelijk gebied voortbrengen, ook in het Nederlandsch wereldkundig en door den druk gemeengoed te maken.

„Gisteren bevatte de Staatscourant in de Verslagen en Rapporten, als bijlage 40, het „verslag aangaande de Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam, loopende van 1 April 1908 tot Maart 1909.” Dit beknopt doch belangwekkend overzicht van de werkzaamheden der Aka-

demie, bevat ook een lijst van verhandelingen, ter uitgave in de werken der Akademie aangeboden, en van mededeelingen ter plaatsing in de verslagen.¹⁾ Verreweg de meeste dier geschriften — voor zoover het studies betrof van Nederlandsche geleerden — waren in het Nederlandsch gesteld. De uitzonderingen zijn betrekkelijk weinig talrijk en meestal van jongere werkers afkomstig. De in 't Fransch of Duitsch gestelde stukken gaan de tien niet ver te boven.

„Men ziet het, de opstellen van Nederlandsche geleerden, die voor de gedrukte stukken van de (Nederlandsche) Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam bijdragen leverden in een andere taal dan het Nederlandsch is niet groot, nog niet groot.

„Maar de heer DE JANS, van de Vlaamsche Gids, zal ongetwijfeld meenen dat het er nog veel te veel zijn.

„Ten slotte zij nog op een punt de aandacht gevestigd. De dissertaties van Nederlanders, gepromoveerd aan onze universiteiten of aan de T. H. S., die zich voor die geschriften bedienen van een andere taal dan de hunne, zijn niet zeldzaam. Maar zooals men weet, wordt daartoe speciale machtiging geëischt. Men mag dan ook wel aannemen dat die machtiging niet lichtvaardig wordt verleend. Meestal zullen wel speciale redenen bestaan, die den buitenstaanders niet bekend zijn, doch die zoo klemmend zijn, dat alle andere overwegingen er voor moeten wijken. Wij herinneren er ten dezen aan dat wijlen BAKHUIS ROOZEBOOM, wien het nu eenmaal niet convenieerde zijn belangrijke dissertatie in het Nederlandsch te doen drukken, haar in het Fransch als verhandeling deed opnemen in het *Recueil des trav. chim. des Pays Bas*. Druk, afbeeldingen in den tekst en de uitvoerig beschreven proeven konden zoodoende tot hun recht komen. Voor de leus volgde toen nog als officieele dissertatie een kort Hollandsch geschriftje, dat voor de hoofdzaken eenvoudig verwees naar het uitvoerige en met afbeeldingen, tabellen en grafische voorstellingen voorziene artikel in het *Recueil*”.

De Middenstandstentoonstelling. Aan een verslag in de N. R. Ct. ontleenen wij het volgende:

„Wat aangaat het Rijksbureau tot Onderzoek van Handelswaren te Leiden, moge allereerst vermeld worden, dat het tot stand kwam op aanvraag van den Nederlandschen Bond van Vereenigingen van den Handeldrijvenden en Industrieelen Middenstand, dus van de belanghebbende winkeliers en nijverer zelfden.

Zij werden meer en meer het slachtoffer van de listen en lagen der scheikunde, in dienst van het bedrog, en riepen daarom op hun beurt de hulp in van dezen tak van wetenschap, teneinde zich aldus, zooveel mogelijk, tegen schade en schande te beveiligen. Want, men begrijpt, al is de bron van het kwaad ook gewoonlijk te vinden bij fabrikant of leverancier, de winkelier, die ongedugdelijke waar levert wordt toch gewoonlijk de dupe van de historie, omdat het publiek hem of voor den autor intellectuelis houdt, of zijn vakkennis onvoldoende acht.

Wordt nu echter ook in ons eigen, braaf landje aan vervalschingen gedaan? Deze vraag zou met recht naief genoemd kunnen worden en niet vrij van chauvinisme, als ze niet eenvoudig gesteld werd om haarte beantwoorden. En dat antwoord kan, naar ieder duidelijk moet zijn, niet anders dan bevestigend luiden. Als er bij iemand nog een zweem van twijfel mocht bestaan omtrent de uitgebreidheid van het kwaad, dan zal dit door een bezoek aan het Regeeringspaviljoen der Middenstandstentoonstelling geheel verdwijnen. Want de daar meegedeelde resultaten van scheikundige onderzoekingen, door het Rijksbureau ondernomen op verzoek van vele, over het geheele land verspreide inzenders, zijn waarlijk overbluffend. Er zijn handelswaren, die zelfs geen enkel percentage bevatten van de stof, waarvan zij den naam dragen, en waarvoor toch door den winkelier een goede prijs wordt betaald. Vooral Brabant staat, naar de eerste scheikundige van het Rijksbureau, Dr. G. L. VOERMAN, ons meedeelde,

¹⁾ Van de Verslagen der vergaderingen van de Akademie verschijnt ook een Engelsche uitgave.

in dit opzicht bij het bureau in een kwaden reuk, en speciaal op het gebied van de voedings- en genotmiddelen, en van de verfwaren en aanverwante artikelen, tiert het onkruid welig. Reuzel en Ruudvet worden vervalscht met katoenzaadolie, kokosvet en water (tot 100 pCt. toe); chromaat- en zinkgroen met zwaarspaath (92 en 94 pCt.); het ordinaire suikergoed bestaat uit cacao-schillen (welke onverteerbaar zijn) en aardappelstroop. Rietsuikerstroop wordt (dikwijls voor 70-pCt.) samengesteld uit aardappelstroop; raapolie en boterolie worden overvloedig aangelengd met lijnzaadolie en katoenzaadolie; lijnolie wordt vermengd met petroleum. Papaverolie is in vele gevallen niet anders dan kleurloos gemaakte lijnolie, en voor de vervalsching van Venetiaanschen terpentijn — door middel van hars en harsolie — bestaat in de stad der Doges meer dan één fabriek. Limonaden van natuurlijke vruchtensappen worden in de volksbuurten al zeldzamer, en meer en meer vervangen door kunstmatig opgekleurde, langschekundigen weg verkregen praeparaten. Trouwens, ook voor andere voedings- en genotmiddelen is de verf niet gespaard. In een der vier sectoren van het Paviljoen der Regeering ligt een serie wollen draden, welke geverfd zijn met de teerkleurstoffen, voorkomend in (zoogenaamde): kersenlikeur, frambozenjam, bessensap, portwijn (van 20 à 25 cent de flesch, bij inkoop!), spinazie, enz. Van de onderzochte soda (er is hiernaar een uitgebreide enquête gehouden) was 15 pCt. vervalscht met glauberzout, een belangrijk cijfer, gezien den lagen prijs van soda, en evenzoo is uit het nog niet geheel beëindigde onderzoek naar de samenstelling en de hoedanigheid van de menie gebleken, dat er fraude gepleegd wordt. Peper wordt vervalscht met rijstmeel, lijnmeel en zelfs met zand; saffraan wordt door de Zuid-Fransche en de Spaansche oplichters gedrenkt in eene zoutoplossing, zoodat het gewicht aanzienlijk toeneemt; oranjeschillen confijt men met aardappelstroop en saccharine (zoogenaamde leugensuiker); zeep wordt „vol“ gemaakt met meel en water; en bijenwas wordt niet meer alleen in de korven door de nijvere insecten vervaardigd, maar algemeen in de laboratoria samengesteld uit paraffine, ceresine en hars. Zóó'n vlucht heeft deze industrie genomen, dat in onze Oost bij het batikken weinig of geen echte was meer wordt gebruikt!

Het is tegen deze gewetenlooze wijze, waarop de moderne industrie de neringdoenden benadeelt, dat het Rijksbureau tot onderzoek van handelswaren te Leiden optreedt, en het zond enkele veelzeggende, maar nog met vele andere voorbeelden te vermeerderen resultaten zijner onderzoekingen naar de middenstandstentoonstelling te Amsterdam, tot waarschuwing van den middenstand, maar vooral ook tot opwekking. Want hoewel het onderzoek gratis geschiedt, laten vele middenstanders zich nog liever bedotten, dan even de moeite te nemen, om een monster van de verdachte waar naar de Sleutelstad te zenden”.

Correspondentie.

R. te K. Het „Tarief voor chemischen arbeid” wordt weder in het Chemisch Jaarboekje 1909-'10 opgenomen.

V. te G. De Heer E. FISCHÉL JR., Geldersche Kade 88 te Amsterdam, kan het door U bedoelde kleurlooze en doorschijnende celluloid leveren.

R. te H. Wellicht is het door U bedoelde tijdschrift het nieuwe, bij BORNTRÄGER te Berlijn verschijnende „Wasser und Abwasser. Zentralblatt für Wasserversorgung und Beseitigung flüssiger und fester Abfallstoffe; redactie: A. SCHIELE en R. WELDELT.

S. te H. Uw aanvraag is aan den aanbieder van „Dammer” gezonden.