

CHEMISCH WEEKBLAD.

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING

Het auteursrecht van den inhoud van dit blad wordt verzekerd volgens de Wet v. 28 Juni 1881, St. bl. N^o. 124

Nr. 36.

9 September 1911.

8^e Jrg.

INHOUD: Prof. Dr. F. A. H. SCHREINEMAKERS en Th. FIGEE, chem. cand. Het stelsel: Water-Calciumchloride-Calciumhydroxyde bij 25°. — Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Personalia, vacatures, industriële mededeelingen, enz. — Nederlandsche bibliografie 1911. — Erratum. — Correspondentie.

HET STELSEL: WATER-CALCIUMCHLORIDE- CALCIUMHYDROXYDE BIJ 25°

DOOR

F. A. H. SCHREINEMAKERS EN TH. FIGEE.

Vroegere onderzoekingen.

Vroegere onderzoekers kenden reeds een Calciumoxychloride, dat zich vormt, als calciumhydroxyde met een vrij geconcentreerde chloorcalciumoplossing wordt gekookt. Uit de van de onopgeloste stof heet afgefilterde vloeistof scheiden zich fijne naaldjes af, die uit een oxychloride bestaan.

Daar de oplosbaarheid van dit zout bij 100° niet zooveel grooter is dan bij 15°, is de opbrengst echter gering.

Uit ons onderzoek blijkt echter dat de vaste stof, die zich uit het calciumhydroxyde en de chloorcalciumoplossing vormt, geheel uit het oxychloride bestaat, als namelijk niet te veel calciumhydroxyde toegevoegd is. Men kan deze rest dus meerdere malen met de moederloog der kristalletjes uitkoken (niet met water) en op deze wijze de opbrengst vergrooten.

De naaldjes zijn kristalwaterhoudend. In vacuo verliezen zij het grootste deel van hun kristalwater, n.l. $\pm 44\%$ van hun gewicht. ¹⁾

Het koolzuur uit de lucht tast de kristalletjes aan onder vorming van calciumcarbonaat. Daar glycerine het oxychloride wel, het calciumcarbonaat echter niet oplost, zoo kan men op deze wijze gemakkelijk onderzoeken of de kristalletjes al of niet carbonaat bevatten.

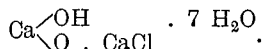
¹⁾ ZAHORSKY, Zeitschr. f. anorg. Chem. 3, 34.

Water en Alcohol ontleden het oxychloride; het is alleen bestendig in oplossingen, die een overmaat van CaCl_2 bevatten.

De samenstelling van dit oxychloride is door verschillende onderzoekers bepaald; men vond:

- a) $3 \text{ CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 16 \text{ H}_2\text{O}$ ¹⁾
- b) $3 \text{ CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15 \text{ H}_2\text{O}$ ²⁾
- c) $3 \text{ CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 14 \text{ H}_2\text{O}$ ³⁾
- d) $2 \text{ CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ⁴⁾

GRIMSHAW beschouwt het zout: $3 \text{ CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15 \text{ H}_2\text{O}$ als te zijn:



ZAHORSKY gebruikte voor zijn analyses fijn kristalmeel, dat door snelle afkoeling van de heet verzadigde oplossing werd verkregen. Dit meel werd eerst gedroogd op een poreuse plaat, daarna tusschen meermalen verwisseld filtreerpapier en ten slotte eenige uren onder een hydraulische pers. De kristalletjes waren daarna nog glanzend en doorzichtig en hadden de samenstelling: $3 \text{ CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15 \text{ H}_2\text{O}$.

Eigen onderzoek.

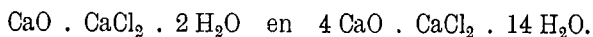
De analyse der vaste phase geschiedde volgens de bekende restmethode. Hierbij deed zich echter de moeielijkheid voor dat de vaste phase, n.l. het calciumhydroxyde en het calciumoxychloride, in water zeer moeielijk oplosbaar was.

Om deze stoffen nu toch in oplossing te krijgen, maakten wij gebruik van de eigenschap, dat het calciumhydroxyde in verdunde rietsuikeroplossing veel meer oplosbaar is.

De vaste phase uit de schudfleschjes werd eerst met water in de verdunningskolven gespoeld; daarna werden ± 15 c.c. eener verzadigde rietsuikeroplossing toegevoegd, welke steeds voldoende waren om de vaste stof op te lossen.

Het CaO -gehalte der oplossing werd bepaald door titreeren met $\frac{1}{10}$ N. HCl aq (indicator methyloranje); het CaCl_2 -gehalte door titreeren met $\frac{1}{10}$ N. AgNO_3 aq (indikator ferriammoniumsulfaat).

Uit ons onderzoek blijkt dat bij 25° vier vaste stoffen in evenwicht met oplossing kunnen optreden, n.l. Ca(OH)_2 , $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ en de beide oxychloriden:



1) ROSE, Schweigers Journ. **29**, 155. DITTE, Compt. rend. **91**, 576. ANDRÉ, Compt. rend. **92**, 1452.

2) GRIMSHAW, Chem. News **30**, 280. Jahresberichte d. Chem. 1874, 242. ZAHORSKY, Zeitschr. f. anorg. Chem. **3**, 34.

3) BEESLEY, Jahresberichte d. Chem. 1850, 299.

4) ROSE, l.c.

Wij zullen het eerste D_2^1 , het tweede D_{14}^4 noemen.

Het D_2^1 is zeker een nieuw oxychloride; ook het D_{14}^4 is tot nog toe niet beschreven, ofschoon het misschien identisch is met het door ZAHORSKY (l.c.) beschrevene oxychloride $3 \text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$.

No.	Samenstelling in gewichtsprocenten bij 25°				Vloeistofphase bij bekoeling	Vaste phase	Uitgegaan van
	der oplossing		der rest				
	$\frac{\text{o/o}}{\text{CaCl}_2}$	$\frac{\text{o/o}}{\text{CaO}}$	$\frac{\text{o/o}}{\text{CaCl}_2}$	$\frac{\text{o/o}}{\text{CaO}}$			
1	5.02	0.101	3.17	29.10	helder	Ca(OH)_2	$5 \frac{\text{o/o}}{\text{CaCl}_2} + \text{CaO}$
2	10.00	0.115	6.42	27.93	"	"	$10 \frac{\text{o/o}}$ "
3	12.94	0.128	8.72	25.20	"	"	$12 \frac{\text{o/o}}$ "
4	15.14	0.140	9.43	29.23	"	"	$15 \frac{\text{o/o}}$ "
5	17.20	0.145	11.92	24.29	"	"	$15 \frac{\text{o/o}}$ D_{14}^4
6	18.15	0.148	17.30	22.56	kristallisatie	$\text{Ca(OH)}_2 + D_{14}^4$	$20 \frac{\text{o/o}}$ " CaO
7	18.01	0.152	18.09	17.04	"	D_{14}^4	$18 \frac{\text{o/o}}$ " $D_{14}^4 + \text{CaO}$ a)
8	21.02	0.147	20.15	15.03	"	"	$20 \frac{\text{o/o}}$ " $D_{14}^4 +$ a)
9	23.80	0.146	22.02	12.57	"	"	$25 \frac{\text{o/o}}$ " CaO
10	24.33	0.147	22.06	15.97	"	"	$25 \frac{\text{o/o}}$ " D_{14}^4 a)
11	28.37	0.170	24.99	11.97	"	"	$30 \frac{\text{o/o}}$ " D_{14}^4 a)
12	29.54	0.180	27.63	6.19	"	"	$30 \frac{\text{o/o}}$ " CaO
13	32.67	0.225	28.06	11.00	"	Ca(OH)_2 ??	$35 \frac{\text{o/o}}$ " a)
14	33.21	0.245	29.13	10.60	"	D_{14}^4	$30 \frac{\text{o/o}}$ " a)
15	33.72	0.254	34.65	5.08	"	$D_{14}^4 + D_2^1$	$35 \frac{\text{o/o}}$ " a)
16	34.36	0.173	40.49	7.725	helder strooipig	D_2^1	$40 \frac{\text{o/o}}$ " "
17	38.61	0.060	43.37	9.84	"	"	$40 \frac{\text{o/o}}$ " "
18	41.32	0.048	45.39	9.50	"	"	$45 \frac{\text{o/o}}$ " "
19	44.30	0.030	46.53	5.338	"	"	$48 \frac{\text{o/o}}$ " "
20	44.51	0.022	47.17	1.50	"	$\text{Ca}_6 + D_2^1$	$48 \frac{\text{o/o}}$ " b)
21	44.69	0.036	48.39	0.77	"	$\text{Ca}_6 + D_2^1$	$48 \frac{\text{o/o}}$ " b)
22	44.77	—	—	—	"	Ca_6	$48 \frac{\text{o/o}}$ " b)

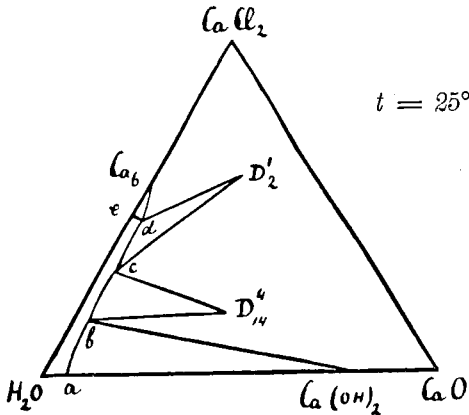
$D_{14}^4 = \text{CaCl}_2 \cdot 4 \text{CaO} \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$. $D_2^1 = \text{CaCl}_2 \cdot \text{CaO} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. $\text{Ca}_6 = \text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

a) = gezaaid met D_{14}^4 . b) = gezaaid met Ca_6 .

In de tabel vindt men de uitkomsten der analyses vereenigd; men vindt hierin de samenstellingen der oplossingen en der bijbehorende

resten aangegeven, verder de hieruit afgeleide vaste fasen, waarmede de oplossingen verzadigd zijn.

Stelt men de oplossingen op de bekende wijze in een driehoek voor, wiens hoekpunten de componenten H_2O , CaO en CaCl_2 aangeven, dan krijgt men iets als schematisch in de figuur voorgesteld is. De isotherme bestaat uit vier takken; ab is de verzadigingslijn van het $\text{Ca}(\text{OH})_2$; bc die van het D_{14}^4 , cd die van het D_2^1 en de die van het $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Punt a geeft de oplosbaarheid aan van het $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in water. Daar dit hydraat slechts weinig in water



oplosbaar is, zoo moet het punt a in de onmiddellijke nabijheid van het hoekpunt H_2O liggen. Ook blijkt uit de tabel dat alle met vaste stof verzadigde oplossingen slechts weinig CaO bevatten, zoodat de ver-

zadigingslijnen ab , bc en cd nog dichter dan in de figuur geteekend is, bij de zijde $\text{H}_2\text{O} - \text{CaCl}_2$ van den driehoek moeten liggen. Het punt b stelt de oplossing voor verzadigd met $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{D}_{14}^4$, punt c de oplossing verzadigd met de beide oxychloriden $\text{D}_{14}^4 + \text{D}_2^1$, punt d de oplossing verzadigd met $\text{D}_2^1 + \text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Wij hebben dus de volgende verzadigingslijnen en verzadigingspunten.

ab	de verzadigingslijn van	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
bc	"	" $\text{D}_{14}^4 = 4 \text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$
cd	"	" $\text{D}_2^1 = \text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
de	"	" $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
a	het	" $\text{Ca}(\text{OH})_2$
b	"	" $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{D}_{14}^4$
c	"	" $\text{D}_{14}^4 + \text{D}_2^1$
d	"	" $\text{D}_2^1 + \text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

Uit de figuur is nu terstond duidelijk op welke wijze men de oxychloriden bij 25° kan bereiden.

Brengt men water, CaCl_2 en CaO in zulke verhoudingen bij elkaar

dat het complex door een punt binnen den sector bc D_{14}^4 wordt voorgesteld, dan kristalliseert bij 25° het D_{14}^4 uit.

Wil men D_2^1 bereiden, dan moet men water, CaCl_2 en CaO in zulke verhoudingen bij elkaar brengen, dat het complex door een punt binnen den sector cd D_2^1 voorgesteld wordt. De vaste phase zal dan bij 25° uit D_2^1 bestaan.

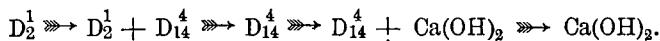
Ligt het complex binnen den driehoek met de hoekpunten b , D_{14}^4 en $\text{Ca}(\text{OH})_2$, dan zal bij 25° een mengsel van D_{14}^4 en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ uitkristalliseeren, terwijl de oplossing de samenstelling b heeft.

Ligt het complex binnen den driehoek met de hoekpunten d , D_2^1 en $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dan kristalliseert bij 25° een mengsel van D_2^1 en $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ uit; ligt het complex binnen den driehoek met de hoekpunten c , D_2^1 en D_{14}^4 dan kristalliseert een mengsel uit van de beide oxychloriden.

Men kan nu ook gemakkelijk het gedrag der beide oxychloriden ten opzichte van zuiver water afleiden.

Brengt men water bij het D_{14}^4 dan doorloopt het complex een rechte lijn van uit het punt D_{14}^4 naar het hoekpunt H_2O van den driehoek. Deze lijn doorsnijdt, van het punt D_{14}^4 uitgaande, eerst den driephasendriehoek met de hoekpunten D_{14}^4 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en b , daarna den sector ab $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en ten slotte het onverzadigde gebied. Dit beteekent dat het $D_{14}^4 = 4\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ door water ontleed zal worden onder afscheiding van $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en vorming der oplossing b . Verdere toevoeging van water doet ten slotte het D_{14}^4 geheel verdwijnen, zoodat nog alleen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ als vaste stof over is. Wordt nu nog meer water toegevoegd dan verandert de oplossing ook hare samenstelling en wordt eindelijk, als zeer groote hoeveelheden water toegevoegd zijn, onverzadigd.

Het gedrag van het oxychloride D_2^1 ten opzichte van water volgt dadelijk, als men de velden beschouwt, welke de lijn $D_2^1 - \text{H}_2\text{O}$ doorsnijdt. Men ziet dan, dat, als men alleen de vaste stoffen beschouwt, de volgende omzettingen optreden:



Uit ons onderzoek volgt dus dat bij 25° twee oxychloriden n.l. $D_2^1 = \text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en $D_{14}^4 = 4\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ bestaan. Of deze

ook nog bij temperaturen veel lager of veel hooger dan 25° bestaan, dan wel of dan andere oxychloriden zullen optreden is natuurlijk nog een open vraag. Wel hebben wij door enkele waarnemingen bij andere temperaturen eenige vermoedens; daar de heer J. MILIKAN echter dit onderzoek voor verschillende andere temperaturen voortzet, zullen wij hierop niet verder ingaan.

Leiden, Anorg. Chem. Lab., Juli 1911.

Nederlandsche Chemische Vereniging.

Candidaat-Lid:

Dr. W. A. VAN DORP JR., Bedrijfsleider der Chemische fabriek „Naarden” te Naarden, voorgedragen door Prof. Dr. S. HOOGWERFF te Wassenaar en J. RUTTEN, den Haag.

Aangenomen als Lid:

R. VAN HASSELT, T., Balistraat 106, den Haag.

Adresverandering:

Dr. J. J. POLAK, Rapenburg 116, Leiden.

J. RUTTEN, T., *Secretaris*,
1 Trekvlietplein, 's-Gravenhage.

Personalialia, vacatures, industriële mededeelingen, enz.

Vrienden en oud-leerlingen van Prof. ARONSTEIN hebben hem den 2en September in het hotel „de Witte Brug” te 's-Gravenhage een maaltijd aangeboden, ter gelegenheid van zijn aftreden als Hoogleraar aan de Technische Hoogeschool te Delft, welke maaltijd 68 deelnemers telde en gepresideerd werd door Prof. HOOGWERFF.

De Heer R. VAN HASSELT overhandigde namens oud-leerlingen een album bevattende hunne portretten, terwijl talrijke sprekers de vele verdiensten van Prof. ARONSTEIN memoreerden.

De maaltijd, die ook werd bijgewoond door de beide zoons van den afgetreden Hoogleraar, verliep tot aller genoegen.

Aan de Kon. H.B.S. te Apeldoorn is benoemd tot tijdelijk leeraar in de natuur- en scheikunde Dr. N. H. HOGERVORST te Winterswijk.

De Heer J. P. TREUB is voor het studiejaar 1911-'12 benoemd tot assistent van den hoogleeraar Dr. A. SMITS bij diens onderwijs aan de anorganisch-chemische afdeling van het scheikundig laboratorium der Universiteit van Amsterdam.

Met ingang van 1 September is, op zijn verzoek, eervol ontslag verleend aan Dr. H. B. KOLDEWIJN, als assistent voor de pharmacie aan de Rijksuniversiteit te Leiden; als zoodanig is voor het tijdvak van 1 September 1911 tot en met 31 December 1912 benoemd de Heer J. J. C. BAKKER, apotheker, te Hof van Delft.

De Minister van Binnenlandsche Zaken heeft, voor het tijdvak van 1 September 1911 tot en met 31 Augustus 1912, benoemd tot assistente voor de analytische scheikunde aan de Technische Hoogeschool te Delft Mejuffrouw S. VAN DER TAS, technoloog, aldaar.

De Minister van Binnenlandsche Zaken heeft benoemd tot assistenten aan de Technische Hoogeschool te Delft, voor het tijdvak van 1 September 1911 tot en met 31 Augustus 1912 o.a. de Heeren H. C. JACOBSON en D. C. J. MINKMAN, beiden technoloog te Delft, voor de algemeene en toegepaste microbiologie; Mej. M. E. BES, technoloog te Delft, voor de theoretische en toegepaste natuurkunde; de Heeren A. J. KLUYVER, technoloog te Delft, voor de microscopische anatomie; H. GRAVESTEIN, technoloog te Delft, voor de microchemie; G. F. VAN DER WANT, technoloog te Delft, voor de metalographie; J. VAN DEN BERG en H. F. BRUGOM, beiden technoloog te Delft, voor de analytische scheikunde; Dr. C. VAN ROSSEM, te Delft, voor de anorganische en physische scheikunde; de Heeren W. BAL, L. ELFRINK, R. T. HEUKERS, H. J. PRINS, J. J. WERST en C. M. VISMAN, allen technoloog te Delft, voor de analytische scheikunde; A. TEN BRUGGENGATE, technoloog te Delft, voor de chemische technologie; Mej. O. B. VAN DER WEIDE, technoloog te Delft, voor de organische scheikunde; den Heer C. J. VAN NIEUWENBURG, technoloog te Delft, voor de anorganische en physische scheikunde; Mej. A. M. D. LANGEZAAL, technoloog te Delft, voor de delfstof- en aardkunde.

In de buurtschap Ratum onder Winterswijk zullen binnenkort weer Rijksboringen worden ondernomen naar delfstoffen. De voorbereidselen daartoe worden reeds getroffen.

(„N. R. Ct.”)

De op 2 September te Groningen gehouden algemeene vergadering van aandeelhouders der Noord-Nederlandsche Beetwortelsuikerfabriek te Vierverlaten heeft de balans en de winst- en verliesrekening goedgekeurd en het dividend bepaald op 15% (v. j. 10%).

Er werd in de afgelopen campagne ruim 77 miljoen bieten verwerkt, iets minder dus dan ten vorigen jare en overeenkomende met eene opbrengst van 27.825 K.G. per H.A. Het suikergehalte was dooreen 16.87%, gevende per H.A. 4694 K.G. suiker (v. j. 4128 K.G.). De gemiddelde prijs der participatie-bieten, excl. winstaandeel, was f 12.53 (v. j. f 11.20), de koopbieten werden betaald met f 12 (v. j. f 11.25). De productie van suiker beliep 115.789 zak eerste product en 4784 zak naproduct, dooreen verkocht voor f 12.47 resp. f 8.96. De bruto-winst heeft bedragen f 361.222 (v. j. f 353.561); de nettowinst f 311.231 (v. j. f 301.112).

Aan het Gemeenteverslag van Amsterdam over 1910 zij hier ontleend, dat de totale productie van menggas der gasfabrieken bedroeg: 42.051.360 M³. aan de Westerfabriek en 49.718.310 M³. aan de Oosterfabriek; totaal 91.769.670 M³. De afgeleverde hoeveelheid cokesgas ter vermenging bedroeg aan de Westerfabriek 10.901.610 M³. aan de Oosterfabriek 14.110.850 M³. totaal 25.011.660 M³. zijnde 27.25% van de totale productie menggas, zoodat 66.758.110 M³. kolengas is geproduceerd. Het vorig jaar was de totale gasproductie 87.497.100 M³. De gasfabrieken produceerden te zamen 9.645.342 K.G. teer, 678.597 H.L. ammoniakwater à 1° B. en 8.338 K.G. geelbloedloozout. Met het oog op de lage prijzen van het laatste product werd de fabricage daarvan stop gezet.

Nederlandsche Bibliografie 1911. ¹⁾

- J. J. HAZEWINDEL en L. G. LANGGUTH STEUERWALD, Mededeelingen over rietgom (N^o. 2).
 J. J. HAZEWINDEL, Het zuiveren van sap met gebrand filtervuil.
 J. J. HAZEWINDEL, Enkele capaciteitscijfers over filtratie.
 A. F. HOLLEMAN, Sur les règles de substitution dans le noyau benzénique. Conférence faite devant la Société chimique de France, le 2 juin 1911.
 P. J. MONTAGNE, Een en ander over het verband tusschen chemische structuur en physiologische werking bij organische verbindingen. Pharm. Weekbl. 48, 857.

¹⁾ Behalve Chem. Weekblad en Verslagen Kon. Akad. van Wetensch. Zie ook Chem. Weekbl. 8, 121, 387, 500, 642. Toezending van afdrukjes of titels van verhandelingen, boeken en brochures voor deze rubriek wordt zeer op prijs gesteld.

- A. J. L. JUTEN, De verontreiniging der openbare wateren en de suikerindustrie. Tijdschr. d. Alg. Techn. Ver. v. Beetw. suikerfabrikanten en Raffinadeurs, 1911-'12, afl. 3.
- W. REINDERS, Studien über die kristallisirten Photohaloide. Kolloid-Zeitschr. 9, 10.
- A. SMITS und H. L. DE LEEUW, Homogene Allotropie in einem pseudoternären System. Das unaire trimolekulare pseudoternäre System Acet-, Par- und Metaldehyd. Zeitschr. f. physik. Chem. 77, 269.
- H. L. DE LEEUW, Ueber das System Acetaldehyd-Aethylalkohol. Ibid. 77, 284.
- JAN STRAUB, Ueber die Konstitution des Chlorsilberammoniak. Ibid. 77, 331.
- W. REINDERS, Studien über die Photohaloide. II. Ibid. 77, 356.
- A. SMITS und H. L. DE LEEUW, Experimentelle Bestätigungen der neuen Theorie der Erscheinung Allotropie. II. Ibid. 77, 367.
- H. VAN DER WAERDEN, De sojaboon. Pharm. Weekbl. 43, 889.
- D. VAN OS, De quantitative bepaling van het cinnameengehalte in balsamum peruvianum. Ibid. 43, 905.
- G. HENGEVELD, I. Conductibilité de quelques électrolytes ayant un ion commun avec le dissolvant. II. Volumétrie physico-chimique. Titration des métaux lourds par des sulfures. Thèse, Genève.

Ter aanvulling van de Bibliografieën over 1908, 1909 en 1910 wordt meh voor de publicaties, uitgegaan van het Proefstation voor de Java-Suikerindustrie, van de hand van H. C. PRINSEN GEERLIGS, J. J. HAZEWINKEL, e. a., verwezen naar de Jaarverslagen van genoemd Proefstation over die jaren. Ook behoort nog bij de Bibliografie 1910 de vertaling (door Mevr. K. QUINTUS BOSZ) van M. Greshoff † door QUINTUS BOSZ en VAN ITERSSEN. Ber. deutsch. pharm. Ges. 20, 159.

Erratum.

Blz. 662 staat:		dit moet zijn:	
2 ^e bepaling	10.26	2 ^e bepaling	10.39
terwijl de normale waarden zijn:		terwijl de normale waarden zijn:	
	CH ₂ = 10.39		CH ₂ = 10.26

Correspondentie.

N. te W. De door U bedoelde mededeeling over *Cupferron* is van BAUDISCH, Chem. Ztg. 33, 1298 (1909).

R. te L. De door U gewenschte opgaven betreffende de samenstelling van eenige bronwateren vindt U in „Deutsches Bäderbuch, bearbeitet unter Mitwirkung des Kaiserl. Gesundheitsamts“, Verlag von J. J. WEBER, Leipzig 1907 en in „Die Mineraltrinkquellen Deutschlands. Nach den neuesten Analysen verglichen und zusammengestellt von Dr. R. ROSEMAN, mit einer Vorbemerkung von Prof. Dr. H. SCHULZ“, Verlag von J. ABEL, Greifswald, 1897.

De Heer J. J. HOFMANN merkt in zijn opstel over „Onderzoek van bronwateren. Aquametrie“ (Pharm. Weekblad 2 Sept. 1911) op „dat de cijfers in dit laatste boek dikwijls belangrijke verschillen vertoonen met het Deutsche Bäderbuch, hoewel beider berekeningen op dezelfde officiële analyses berusten“.

S. te A. Een onzer lezers is zoo vriendelijk mede te deelen, dat hij verschillende fabrikaten van „zelfrijzend bakmeel“ onderzocht. Hij vond in den regel, dat het uit fijne tarwebloem bestond, vermengd met wijnsteenzuur en dubbelkoolzure soda, soms onder toevoeging van gedroogd eigeel en ook wel een „kleurtje“ en een „geurtje“ (vanilline).

K. te U. Ja, behalve de autobiografie bestaat o.a. een belangwekkende schets over G. J. MULDER, door J. W. GUNNING geschreven in „Mannen van betekenis in onze dagen“ 13, 139–188 (1882).

CHEMISCH WEEKBLAD.

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING

Het auteursrecht van den inhoud van dit blad wordt verzekerd volgens de Wet v. 28 Juni 1881, St. bl. N^o. 124

Nr. 37.

16 September 1911.

8^e Jrg.

INHOUD: Dr. J. J. VAN ECK, Over het gedrag der peroxydase in koemelk bij verhitting. — Boekaankondigingen. — Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Personalialia, vacatures, industriële mededeelingen, enz. — Ontvangen boeken, brochures, enz. — Ingekomen verhandeling. — Vraag en aanbod. — Correspondentie.

OVER HET GEDRAG DER PEROXYDASE IN KOEMELK BIJ VERHITTING

DOOR

J. J. VAN ECK.

Het gedrag der koemelk-peroxydase bij verhitting is reeds door talrijke onderzoekers nagegaan. In den regel gold het hierbij een antwoord te vinden op de vraag: bij welke temperatuur wordt het enzym onwerkzaam; een vraag die haar belangrijkheid ontleende aan den wensch om de even gemakkelijk uitvoerbare als karakteristieke reactie's der peroxydase te benutten, als maatstaf bij de beoordeeling van den verhittingsgraad van gepasteuriseerde melk.

Gaat men na, welke de uitkomsten dezer onderzoekingen zijn, en welke temperatuurgrenzen als maximaal voor de melkperoxydase worden aangegeven, dan blijkt de overeenstemming niet niet zoo goed, als men zou mogen wenschen.

Zoo zegt STORCH ¹⁾, dat het enzym na een verhitting op 75° C. gedurende twee minuten nog niet is vernietigd en geeft hij als bovenste grens aan 79°—80° C.

LEFFMANN ²⁾ vindt nog werkzaam enzym na een verwarming tot 76.5° C. doch niet meer na een verhitting tot op 82° C. of hooger. Utz ³⁾ vindt na een korte verwarming der melk tot 70° C. nog een duidelijke, bij 80° C. nog een zwakke en bij 90° C. een negatieve reactie, terwijl ook na langdurige verwarming op 70° C. geen enzym meer kon worden aangetoond.

¹⁾ Zeitschr. f. Unters. d. Nahr- und Genussm. 2, 239 (1899).

²⁾ Analyst 23, 85 (1898).

³⁾ Pharm. Centralhalle 42, 149 (1901).

SELIGMANN ¹⁾ vindt na verhitting boven 75° C. geen werkzaam enzym meer. BRUÈRE ²⁾ daarentegen neemt 79° aan als bovenste grens, terwijl RULLMANN ³⁾ na een half uur verhitten op 72° C. binnen tien minuten geen waarneembare reactie verkrijgt.

Van de Nederlandsche onderzoekers vermeld ik den Amsterdamschen Gezondheidsdienst ⁴⁾, waar gevonden werd, dat na verhitting op 72° C. gedurende 25 minuten de blauwkleuring nog intensief tot stand komt, en bij verhitting gedurende denzelfden tijd op 73° à 74° uitblijft; DE JONG en DE GRAAFF ⁵⁾, die binnen tien minuten een positieve reactie verkrijgen in melk die zéér snel tot op 86° C. was verwarmd, en KONING ⁶⁾ die zwakke reactie's verkrijgt na verhitting der melk gedurende een half uur op 73° C., 45 minuten op 72° C. en een negatieve reactie als de melk gedurende een half uur op 74° was verhit geweest.

Ten slotte zegt LAM ⁷⁾ dat de reactie van STORCH op peroxydase in koemelk merkbaar wordt vertraagd, wanneer de melk gedurende een half uur op 68° C. wordt verwarmd, doch dat de eindintensiteit van de kleur onverzwakt is, als men niet boven 71° C. verhit. Een verwarming van drie kwartier op 73° C. brengt te weeg, dat de volle eindintensiteit niet meer wordt bereikt; denzelfden invloed heeft een verwarming van 5–10 minuten bij 75° C.

De oorzaak van deze verschillen zal ongetwijfeld voor een deel gelegen zijn in de totaal verschillende wijzen van werken der verschillende onderzoekers, zoowel wat betreft den aard en gevoeligheid der reagentia, die zij voor het aantoonen der peroxydase bezigden, alsook wat betreft de wijze en snelheid van verwarming, waarover in den regel alle gegevens ontbreken. Eindelijk wordt steeds gesproken over „koemelk” zonder meer; de invloed, die de samenstelling der melk bij de verwarming op het enzym uitoefent, blijft steeds buiten beschouwing, niettegenstaande STORCH er reeds op wees, van hoe grooten invloed de zuurgraad der melk is bij het onwerkzaam worden van de peroxydase door verhitting.

Een andere oorzaak van het bedoelde gebrek aan overeenstemming is wellicht het feit, dat men er niet aan heeft gedacht de hoeveelheid werkzaam enzym, die na een zekere verhitting der melk daarin nog over is, in een getalmaat uit te drukken.

- 1) Zeitschr. f. angew. Chemie **19**, 1540 (1906).
- 2) Journ. pharm. et chim. [6] **24**, 488 (1906).
- 3) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr- und Genussm. **7**, 81 (1904).
- 4) Jaarverslag 1904, blz. 40.
- 5) Tijdschr. v. Vecartsenijkunde 1906.
- 6) Pharm. Weekbl. **42**, 530 (1905).
- 7) Verslagen Rott. Keuringsdienst 1905, 84.

Wanneer men zulke verhittingsproeven uitvoert, blijkt, dat bij verwarming van melk op één bepaalde temperatuur de intensiteit der peroxydasereacties *geleidelijk* vermindert en wel te sneller, naarmate de gekozen temperatuur hooger is. Bovendien zijn nooit twee dicht bijeengelegen temperaturen te vinden zoodanig dat, wanneer men twee hoeveelheden melk gedurende denzelfden tijd op die temperaturen verhit, na afloop der verwarming de eene hoeveelheid melk de peroxydase-reactie's wèl vertoont, de andere hoeveelheid niet. Men neemt alleen intensiteitsverschillen waar, te grooter, naarmate de verhittingsduur langer is en de beide temperaturen verder uiteenliggen, doch, wanneer de gekozen temperaturen niet te veel verschillen, is van positieve reacties in het eene geval en volslagen negatieve reacties in het andere geen sprake. Hieruit blijkt, dat de vermindering in werkzaamheid der melkperoxydase, zooals die door de gewone reacties tot uiting komt, afhangt zoowel van den warmtegraad, als van den duur der verhitting. Alleen wanneer men die vermindering in getalmaat kan uitdrukken, kan het mogelijk zijn dit verband op te sporen.

Voor het aantoonen der peroxydase bezigde ik de reactie van Storch en wel in dezen vorm. Tien ccm. melk worden bedeed met 5 druppels eener verschbereide 2-procentige oplossing van zuiver zoutzure parphenyleëndiamine en na omschudden nog met 5 druppels eener 5-procentige neutrale waterstofperoxyde-oplossing. Daar de eerstbedoelde oplossing vrij sterk zuur reageert en de intensiteit der reactie door den zuurgraad van het medium wordt beïnvloed, is het, vooral bij vergelijkende proeven, noodzakelijk, nauwkeurig dezelfde hoeveelheden reagens toe te voegen. Ook de kleurschakeering der reactie hangt in hooge mate van den zuurgraad af. Is deze niet te laag, dan is de eindtint vrij zuiver donkerblauw, bij minder sterk zure reactie wordt de tint meer violet en wel te sterker naar den rooden kant naarmate de vloeistof minder sterk zuur is. Ook bij gebruik van niet volkomen versch reagens, krijgt men afwijkende tinten, die soms tot moeilijkheden aanleiding kunnen geven.

Voert men op de aangegeven wijze de Storch'sche reactie uit in gesteriliseerde melk, dan krijgt men gedurende de eerste drie kwartier geen verkleuring hoegenaamd te zien. Eerst na dien tijd vertoont zich een uiterst zwakke blauwkleuring, die aanvankelijk slechts door vergelijking met de oorspronkelijke melk aantoonbaar is, doch langzamerhand sterker wordt. Rauwe melk wordt binnen zéér korten tijd donkerblauw, welke kleur na ongeveer 30 minuten zijn grootste intensiteit

blijkt te hebben bereikt. Door de reactie uit te voeren in melk, die op verschillende temperaturen is verhit geweest, kan men alle tusschenliggende tinten verkrijgen. Men kan deze echter óók verkrijgen door de reactie uit te voeren in mengsels van rauwe en steriele melk. De eindtint der reactie (na $\frac{1}{2}$ uur) is dan te donkerder, naarmate het mengsel een grooter percentage rauwe melk bevat.

Maakt men dus een serie mengsels van rauwe en steriele melk, die van 0 tot 100 % van de eerste bevatten, dan kan men, door de kleur der Storch'sche reactie van een melk, die op een willekeurige temperatuur verhit is geweest, te vergelijken met de kleur der Storch'sche reactie in de bekende mengsels, een maat vinden voor de hoeveelheid werkzame peroxydase, die in die melk nog aanwezig is. (Ik laat hierbij in het midden, of de afname in werkzaamheid van het enzym moet worden toegeschreven aan een totale vernietiging van een deel van het enzym, dan wel aan een vermindering in activiteit van de geheele hoeveelheid aanwezige peroxydase).

Komt b.v. de kleur der Storch'sche reactie van een verhitte melk overeen met die van een mengsel van 75 deelen steriele met 25 deelen rauwe melk, dan kan men dat aldus uitdrukken, dat de verhitte melk nog $\frac{1}{4}$ van de oorspronkelijke hoeveelheid peroxydase bevat.

Natuurlijk kan deze manier van nagaan der hoeveelheid nog werkzame peroxydase alleen worden toegepast in gevallen, waarbij de mengsels van bekend gehalte zijn vervaardigd met dezelfde rauwe melk, die voor de verwarmingsproef wordt gebezigd, omdat men niet mag veronderstellen, dat het peroxydasegehalte van koemelk steeds even groot is. Op de bovenbeschreven wijze kan men ook alléén aangeven, welk deel der oorspronkelijk aanwezige hoeveelheid enzym nog intact is. Wel kan men door toevoeging van jodiumoplossing, kaliumbichromaat, kaliumpermanganaat e. d. aan melk, die een kleine hoeveelheid parafenyleendiamine bevat, kleuringen doen ontstaan van dezelfde soort als bij de Storch'sche reactie optreden en zonder twijfel zal het mogelijk zijn daarop een peroxydasebepaling te baseeren, doch tot dusverre ben ik er niet in geslaagd, dit vraagstuk tot een bevredigende oplossing te brengen.

Om na te gaan tot op welken graad van nauwkeurigheid men op de bovenbeschreven wijze de aanwezige hoeveelheid peroxydase kan bepalen, liet ik verschillende mengsels van rauwe en steriele melk bereiden en bepaalde, door vergelijking van de kleur der Storch'sche reactie daarin met die in een serie mij bekende mengsels, de hoeveelheid rauwe melk, die in 10 ccm. der onbekende

mengsels aanwezig was. Zoowel hier als bij alle volgende proeven werd een serie van 34 mengsels gebruikt, waarvan de eerste vijf 0.1–0.5 cc. rauwe melk per 10 cc. bevatten, de volgende 26 telkens 0.25 cc. rauwe melk meer, en waarvan de laatste 3 met 0.5 cc. rauwe melk opklommen. Het bleek, dat de in 10 ccm. aanwezige hoeveelheid rauwe melk zonder eenig bezwaar tot op minder dan 0.25 ccm. kon worden bepaald. Bij mengsels met gering gehalte aan rauwe melk bleek de fout nooit groter dan 0.12⁵ ccm.

Te vermelden valt nog, dat men, door het reactiemengsel alcalisch te maken, de blauwe kleur der Storch'sche reactie in een steenroode kan doen omslaan: voor personen wier oog gevoeliger is voor tintsverschillen in rood, dan in blauw, kan dit wellicht van belang zijn.

Om te kunnen nagaan, hoe de hoeveelheid werkzame peroxydase in een melk verminderde door verhitting op een bepaalde temperatuur, maakte ik gebruik van het hierbij afgebeelde toestel.

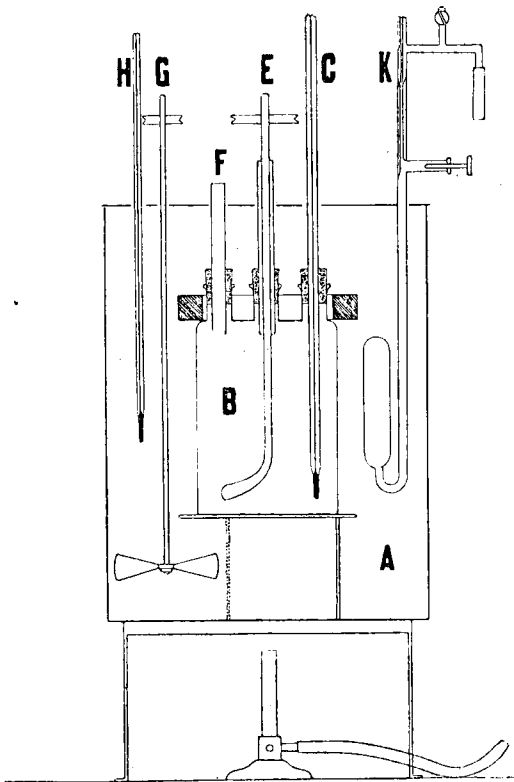


Fig. 1.

In de met water gevulde bak A staat, op een metalen driehoek, de met lood bezwaarde Woulff'sche flesch B (inhoud ± 750 ccm.) Door de drie halzen van deze flesch steken: een nauwkeurige in $\frac{1}{10}$ graden verdeelde thermometer C, een glazen buisje D, waardoor een glazen roerder E is gestoken en een glazen buisje F, dat voorloopig met een kurk is gesloten. Door het deksel van A steken bovendien nog een roerder G, een thermometer H en een thermostat K. De roeders E en G worden beide door een heetelucht-motor in beweging gebracht. Bij de verhittingsproeven werd het water in A verwarmd tot op de gewenschte temperatuur, vervolgens werd ongeveer $\frac{1}{2}$ L. melk in een kolf zoo snel mogelijk tot even boven die temperatuur verhit en door de buis F in de Woulff'sche flesch geschonken. In den regel bleek, dat de temperatuur der melk na het overschenken niet juist de gewenschte was; er werd dan gewacht tot de warmtegraad der melk tot op het verlangde punt was gedaald of gestegen en onveranderd bleef. Op dat oogenblik werd met een pipet een hoeveelheid van ruim 10 ccm. uit de flesch genomen en snel overgebracht in een in smeltend ijs staande reageerbuis. Na bekoeling werden daarvan weer 10 cc. afgepipetteerd. Na gezette tijden werd deze monsternamen herhaald; als oogenblik der monsternamen werd aangenomen het tijdstip, waarop de pipet in F werd ingebracht. Dank zij een nauwkeurig werkende thermostat bleef de temperatuur der melk vrijwel constant. De schommelingen bedroegen steeds minder dan 0.1 graad.

Een gedeelte der melk, die voor de verwarmingsproef werd gebruikt, was intusschen gesteriliseerd (1 uur op $100-102^\circ$) en weer afgekoeld, en een ander gedeelte in rauwen toestand achtergehouden. Van deze beiden werden de vroeger vermelde 34 mengsels van bekende samenstelling gemaakt, en, nadat alle buizen dezelfde temperatuur hadden aangenomen, werden zij zooveel mogelijk gelijktijdig (met behulp van een helper binnen 2 minuten) bedield met de Storch'sche reagentia en omgeschud. Na een half uur werden dan de kleuren der verwarmde melkmonsters vergeleken met die van de kleurenschaal. Zodoende vindt men dus met welk mengsel rauwe + steriele melk de kleur van elk der verhitte monsters overeenkomt.

Natuurlijk wordt bij deze wijze van werken reeds bij de voorverwarming een grooter of kleiner deel der aanwezige peroxydase vernietigd, en vindt men dus bij het eerst afgetapte monster, dus op het tijdstip 0, een geringere hoeveelheid peroxydase dan in rauwe melk aanwezig is. Voor de bestudeering van de wijze, waarop de peroxydase

zijn werkzaamheid verliest bij verwarming op een bepaalde temperatuur, is deze bezwaarlijk te vermijden omstandigheid echter niet van overwegend bezwaar.

Op deze wijze te werk gaande, vond ik bij verwarming eener melk op een temperatuur van 70.8° , dat, de hoeveelheid werkzame peroxydase in 10 ccm. rauwe melk = 10 stellend, in het eerstgenomen monster nog een hoeveelheid enzym over was = 6.6, 5 minuten later 5.1, $7\frac{1}{2}$ minuut later 4.25, weer $7\frac{1}{2}$ minuut later 3.25, en verder telkens na 5 minuten: 2.9, 2.5, 2.25, 1.9.

Daar deze hoeveelheden steeds betrekking hebben op een melk-volume van 10 ccm., zijn deze cijfers ook een uitdrukking voor de concentratie der peroxydase. Stelt men nu deze concentratieverandering grafisch voor, dan verkrijgt men een kromme, sterk herinnerend aan die, waardoor de concentratieverandering wordt weergegeven bij een monomoleculaire reactie.

Waar reeds door anderen is gewezen op de mogelijkheid, dat het onwerkzaam worden van enzymen bij verwarming met water, of in een waterig milieu, het gevolg zou kunnen zijn van een chemische omzetting van het ferment-molecuul, waar het verschil in resistentie, dat enzymen vertoonen, al naarmate zij met water of met niet-waterige vloeistoffen worden verwarmd, reeds aanleiding is geweest tot de veronderstelling, dat het onwerkzaam worden bij de verwarming misschien aan het intreden van een molecuul water in het ferment-molekuul zou moeten worden toegeschreven en waar reeds voor eenige enzymen is bewezen, dat de activiteitsvermindering, bij het verhitten in waterige oplossing, plaats grijpt volgens een monomoleculaire reactie, vond ik het niet zonder belang deze oppervlakkige overeenkomst van het onwerkzaam worden der peroxydase met een monomoleculaire reactie wat nader te beschouwen.

Bij dergelijke reacties wordt de concentratieverandering van de reagerende stof weergegeven door de formule $C_T = \frac{C_0}{e^{\alpha T}}$.

Door in deze formule de waargenomen waarden voor de enzymconcentraties op verschillende tijdstippen in te voeren en voor T telkens de bijbehorende tijden (in minuten) te substitueeren, kan men de grootte van α berekenen voor elk interval tusschen twee opeenvolgende waargenomen concentraties.

Heeft de enzymvernietiging werkelijk plaats volgens een monomoleculaire reactie, dan moeten deze waarden voor α gelijk zijn.

Men vindt zodoende voor α de waarden, die in onderstaande tabel zijn aangegeven.

Tijd.	C. gevonden.	α .	t.	C. berekend.
10.35	6.6		15.05	6.68
10.45	5.1	0.0258	13.3	5.07
10.52 ⁵	4.25	0.0243	13.5	4.12
11.—	3.25	0.0358	15.7	3.35
11.5	2.9	0.0228	14.8 ⁵	2.92
11.10	2.5	0.0297	15.2	2.54
11.15	2.25	0.0211	14.0	2.22
11.20	1.9	0.0388	15.2	1.93
Gem.	—	0.0276	14.6	—

Hieruit blijkt dat, al is de overeenstemming tusschen deze cijfers op het eerste gezicht niet schitterend, zij toch om een gemiddelde van 0.0276 schommelen en dat van een toenemen of afnemen van deze berekende waarde met den verhittingsduur niets blijkt. Neemt men daarbij in aanmerking, dat, zooals vroeger is gezegd, de wijze van bepaling der enzymconcentratie betrekkelijk ruw is, en dat, vooral bij de lagere concentraties een geringe fout in de bepaling van C een zéér grooten invloed op α uitoefent, dan blijkt de overeenstemming der gevonden waarden voor α niet zoo slecht, dat daardoor alleen reeds de vooropgestelde hypothese onhoudbaar zou wezen.

Met behulp van het berekende gemiddelde voor α (0.0276) kan men ook berekenen, gedurende hoeveel minuten de melk op 70.8° C. moest zijn verhit geworden, om de concentratie van het enzym van 10 (de concentratie in rauwe melk) te doen dalen tot op de concentratie die op de verschillende aangegeven tijdstippen zijn waargenomen, voor het (praktisch niet te verwezenlijken) geval, dat de melk, zonder vóórverwarming, momentaan op 70.8° was gebracht. Men behoeft daartoe slechts in de formule voor α in te voeren 0.0276, voor C_0 10 en voor C_T de waargenomen concentraties. Men vindt dan verschillende waarden voor τ die, wanneer zij worden verminderd met het aantal minuten, dat verlopen is tusschen de eerste en elk der volgende monsternamen, *gelijke* getallen zouden moeten opleveren, aangevende den tijd gedurende welke melk op 70.8° zou moeten zijn verwarmd om een gelijke vermindering in activiteit der peroxydase te verkrijgen, als in werkelijkheid door de voorverwarming is teweeggebracht.

Deze tijden ($t.$) zijn aangegeven in de vierde kolom der tabel. Zij bewegen zich om het gemiddelde 14.6.

Door nu ten slotte als begintijdstip der peroxydasevernietiging bij 70.8°C. aan te nemen een moment, 14.6 minuten vóór het oogenblik, waarop voor het eerst de concentratie werd bepaald en voor α weer 0.0276 in te voeren, kan men met behulp van dezelfde formule de concentratie der peroxydase berekenen op elk willekeurig oogenblik. De waarden voor C , op deze wijze berekend voor de tijdstippen, waarop de concentratie ook werd bepaald, vindt men in de vijfde kolom van de tabel. De overeenstemming laat weinig te wenschen over, en de verschillen vallen in elk geval geheel binnen de grootte der waarnemingsfouten.

Op volkomen dezelfde wijze werden eenige verhittingsproeven genomen met melk (steeds uit denzelfden stal afkomstig, doch van verschillende zuurgraad en verschillende samenstelling) bij verschillende temperaturen. De resultaten van eenige dezer, die geen verdere toelichting zullen behoeven, volgen hierachter en zijn in Fig. 2 grafisch voorgesteld.

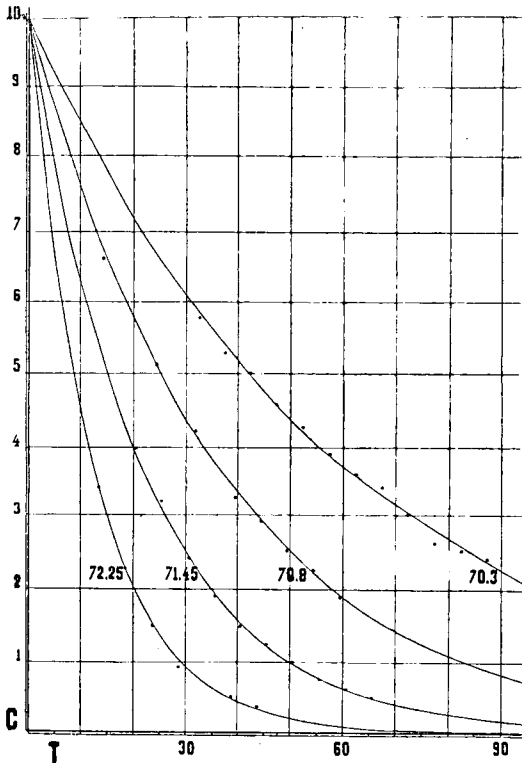


Fig. 2.

Tijd in minuten.	Temp. 70.3°. $\alpha = 0.0165$. $t = 32.6$ min.		Temp. 70.8°. $\alpha = 0.0276$. $t = 14.6$ min.		Temp. 71.45°. $\alpha = 0.0462$. $t = 20.4$ min.		Temp. 72.25°. $\alpha = 0.0792$. $t = 13.6$ min.	
	C gev.	C ber.	C gev.	C ber.	C gev.	C ber.	C gev.	C ber.
0	5.75	5.84	6.6	6.68	4.0	3.9	3.4	3.40
5	5.25	5.38	—	—	3.2	3.1	3.25	2.29
10	5.0	4.95	5.1	5.07	2.4	2.46	1.50	1.54
15	4.6	4.56	—	—	1.9	1.95	0.9	1.04
17.5	—	—	4.25	4.12	—	—	—	—
20	4.3	4.20	—	—	1.5	1.55	—	0.70
25	3.9	3.86	3.25	3.35	1.25	1.23	0.5	0.47
30	3.6	3.56	2.9	2.92	1.0	0.96	0.35	0.32
35	3.4	3.28	2.5	2.54	0.75	0.77	—	—
40	3.0	3.06	2.25	2.22	0.6	0.61	—	—
45	2.6	2.78	1.9	1.93	0.5	0.49	—	—
50	2.5	2.57	—	—	—	—	—	—
55	2.4	2.36	—	—	—	—	—	—

Zoals blijkt, is het resultaat steeds hetzelfde: de overeenstemming tusschen de gevonden waarden voor de enzymconcentratie en de cijfers, welke daarvoor op de vroeger beschreven wijze zijn berekend, onder vooropstelling der mogelijkheid, dat de vernietiging der peroxydase op de wijze eener monomoleculaire reactie plaats grijpt, is steeds zeer bevredigend. Neemt men daarbij nog in aanmerking, dat nooit resultaten werden verkregen, welke in deze voorstelling niet pasten, dan meen ik voldoende te hebben aangetoond, dat men zich de vermindering in activiteit der peroxydase bij verhitting mag voorstellen als het gevolg van een reactie in dezen zin:

Actieve peroxydase \pm H₂O = inactieve peroxydase
zonder daarmede te willen zeggen, dat hierbij inderdaad opnemen of afsplitsen van een molekuul water plaats zou hebben.

Van uit dit standpunt bezien, vinden verschillende waargenomen feiten een aannemelijke verklaring.

In de eerste plaats is het duidelijk, dat men, door verwarmen der melk, de peroxydase theoretisch niet totaal onwerkzaam maken kan en hoewel praktisch de hoeveelheid actief enzym, bij verwarming op eenigermate hooge temperatuur, al zeer spoedig nagenoeg nul wordt, kan men toch nu en dan daarvan de gevolgen bemerken.

Verhit men de melk b.v. niet al te langen tijd op 80°, dan verkrijgt men met het Storch'sche reagens nog een zwakke doch duidelijke

reactie. Had men hier, zooals veelal wordt aangenomen, alleen te doen met de reactie van de gebruikte waterstofperoxyde en de parafenyleendiamine op elkander, of met de oxydatie van deze laatste stof door de toetredende zuurstof der lucht, dan is geen aannemelijke verklaring te vinden voor het feit, dat deze verkleuring minder spoedig en zwakker optreedt, naarmate de melk langer, of op hooger temperatuur, is verhit geweest. Ik meen deze zwakke verkleuringen wel degelijk te moeten toeschrijven aan de laatste sporen werkzame peroxydase die de verhitting hebben doorstaan en die, door de buitengewone gevoeligheid van het Storch'sche reagens, hun aanwezigheid verraden.

In de tweede plaats volgt uit het voorafgaande een verklaring voor de verschillen, die worden aangegeven voor de bovenste temperatuurgrens der peroxydase. Feitelijk bestaat een zoodanige grens niet. De vernietiging van het enzym gaat te sneller, naarmate bij hogere temperatuur wordt verwarmd, doch steeds is er eenige tijd noodig om van het enzym een zoo groot deel te vernietigen, dat de rest niet meer aantoonbaar is. Tracht men de bovenste grens te bepalen, door een hoeveelheid melk geleidelijk te verwarmen en na te gaan tot op welke temperatuur men moet verhitten, om een negatieve reactie te verkrijgen, dan zal het alleen afhangen van de snelheid, waarmede men de temperatuur doet stijgen, welke grens men vindt. En, daar deze snelheid in hoofdzaak afhangt van de hoeveelheid melk, die men voor de proef bezigt, zal men een te lagere temperatuurgrens vinden, naarmate men meer melk in bewerking neemt en omgekeerd. Vandaar dat DE GRAAFF en DE JONG nog enzym konden aantoonen in melk, die zéér snel tot op 86° C. was verwarmd geweest.

Het eenige, wat men bij voortgezet onderzoek aangaande een temperatuurgrens zou kunnen „ausexperimentieren”, zou zijn dit: dat men vond, hoe lang men melk op een bepaalde temperatuur zou moeten verwarmen, om, met een reactie van bepaalde gevoeligheid, geen peroxydase meer te kunnen aantoonen; waarbij dan rekening zou moeten worden gehouden met de samenstelling en speciaal met den zuurgraad der melk.

Voor de beoordeeling van gepasteuriseerde melk, op grond van de uitkomsten der Storch'sche reactie, valt uit het voorgaande deze conclusie te trekken, dat een negatieve uitkomst dezer reactie ons over de temperatuur, die tijdens de pasteurisatie heeft geheerscht, in het onzekere laat. Een zeer korte verhitting bij hooge temperatuur en een zeer lang voortgezette pasteurisatie bij een lageren warmte

graad kunnen beide een praktisch totale vernietiging der peroxydase veroorzaken. Zoolang men niet zeker weet, of deze beide wijzen van verwarmen op de te vernietigen bacteriënsoorten denzelfden invloed uitoefenen, is men niet gerechtigd een melk als goed gepasteuriseerd te beschouwen, alléén omdat geen peroxydase meer kan worden aangetoond, zelfs al weet men, dat geen andere trucs zijn gebruikt om negatieve peroxydasereactie's te verkrijgen.

Een positieve doch verzwakte peroxydasereactie leert ons evenmin iets over de aangewende pasteurisatietemperatuur. De intensiteit der Storch'sche reactie in gepasteuriseerde melk wordt, afgezien nog van de samenstelling van deze, bepaald door twee factoren: de temperatuur en den duur der verwarming. Zelfs al kende men dus de intensiteit der Storch'sche reactie der oorspronkelijke rauwe melk, dan zou het toch niet mogelijk zijn om, uit het ééne gegeven door de bewuste reactie verschaft, de grootte van elk dezer beide factoren te leeren kennen. Een reactie van bepaalde intensiteit kan worden verkregen door verschillend lange verwarming bij een reeks van temperaturen, te lager, naarmate de verhittingsduur langer is. Ook hier moet dus worden gezegd dat, zoolang men in het onzekere verkeert of de schadelijke werking van de verschillende pasteurisatiemethoden, die op de peroxydase een even groot schadelijk effect hebben, óók even groot is ten opzichte der pathogene bacteriën, men uit een grootere of kleinere intensiteit der peroxydasereactie niet mag besluiten tot een mindere of meerdere doeltreffendheid der pasteurisatie. Dit neemt echter niet weg, dat, bij de geregelde contróle van gepasteuriseerde melk, de peroxydasereactie van groot nut kan zijn. In de praktijk der pasteurisatie toch kunnen de voorverwarming en de afkoeling der melk na de verhitting niet geheel willekeurig veranderd worden. Bovendien is men, bij geregelde contróle, gewoonlijk wel op de hoogte der gevolgde werkwijze en zullen veranderingen daarin zich vaak in een veranderde intensiteit der peroxydasereactie kenbaar maken.

Waar men echter in den regel als eischen voor een goede pasteurisatie stelt èn een minimumtemperatuur èn een minimumduur der verhitting, kan een enkele peroxydasereactie nooit meer geven dan aanwijzingen, die steeds door een nader onderzoek zullen moeten worden aangevuld, wil men zich over de al of niet deugdelijkheid der pasteurisatie een juiste voorstelling kunnen maken.

Leiden, Juli 1911.

Boekaankondigingen.

Leerboek der anorganische chemie door Dr. A. F. HOLLEMAN, hoogleeraar te Amsterdam. Vierde, geheel herziene druk, J. B. WOLTERS' Uitgevers-Maatsch., 1911, 616 blz., 80 fig., 2 uitslaande platen, geb. f 8.—.

„Wanneer men dezen nieuwen druk met den voorgaanden vergelijkt, zal men terstond zien, dat het werk zorgvuldig herzien is en verscheidene hoofdstukken geheel nieuw geschreven zijn”. Zoo luidt de korte en bondige voorrede van den 4den druk, die 13 jaren na den 1sten verschenen is. De groote snelheid, waarmede de drukken elkaar gevolgd zijn, toont duidelijk het veelvuldige gebruik, dat men van het boek maakt. Het heeft zich niet alleen hier te lande ingeburgerd, maar wordt ook ver over de grenzen van ons land gewaardeerd, zooals o.a. de Duitsche, Engelsche en Italiaansche vertalingen bewijzen.

W. P. J.

* * *

Zur Geschichte der pharmazeutisch-chemischen Destilliergeräte von HERMANN SCHELENZ. Mit vielen Abbildungen im Text. Sonderbeilage zum „Bericht April 1911”, überreicht von SCHIMMEL & Co., Miltitz bei Leipzig.

Een voorbeeld, dat navolging verdient, is de uitgave van dit werkje door SCHIMMEL & Co. In zijn voorrede deelt de schrijver — op wiens vroegere mededeelingen door Prof. HENRICH de aandacht werd gevestigd ¹⁾ — mede, hoe de publicatie hem slechts door de welwillendheid van genoemde firma mogelijk is geworden.

In dezen tijd van vergevorderde techniek, ook op het gebied van chemische toestellen, zal een terugblik op de primitieve hulpmiddelen van het verledene menigeen belang inboezemen. Dat het type van thans nog in gebruik zijnde voorwerpen in vele dier oude inrichtingen voorkomt, trekt al dadelijk, bij het beschouwen der talrijke afbeeldingen (er zijn er 126), de aandacht.

Doch ook de groote tegenstelling tusschen de moderne destilleertoestellen der firma SCHIMMEL & Co. en die uit lang vervlogen eeuwen en ook de gebrekkige hulpmiddelen, welke thans nog bij sommige volken in gebruik zijn, wordt ons duidelijk voor oogen gebracht.

Daar het boekje menige bijzonderheid mededeelt over nu nog gevolgde processen, is het ook van waarde voor hem, voor wien historische mededeelingen niets aantrekkelijks hebben.

W. P. J.

Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Aangenomen als Lid:

H. G. HAVIK, Buitenzorg, scheid. ing., ass. a. h. Bureau voor Landbouwen Handelsanalysen.
Dr. G. HENGEVELD, Haarlem.

¹⁾ Chem. Ztg. 1911, No. 22.

Adresveranderingen :

- A. VOSMAER, chem. ing., Nieuwe Schoolstraat 3, 's-Gravenhage.
 Dr. J. E. QUINTUS BOSZ, Heemraadsingel 250, Rotterdam (voor Chem. Weekbl.:
 Postbox 193).
 K. HOLM, Ap., Vaillantlaan 157, den Haag.
 J. G. FOL, T. bij den voorlichtingsdienst ten behoeve van den rubberhandel
 en de rubbernijverheid, Oude Delft 79, Delft.
 J. RUTTEN, T., *Secretaris*,
 1 Trekvlietplein, 's-Gravenhage.

Personalia, vacatures, industriële mededeelingen, enz.

Bij Kon. besl. van 2 Sept. is, voor het tijdvak van 1 September 1911 tot en met 31 Augustus 1912, benoemd aan de Rijkslandbouwschool te Wageningen tot leeraar, tevens assistent, de Heer H. D. STEENBERGEN, scheik. ing., te Wageningen.

Dr. C. H. SLUITER is benoemd tot leeraar aan het Gymnasium te 's-Hertogenbosch.

Tot assistente van den hoogleeraar Dr. A. SMITS, bij diens onderwijs aan de anorganisch-chemische afdeling van het scheikundig laboratorium der Universiteit van Amsterdam, is voor het studiejaar 1911—12 benoemd Mej. Dr. A. PRINS aldaar.

Met ingang van 16 Sept. is, op zijn verzoek, eervol ontslag verleend aan den Heer J. L. M. VAN DER HORN VAN DEN BOS, scheik. ing., als assistent voor de scheikunde aan de Rijksuniversiteit te Leiden.

Genoemde Heer is benoemd tot scheikundige aan de petroleummaatschappij Astra Romana (een onderdeel van „de Koninklijke”) ter standplaats Ploesty (Rumenië).

Aan het Gymnasium te Arnhem wordt gevraagd voor den tijd van 1 October tot ult^o. December a.s. een tijdelijk leeraar in de natuurkunde, scheikunde en natuurlijke historie, tegen eene belooning van f 400. Het aantal lesuren bedraagt gezamenlijk 16 uren per week.

Nadere inlichtingen verstrekt, desgewenscht, de rector Dr. F. GOSLINGS. Inzending der adressen op zegel, onder overlegging der vereischte stukken, aan den Burgemeester (ten Gemeentehuize) vóór den 16 September a.s. 1)

„Water, bodem, lucht” (Orgaan van de Nederl. Ver. tegen water, bodem- en luchtverontreiniging) I, afl. 13, bevat o.a. een opstel van Dr. N. H. COHEN over „De pathogene bacteriën en de biologische reiniging van afvalwater”, terwijl uit het tijdschrift „Gemeente-Reiniging” is overgenomen een voordracht van den Heer G. A. DE MONYÉ over „De vuilverbranding voor Nederland”.

In het Chem. Zentr. Bl. 1911, II, 327, 409, worden o.a. de volgende patenten vermeld:

- D. R. P. 236908 van 24.6.1910 (14.7.1911) der N. V. Hollandsche Zijde-Maatschappij, Amsterdam: „Verfahren zur Herstellung einer plastischen Masse für künstliche Seide und sonstige geformte Gebilde aus Milch”.
 D. R. P. 236260 van 30.1.1910 (3.7.1911) en D. R. P. 236913 van 13.8.1910 (12.7.1911) der N. V. „Algemeene Uitvinding-Exploitatie-Maatschappij, Amsterdam: „Verfahren zur Herstellung eines elastischen, Kautschuk-ähnlichen Materials”.

1) Waarschijnlijk zal de inzending op 16 Sept. ook toegelaten worden. Deze oproeping werd aangetroffen in het Weekbl. v. Gymn. en Middelh. Onderw. van 7 Sept. en kon daarom niet eerder hier worden overgenomen.

De te Breda gehouden gewone jaarlijksche algemeene vergadering van aandeelhouders der „Algemeene Suikermaatschappij”, aldaar heeft het verslag met de balans en de winst- en verliesrekening over de afgelopen campagne vastgesteld. De netto-winst bedraagt f530.026. Winst-verdeeling en dividend zijn nog niet vastgesteld.

De jaarlijksche algemeene vergadering van aandeelhouders der Zuid-Hollandsche Beetwortelsuikerfabriek, te Oud-Beijerland, heeft de balans en de winst- en verliesrekening, overeenkomstig de voorstellen der directie, goedgekeurd en het dividend bepaald op 8% (v. j. 6%).

Steenkool-boringen te Buurse. Naar het „N. v. d. D.” mededeelt, worden te Buurse, aan de Buurserbeek bij Haaksbergen, sedert ruim een jaar boringen gedaan naar steenkool-lagen, zooals die ook plaats hebben bij Winterswijk.

Hoewel deze laatste tot dusver meer succes hebben, ook wegens het aantreffen van een zoutlaag, dik genoeg voor exploitatie, zoo zijn toch de boringen te Buurse niet zonder uitzicht op goede uitkomsten.

Bij het boren kwam eerst te voorschijn een laag bonte zandsteen op een diepte van ± 150 meter; toen volgde een laag gips, eerst waterhoudend, daarna watervrij (260 meter). Op een diepte van 300 meter werd keukenzout aangetroffen in een laag van ± 30 meter dikte, doorsneden met gipsaders.

Op 400 en 500 meter diepte werd weer zandsteen gevonden.

Zeker is, dat, als er steenkool gevonden wordt voldoende voor exploitatie, Twente nog meer het industrieel land zal worden, omdat dan een belangrijke hulpbron in zijn midden ligt.

Den lezers van het Chem. Weekbl. wordt vriendelijk verzocht vacatures en benoemingen, die hun bekend worden, aan den redacteur te willen mededeelen, ook al vermoeden zij, dat hij die wel op andere wijze zal hebben opgespoord. Van berichten, bestemd voor deze rubriek, kan de drukproef nog door den redacteur worden verbeterd, indien zij uiterlijk Dinsdagavond klokke 10 bij hem inkomen. Korte berichten, waarvan het nazien aan den zetter kan worden overgelaten, kunnen nog ingezonden worden tot Donderdagmorgen 8 uur.

De aflevering wordt des Vrijdagmorgens afgedrukt.

Ontvangen boeken, brochures, enz.

Bulletin van het Koloniaal Museum te Haarlem No 48, Juli 1911: Verslag over het jaar 1910 met Bijlagen.

Verslag over de werkzaamheden van het Scheikundig Laboratorium der Marine te Amsterdam (1 Oct. 1909—1 Oct. 1910); overdruk uit het Jaarb. v. d. Kon. Nederl. Zeemacht 1909—1910.

Jaarverslag van de Vereeniging Botercontrôlestation Assen (B. C. A.) te Assen over het jaar 1910.

List of books published during 1910 by JOHN WILEY & Sons, New-York City. Empfehlenswerte technische Werke aus dem Verlage von JULIUS SPRINGER in Berlin, N. 24, Monbijouplatz 3. Vervollständigt bis April 1910.

C. VAN ROSSEM, Eenige opmerkingen omtrent de beteekenis van natuurwetenschappelijk onderzoek. Overdruk uit het Tijdsch. v. Wijsbegeerte 1911. Catalogue of the publications of W. HEFFER & Sons Ltd., Cambridge (England). Supplementary catalogue (Sept. 1911) of illustrated and interesting books (all in new condition as when published) offered by W. HEFFER & Sons Ltd., Cambridge (England).

Ingekomen verhandeling.

A. STOFFEL, Over de vorming van ijzercarbonyl.

Vraag en aanbod.

Ter overname aangeboden:

Microscop Leitz 1a, met obj. 3, 6, 8, $\frac{1}{12}$, oc. 0, 1, 3, 4, 5, pol. app. en \times tafel; zoo goed als nieuw.
Beckmann-thermometer.

Brieven aan de Redactie te zenden.

Correspondentie.

Hun, die brieven tot de redactie richten, wordt verzocht de correspondentie-rubriek te raadplegen, daar de beantwoording ook wel in deze rubriek plaats vindt.

Kent een onzer lezers de samenstelling van Prof. SOXHLET's „Nähr-Zucker“ (fabrikaat van de „Nährmittelfabrik München G. m. b. H.“, te Pasing bij München)?

S. te A. Een onzer lezers deelt nog mede, dat hij in „zelfrijzend bakmeel“ natriumbicarbonaat en wijnsteenzuur aantrof; ook werd wel natriumbicarbonaat en calciummonophosfaat gevonden. Hij verwijst naar J. E. QUINTUS BOSZ, De samenstelling van Indische voedingsmiddelen (Bull. Kolon. Museum te Haarlem, No. 46, Maart 1911), blz. 164, n.l. bakmeel (1910): eiwit 11.70, vet 1.10 (refractie van het vet 1.4774 bij 40° C.), koolhydraten 70.50, ruw vezel 0.10, ruw asch 1.97, water 14.80 (aanwezig NaHCO_3 en wijnsteen) en Liebig's bakmeel (1878; KÖNIG I, 650): eiwit 8.81, vet 0.44, koolhydraten 74.55, ruw vezel 0.50, ruw asch 1.88, water 13.82 (meel + natriumbicarbonaat + calciummonophosfaat).

R. te A. vraagt, wie hier te lande cylinders met zwaveligzuur steeds in eenigszins aanzienlijk aantal voorhanden heeft.

Zij, die met den redacteur correspondeeren, maken het hem gemakkelijk door boven den brief steeds hun adres te plaatsen. Opzoeken van het mogelijk veranderde adres is dan onnoodig.

Voor het redactioneel gedeelte van dit Weekblad bestemde zendingen gelieve men uitsluitend te adresseeren aan den redacteur, Dr. W. P. JORISSEN, 37 Burgemeester Wasstraat, Leiden; brieven, die de administratie van het Weekblad betreffen (het verzenden, de advertenties, enz.) richte men tot den uitgever, den Heer D. B. CENTEN, 115 O. Z. Voorburgwal, Amsterdam.

Met het oog op het vermijden van extra-correctiekosten is het noodig de manuskripten (op aan één zijde beschreven bladen) geheel gereed voor den zetter te zenden en die woorden, welke voor den zetter als vreemd kunnen worden verondersteld, duidelijk te schrijven. Het gebruiken van een schrijfmachine is zeer aan te bevelen.

Men ontvangt steeds een drukproef en — indien gewenscht — ook een revisie. Hoewel de proeven ook door den redacteur worden nagezien, dragen de schrijvers de verantwoordelijkheid van niet-opgemerkte drukfouten.

De schrijvers ontvangen gratis 25 afdrukjes hunner verhandelingen met niet-bedrukt omslag.

Wenschen zij voor hun kosten een grooter aantal afdrukjes, ander papier, een bedrukt omslag, enz., dan gelieven zij dit op te geven aan den drukker, den Heer C. DE BOER JR., te Helder.

Op de drukproef — als drukwerk verzonden — worden mededeelingen over de afdrukjes door de post niet toegelaten.

Van verslagen en laboratoriummededeelingen worden ongevraagd geen afdrukjes gemaakt.



Gebruikt steeds voor Uwe **scheikundige proeven**
het Rheinische Laboratoriumglas, beter en goedkooper dan
 het bekende JENAGLAS.

Monsters ten dienste!

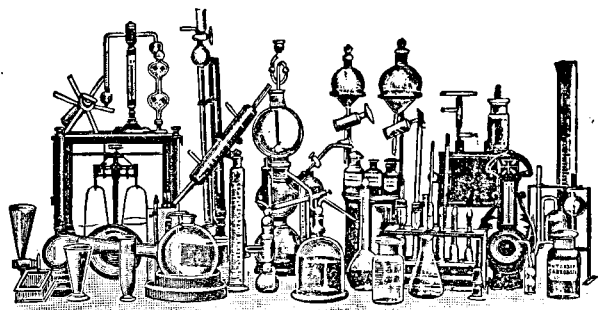
Vraagt prijs!

Alléénverkoop voor NEDERLAND en KOLONIËN: **M. SANDWIJK.**

Fabriek van Natuurkundige Instrumenten - Jonker Fransstraat 122, ROTTERDAM.

EN GROS.

EN DETAIL.



Thermometers, areometers, glazen buizen, verdeelde glazen toestellen, demonstratie-toestellen voor universiteiten, onderzoekings-toestellen en laboratorium-benodigdheden voor wetenschappelijke en industriële laboratoria, dienende voor het onderzoek van suiker, melk, bier, wijn, oliën en vetten voederstoffen, meststoffen, cement, ijzer, goud, buskruit, explosiestoffen, zuren en chemische producten v. elken aard.

Toestellen op het gebied der chemie, bacteriologie en physica.

ADALBERT LANGGUTH, ILMENAU IN THÜR. Duitschland.

FABRIEK VAN LABORATORIUM-BENODIGDHEDEN.

Jena'sch Glas



Kolven Bekerglazen

Retorten Reageerbuizen

BUIZEN van

Verbonden glas - Durax glas

Zeer goed bestand tegen groote en plotse-
 linge temperatuursverandering en tegen de
 inwerking van chemicaliën.

Glaswerk Schott & Gen., Jena.

In Nederland verkrijgbaar:

In AMSTERDAM bij J. B. DELIUS & Co.

- > Instrumenthandel v/h G. B. SALM, Keizersgracht 644.
- > DELFT > P. J. KIPP & ZONEN, J. W. GILTAY, opvolger, Voorstraat 73.
- > UTRECHT > N.V. Fabriek en Magazijn van Wetenschappelijke Instru-
 menten, v/h. J. C. Th. MARIUS.

Regarantiede zuiere reagentia en nauwkeu-
gestelde **Vloeistoffen** voor **Maat-analyse**

Koninklijke

Pharmaceutische Handelsvereniging

Fabriek van Chemische en Pharmaceutische Producten.

— AMSTERDA

NORMOGRAAF.

Uiterst praktisch etiketterapparaat, voor het vervaardigen van al
soorten etiketten voor flesschen, potten, vaten enz.

Eenvoudig in gebruik. Goedkoop in aanschaf

Prijs: f 6.50.

Verkrijgbaar bij de

N.V. Fabriek en Magazijn van Wetenschappelijke Instrumenten

$\frac{1}{h}$ J. C. Th. MARIUS, Ganzenmarkt 4-10, UTRECHT.

Uitgave van J. B. Wolters, Groningen.

Zoo juist verschenen:

Dr. A. F. HOLLEMAN,

Leerboek der Anorganische Chemie.

4e druk. - Prijs, gebonden f 8.00.

Uitgave van J. B. Wolters, Groningen.

LABORATORIUM.

APOTHEKERS-ASSISTENTEN

geruimen tijd in Laboratorium
(Keuringsdienst) werkzaam,

zoekt plaatsing in laboratorium

Brieven onder letter M 4 aan h
bureau van dit blad.

Haldenwanger's Porcelainen Voorwerpen.

Indampschalen, Bekerglazen, Smeltkroezen,
Pannen, Mortieren, enz., enz.,
zijn te betrekken door alle handelaren
in en fabrikanten van chemische appa-
raten en utensiliën.

W. Haldenwanger, Spandau.

WIE KOOPT

Rolt,
Gereinigde Naphtaline,
Fik,
Carbolineum,
Daklak,
IJzerlak,
Houtcement,
Pyridine.

Offerten sub 4063 te richten a. h. bureau v d. bla