

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. 52.

28 December 1912.

9^c Jrg.

INHOUD: Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Verslag van de vijfde Conferentie voor Voedingsmiddelscheikunde gehouden te Rotterdam op 11 Juli 1912 (waarin o.a.: een toelichting tot en een discussie over het Rapport van C. J. SNIJER, Ap. en Dr. H. W. WOUDESTRA over het loodoplossend vermogen van drinkwater; een voordracht van J. R. KATZ, chem. docts. en arts, over de oorzaken van het oudbakken worden van brood en een voordracht van Dr. G. L. VOERMAN over het cyaanwaterstofgehalte der „roode Rangoonboonen”). — Dr. A. H. W. ATEN, Vergadering van de Natuurkundige Sectie van het Genootschap ter bevordering van Natuur-, Genees- en Heelkunde te Amsterdam. — Dr. J. J. POLAK, Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam. — Boek-aankondigingen. — Personalialia, vacatures, industriële mededeelingen, enz. — Ingekomen verhandelingen. — Erratum. — Correspondentie.

Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Aangenomen als Lid:

A. KETTNER, chem. cand., Amsterdam.
P. W. DE LANGE, chem. cand., Amsterdam.
P. DUJARDIN, T., Maastricht.
K. N. HENGEVELD, techn. stud., Delft.
H. J. BROERSMA, apoth., Bandoeng.
Dr. D. MOL, afd.-chef R. Landbouwproefstation, Goes.
W. CORNELIS, gep. kapitein-luitenant ter zee, Utrecht.
J. A. MIDDENDORP, chem. cand., Leiden.
Dr. W. G. N. VAN DER SLEEN, scheik.-bact., Haarlem.

Adresverandering:

Dr. B. C. P. JANSEN, Hobbemakade 29, Amsterdam.

Een verslag van de Algemeene Vergadering, gehouden te Rotterdam op 21 December 1912, zal verschijnen in de aflevering van 4 Januari 1913. Tot Voorzitter der Nederlandsche Chemische Vereeniging is gekozen Prof. Dr. ERNST COHEN.

Tables annuelles de constantes et donneés numériques de chimie, de physique et de technologie. Deel II van deze Tabellen verschijnt eerstdaags. De intekening is opengesteld (geb. fr. 34, ingenaaid fr. 30; voor leden der Nederl. Chem. Vereeniging fr. 28 en fr. 24) tot 1 Februari 1913, bij M. CH. MARIE, Dr. ès sciences, Paris (VI^e), 9 rue du Bagneux.

Dr. P. A. MEERBURG, *Secretaris*,
Drift 14, Utrecht.

Onderstaande mededeeling is ontvangen van het Bestuur der Nederl. Melkhygiënische Vereeniging:

Aan
het Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Hierbij heeft de ondergeteekende de eer U toe te zenden het afschrift van een request, dat door het bestuur van de Nederlandsche Melkhygiënische Vereeniging werd verzonden aan Z. E. den Minister van Landbouw, Handel en Nijverheid.

Hoogachtend,
De secretaris VOORDAM.

Den Haag, 14 December 1912.

Geeft met verschuldigen eerbied te kennen:

Het Bestuur van de Nederlandsche Melkhygiënische Vereeniging, Bond van Melkinrichtingen en Fabrieken van Melkprodukten, gevestigd te Amsterdam, goedgekeurd bij Kon. Besl. van 11 October 1905 (Staatsblad 95).

dat zij waardeeren het besluit om de zuivelconsulenten te maken tot rijksambtenaren;

dat sindsdien door de Vereeniging van Landbouwkundigen een rapport is uitgebracht om tot zuivelconsulent alleen te benoemen landbouwkundigen in den zin der wet;

dat zij zulks zouden betreuren in zoover, dat zij meenen, dat het voor de veelzijdige ontwikkeling van het corps der zuivelconsulenten, en voor de veelzijdige diensten, die door deze ambtenaren kunnen worden gedaan, wenschelijk is, dat ook andere personen met ruime vooropleiding, en zij hebben daarbij het oog op scheikundigen en veeartsen, benoembaar zouden zijn;

dat reeds nu door de scheikundigen, die deel uitmaken van het corps der zuivelconsulenten, zeer goede diensten aan de zuivelbereiding van ons land zijn bewezen;

dat zij daarom Uwe Excellentie het eerbiedig verzoek doen, voor a.s. zuivelconsulenten niet exclusief landbouwkundigen, maar ook veeartsen en scheikundigen benoembaar te stellen.

't Welk doende, enz.

Nederlandsche Chemische Vereeniging.
Nederlandsche Maatschappij ter Bevordering der Pharmacie.

**VERSLAG VAN DE VIJFDE CONFERENTIE
VOOR VOEDINGSMIDDELSCHEIKUNDE GEHOUDEN TE
ROTTERDAM OP 11 JULI 1912.**

Aanwezig zijn ongeveer 60 deelnemers. De Voorzitter der Commissie, Prof. WIJSMAN, opent te negen uur de Conferentie en geeft het woord aan den Heer SNOIF, ter toelichting van het door den Heer WOUDESTRA en door hem ingediend rapport over: **Het loodoplossend vermogen van drinkwater.**

Deze zegt het volgende:

Gaarne voldeden wij aan het verzoek der Commissie voor Voedingsmiddelscheikunde om het vraagstuk van het loodoplossend vermogen van drinkwater op dit congres in te leiden.

Zoals wij in ons rapport reeds vermeld hebben, bestaat in dezen nog veel verschil van meening en kan men allerminst zeggen, dat hier het laatste woord is gesproken.

Het vraagstuk van het loodoplossend vermogen van drinkwater dateert praktisch gesproken eigenlijk van den tijd, waarop de centrale watervoorziening werd ingevoerd en de belangrijkste onderzoeken staan hiermede in direct verband. DRAGENDORFF geeft in zijne „Gerichtlich-chemische Ermittlung der Gifte” een voor die jaren (1888) uitvoerige litteratuuropgave over de oudere onderzoeken, PAPPENHEIMS „Die bleiernen Utensilien für das Hausgebrauchswasser”, (Berlin 1868) worden daarin uitvoerig gerefereerd.

Wat de nieuwere onderzoeken betreft, moeten voor alles genoemd worden de onderzoeken vanwege het Deutsche Reichsgesundheitsamt ingesteld naar de oorzaken van het loodoplossend vermogen van het Dessauer leidingwater (zie Arbeiten des Kais. Ges. Amt. 23; 1906) en die vanwege The Local Government Board, vermeld in het 30^{ste} en 31^{ste} Annual Report, 1901-02, „On Lead Poisoning and Watersupplies”, oorspronkelijk handelende over het water van Burnmoor, later uitgebreid over de prises d'eau van 23 waterwerken in Lancashire en Yorkshire.

Ontegengesteld hebben beide onderzoekingen het inzicht veel verruimd, toch dekken beide rapporten elkander niet volkomen. Ook in ons land is over het loodoplossend vermogen van drinkwater hier en daar iets verschenen, doch in het algemeen is te weinig verband gezocht tusschen loodoplossen en chemische samenstelling en missen we opgaven omtrent de analyse van het water en de hoeveelheden opgelost lood.

In Enschede heeft in 1903 een uitgebreid onderzoek plaats gehad naar het loodgehalte van het leidingwater. Onderzocht werden 3712 stuks huisleidingen. Hiervan bleken 2030 loodvrij water te bevatten. Dit zullen in hoofdzaak de betere leidingen, te weten die met tinvoeringbuizen en klemkoppelingen geweest zijn. Bij de andere wisselde het loodgehalte van 0.05 tot 3.75 mG. per Liter. Neemt men aan, dat dooreengenomen alle leidingen evenveel water bevatten, dan geeft de berekening een gemiddeld loodgehalte van 0.925 mG. per Liter.

Van de samenstelling van het leidingwater uit dien tijd bezitten we geen volledige analyses. Nemen we aan, dat water, dat uit dezelfde prise d'eau stamt en toen nog op dezelfde wijze werd gezuiverd, in 1911 dezelfde samenstelling van 1903 had behouden, dan was de concentratie der voornaamste bestanddeelen, vergeleken met die van een controleproef in Dessau, de volgende:

SO ₃	Enschede	0.51 millimol	Dessau	0.5 millimol.
0		0.29	"	0.28 "
halfgebonden koolzuur berekend uit de tijdelijke				
	hardheid	0.125	"	0.42 "
CO ₂		1.83	"	0.79 "
maximum lood gevonden		3.75 mG. per Liter		3.7 mG. p. L.

De omstandigheden zijn natuurlijk niet geheel vergelijkbaar, doch ik meen aan deze cijfers tenminste deze conclusie te mogen ontleenen, dat, waar de concentratie van het halfgebonden koolzuur veel kleiner is dan die van het vrije koolzuur, het loodoplossend vermogen niet belangrijk teruggaat. Bij eene overeenkomstige proef toch, maar waar de concentratie van het halfgebonden koolzuur was 1.53 millimol tegen die van het vrije CO₂ 0.22 millimol, werd gemiddeld slechts 1.3 mG. opgelost. Misschien is hier ten opzichte van lood dezelfde voorwaarde geldend, die SCHEELKAASE stelt voor de inwerking van zuurstof + koolzuur op ijzer (Journal für Gasbeleuchtung und Wasservers. 52, 822) waar hij zegt „Die freie Kohlensäure ist nur dann als nachteilig anzusehen, wenn ihr Säurewert den Alkaliwert der kohlensauren Salze überragt.”

Wat de leidingen te Enschede betreft, bij de Verordening van 15 Mei 1896 was nog niet imperatief het gebruik van tinvoeringbuizen aangegeven; sedert zijn buizen van lood of compositie met $\frac{3}{4}$ mM. tinvoering voorgeschreven, terwijl bij de laatste herziening daaraan is toegevoegd „van minstens 98 $\frac{0}{10}$ tingehalte”.

Dat het water erodeerend werkt, bleek mij o.a., doordat in de leidingen, die geen lood afgaven, steeds tin en koper van de fittings werd gevonden. Bij filtratie door een wattenprop werd deze daardoor duidelijk blauw gekleurd en ik kon aan deze kleuring reeds direct bepaalde leidingen herkennen. Ik heb hier het oog op de binnenleidingen, gelegd door een bepaalde firma, die bekend stond voor prima werk en welke dan ook geen lood bleken te bevatten.

Mededeelingen over loodbevattend drinkwater vinden we sedert 1902 hoofdzakelijk in de verslagen der gezondheidscommissiën, als welke ik noem in 1902, '03, '04 en '05 dat van Meppel, in 1905 die van Zwolle en Oldenzaal in het Noorden, Leerdam, Breda, Zaltbommel en Gulpen in het Zuiden, in 1907 voegt zich bij deze laatste ook dat van Meerssen en in 1909 dat van Arnhem.

Dat er tusschen de chemische samenstelling en het loodoplossend vermogen verband bestaat, staat als een paal boven water, iets anders is het, of dat verband zoo goed bekend is, dat uit een bekende chemische samenstelling kan worden geconcludeerd tot al of niet loodopname. Dat dit niet zoo algemeen wordt toegegeven, blijkt als men de opinie van verschillende onderzoekers in dezen naast elkander plaatst.

In zijn „Untersuchung des Wassers an Ort und Stelle” van 1908 zegt Dr. HARTWIG KLUT: „Ob ein Wasser bleilösende Eigenschaften besitzt, ist am sichersten natürlich stets durch einen Versuch zu entscheiden, da aus der chemischen Analyse eines Wassers allein seine etwaige bleilösende Eigenschaft sich nicht immer ableiten lässt”, terwijl dezelfde schrijver in eene verhandeling over „die Einwirkung der Trink- und Brauchwässer auf Leitungsröhren, insbesondere auf Bleileitungen”, nadat hij heeft gezegd, dat watersoorten, welke tegen Rosolzuur alkalisch reageeren en waarvan de carbonaathardheid meer dan 7 Deutsche graden bedraagt, looden leidingen slechts in den beginne aantasten en dat binnen afzienbaren tijd voor deze watersoorten het loodaantastend vermogen praktisch niet meer van belang is, zich aldus uit: „Die chemische Analyse des Wassers ist daher allein bereits ausreichend zum Zweck der Beurteilung, ob ein Wasser die Fähigkeit besitzt einen Schutzbelag an den Rohrwänden zu bilden”.

Terwijl ik deze conclusie aan een referaat ontleende, bleek, dat hij zich in het origineel nog beslister had uitgedrukt, n.l.:

„Man kann sonach auf Grund der chemischen Analyse eines Wassers für gewöhnlich sogleich entscheiden, ob ein Wasser dauerend blei-auflösende Eigenschaften besitzt oder nicht“.

Het komt ons voor, dat zoowel de chemische analyse als de proef, zooals die in den Codex alimentarius is aangegeven, eenig inzicht in het loodoplossend vermogen van een drinkwater zullen kunnen geven, dat echter een eindoordeel moet worden opgeschort, tot een proef kan worden genomen onder dezelfde omstandigheden, als waaronder het water zal verkeerren, wanneer het in gebruik is. Bij de proef met de loodstaaf toch zijn, evenals bij die volgens Ruzicka, de omstandigheden geheel andere, als bij die in de leiding, waarbij als eerste factor de hoogere druk, waaronder het water in de leiding staat, moet worden in acht genomen.

Het Engelsche rapport eischt naar mijne meening nog eene afzonderlijke bespreking. Daarin worden onderscheiden twee geheel verschillende oorzaken van het opnemen van lood door leidingwater, n.l. plumbo-solvency en erosion. Plumbo-solvency is het oplossen van lood in hoofdzaak onder invloed van in het water voorkomende zuren, die hun oorsprong ontleenen aan veenhoudenden bodem en dus van humusachtigen aard zijn. Erosion is de inwerking van water op blank lood onder invloed van zuurstof en vergelijkbaar met het roesten van ijzer enz.

Zuurstofvrij water heeft in verband daarmee geen erodeerend vermogen. Alle stoffen verminderen het erodeerend vermogen, zelfs bleek dit in zekere mate met zuurstof het geval te zijn. Water, dat met zuurstof was verzadigd, bleek praktisch geen erosion te vertoonen; de sterkste erosie werd waargenomen bij water, dat voor $\frac{1}{6}$ met zuurstof was verzadigd.

Dit scheiden van erosion en plumbo-solvency is m.i. niet wetenschappelijk. Er is in den grond absoluut geen verschil. Oppervlakkig is het verschil, dat bij erosion onoplosbare stoffen zich op het lood afzetten en het invreting vertoont; bij plumbo-solvency vindt men geen afzetting en geen zichtbare invreting.

Maar in beide gevallen gaat lood in oplossing, omdat er geen onoplosbare loodverbindingen bestaan en, daar er lood opgelost wordt, moet in beide gevallen ingevreten worden.

Naast de plumbo-solvency staan de plumbo-protective substances, dat zijn stoffen, die het water beschutten, doordat zij een isoleerende

laag vormen. Bij een en hetzelfde water kan in verband met de samenstelling en erosion en plumbo-solvency voorkomen. Volgens het rapport is voor de praktijk het laatste van het meeste belang.

In de praktijk meen ik speciaal te moeten waarschuwen voor die drinkwatersoorten, die verkregen zijn uit de ondiepe gegraven putten en die bij geringe hardheid weinig of geen chloriden vertoonen, doch die zwak zuur reageeren. Hier zal plumbo-solvency optreden en moet aan pompbuis en reservoir alle lood worden vermeden.

Ons in druk verschenen rapport mag ik bekend veronderstellen. In verband met het verschijnsel, dat eene legering van lood met 4 % tin geen erosie bleek te vertoonen, terwijl dit zeer duidelijk het geval was met legeeeringen van 2 % en van 6 en 10 % (tabel XIV, blz. 34, II, Loc. Governm. Board) had ik gaarne gezien, welke buizen bedoeld zijn door de Commissie uit den Centralen Gezondheidsraad, waar deze in hare derde conclusie zegt: „Alleen daar, waar bij onderzoek is gebleken, dat het water lood niet aantast, kan gebruik gemaakt worden van z.g. compositiebuizen”. Ik vermoed n.l. niet, dat hier de conclusie van Dr. KLUT, die in zijn boven aangehaald werk zegt „Jedes lufthaltige Wasser löst Blei aus frischen Röhren, gleichgültig ob das Wasser weich oder hart, sauer oder alkalisch ist”, het richtsnoer zal zijn, om met één streek alle compositiebuizen uit te sluiten.

De voorzitter stelt de discussie over het onderwerp open.

Hiervan wordt gebruik gemaakt door Dr. N. G. VAN HUFFEL, die het volgende zegt:

Met voldoening heb ik gezien, dat mijne buizen genoemd worden.

Twee punten zijn te noemen:

1°. de meerdere kosten. Dit is eene kwestie van afschrijving. De ervaring ligt voor u: n.l. buizen uit Utrecht, Zeist, Helmond, Doorn, Hilversum. De aantasting of slijtage der laklaag is nul. De meerdere kosten per 100 K.G. bedragen f 6.—. Een vrij groot heerenhuis bevat ruim gerekend 150 K.G. buis, dus afschrijving f 9.—.

In de negen jaren waarover de ervaring loopt, is dit dus een polis van f 1.— per jaar, met de zekerheid dat, terwijl de kosten volledig afgeschreven zijn, de verlenging van deze polis à f 0.00 per jaar nog ettelijke jaren doorgaat, ongerekend de daarop volgende tijd, gedurende welken anders de gewone tinvoeringbuis zou gediend hebben, mocht onverhoopt de laag verdwijnen.

2°. De theoretische kwestie der slijtage. Het feit, dat zich aan

den buiswand iets uit het water afzet (geen bezinksel), want het zit ook aan verticale buizen en aan de bovenste helft van horizontale, is het absoluut bewijs, dat de snelheid aan den buiswand nul is. Mechanische slijting is dus uitgesloten, rest dus de chemische inwerking. Wat is er nu te verwachten van chemische inwerking van de afzetsels uit leidingwater z. a. ijzeroxyde en kalkzouten op een hoog oxydatieproduct als een door moffelen verkregen laklaag?

Mijns inziens niets! Een dergelijke chemische werking is althans niet geconstateerd.

De Heer J. W. DE WAAL deelt hierop het volgende mede:

De laatste passage uit het rapport der H.H. WOODSTRA en SNUIF zal den practici waarschijnlijk wel wat hard klinken.

De H.H. zeggen daarin o. a. „Wenscht men geen lood in zijn water dan dient alle lood te worden buitengesloten.” Op zichzelf is deze uitspraak volkomen juist, maar in de practijk zal zeker de vraag worden gedaan, wat onder „geen lood” is te verstaan.

Het schijnt mij, dat de groote moeilijkheden, welke de bepaling van een „loodgrens” oplevert, de rapporteurs heeft gevoerd tot een uitspraak, die absoluut opgevat tot heel wat geharrewar aanleiding kan geven.

In de eerste plaats zijn er tal van waterleidingen in ons land, wier directies zeker geen lood in het water wenschen, en die toch rustig gebruik maken van buizen van lood of zgn. waterleidingcomposities, b.v. te 's-Gravenhage e. a. plaatsen, waar men toch geen nadeelige gevolgen van het gebruik van dit materiaal heeft geconstateerd.

Ook in den Bosch wordt wel van looden buizen gebruik gemaakt. De pharm. inspecteur, Dr. ROMIJN, deelde mij 4 Febr. 1910 omtrent die plaats mede, dat de gevallen, waarin 3 mgr. en meer lood p. L. in het leidingwater werden gevonden, niet zeldzaam zijn. Echter kwam, behalve dan bij schilders, geen enkel geval van loodvergiftiging ter kennis van de Gezondheidscommissie. Daar de voorzitter der Commissie, Dr. v. MOORSEL, tevens geneesheer-directeur is van het Groot Zieken-gasthuis, kan dit niet weten der Gezondheidscommissie niet zoo licht aan toevallige omstandigheden worden toegeschreven.

In de tweede plaats moet worden opgemerkt, dat het in de practijk niet zoo eenvoudig is alle lood op een afstand te houden.

Het gebruik van buizen met tinnen voering waarborgt volstrekt niet de afwezigheid van lood. Dr. ROMIJN vond in leidingwater te Apeldoorn koper, tin en lood naast elkaar. Het zelfde trio heb ik

kunnen constateeren in het water eener Zuid-Hollandsche leiding. Dit voorkomen van lood ook bij het gebruik van tinvoering kan een gevolg zijn van het gebruik van slecht materiaal, maar ook van onkunde of slordigheid van degenen, die als waterleidingfitters optreden en voor den directeur eener waterleiding is het niet steeds mogelijk op het bedrijf van particuliere fitters een afdoend toezicht uit te oefenen. Hoe er soms gewerkt wordt, kunt u zien aan enkele voorbeelden, welke hier aanwezig zijn.

Over de galvaniseerde ijzeren buizen, die in Zuid-Duitschland veel worden gebruikt, wordt ook dikwijls geklaagd. Bij minder goede qualiteiten van dit materiaal schijnt doorroesten, met al de onaangename gevolgen van lekkage, niet tot de zeldzaamheden te behooren.

Geheel zinken buizen worden in den laatsten tijd ook aanbevolen (Journ. f. Gasbeleuchtung 1912, 421 ev.), maar ervaringen omtrent buizen van zuiver zink schijnen nog niet te bestaan. Bovendien is dit zuiver zijn van het zink betrekkelijk. Het materiaal, waarvoor KRÖHNKE t. a. p. een aanbeveling schrijft, bevat nog 1 à 1.10% lood. Waar nu zink door verschillende watersoorten vrij sterk wordt aangeprepen, zal uit dergelijk materiaal ook zeker lood worden opgenomen.

De schadelijkheid van het zink zelf schijnt over het algemeen niet te worden gevreesd, hoewel Drost, in de „Apothekerzeitung” 1911, 899, van die onschadelijkheid niet overtuigd schijnt.

Uit het medegedeelde blijkt m. i. reeds — en het is voor uitbreiding zeker vatbaar — hoe moeilijk het is het lood bij de distributie van leidingwater absoluut te vermijden en dan komt men, hoeveel daartegen uit toxicologisch oogpunt ook valt te zeggen, tot het aannemen van een grens. Want ook al noemt men geen cijfers, zoo zal toch inderdaad een grens worden getrokken, waarbeneden men het water loodvrij verklaart, door de gevoeligheid van de gebruikte methode van onderzoek. En hoe nauwkeurig de uitgekozen werkwijze ook mag zijn, haar gevoeligheid is toch gelimiteerd en daarmee de loodgrens geschapen.

De meest rechte weg, welken men in dezen kan bewandelen, is dan ook, dat men niet vertrouwt op z.g.n. loodvrije materialen, maar dat men op een wijze, die zich zoo goed mogelijk aansluit aan de practijk, het betrokken water met het binnenleiding-materiaal in aanraking brengt en waarneemt, wat er geschiedt.

Blijkt het water uit loodhoudend materiaal minder lood op te nemen dan toelaatbaar wordt geacht, dan kan het onderzochte materiaal met recht worden gebruikt. Veranderingen in de samenstelling

van het water kunnen voorkomen, maar toch behoeft daarvoor in vele gevallen geen vrees te bestaan.

De vraag blijft, welke grens dient te worden aangenomen.

De Codex neemt 0.2 mgr. De Utrechtsche Gezondheidscommissie 0.25 (mededeeling ROMJAN). Voor mijzelf heb ik als grens 0.1 mgr. aangenomen. In dit alles schuilt willekeur, dat wordt gaarne toegegeven, maar de practijk maakt zuiver theoretische beschouwingen in dit geval van onwaarde.

De grenscijfers, zoeven door mij genoemd, zijn uit ons land afkomstig, maar ook in Duitschland b.v. wordt de eisch van absolute afwezigheid van lood niet gesteld.

KLUT heeft in de „Mitteilungen aus der Königlichen Prüfungsanstalt für Wasserversorgung und Abwässerbeseitigung” (Heft 13, 1910) ook over de loodkwestie geschreven.

Onder de „Schlussätze” vindt men onder 6 „Die chemische Analyse ist allein bereits ausreichend zum Zweck der Beurteilung, ob ein Wasser die Fähigkeit besitzt, einen Schutzbelag an den Rohrwänden zu bilden.”

Uit wat aan deze conclusie voorafgaat blijkt, dat volgens KLUT water met een tijdelijke hardheid van 7° en hooger en met alcalische reactie op rosolzuur, geen hoeveelheden lood opneemt, welke practisch van belang kunnen worden geacht. Maar KLUT acht 0.35 mgr. lood per L. in water, dat 24 uur in de buizen heeft gestaan, al onschadelijk. Deze grens schijnt mij te hoog gesteld, maar bovendien heb ik bij de hier onder genoemde waterleiding B., met 15° carbonaathardheid en zwak alcalische reactie op rosolzuur, de ervaring opgedaan, dat het water in aanraking ook met reeds langen tijd gebruikte buizen nog vrij groote hoeveelheden lood kan opnemen, bij korteren verwerkingstijd.

Men vergete bij behandeling van het loodvraagstuk in de practijk ook niet den invloed van de temperatuur, waarop door wijlen Prof. FOKKER reeds in een der jaargangen v. h. Tijdschr. v. Geneesk. is gewezen.

In ieder geval zij men gewaarschuwd tegen de lichtvaardige conclusie van KLUT.

Invloed van sulfaat. WOUDESTRA en SNUIF deelen de uitkomst mee van Engelsche onderzoekingen, die voeren tot de conclusie, dat sulfaat de Pb-opname tegengaat. Dit is ook de door hen medegedeelde opinie van WEYL e. a. Daartegenover staat het resultaat van de proeven van PAUL, OHLMULLER, HEISE en AUERBACH in 1906 (Arb. a. d. K.

Gesundheidsamte, 340) welke proeven door MEERBURG zijn gerefereerd. Men constateerde bij dit onderzoek een sterke toename van het Pb-gehalte, juist door toevoeging van SO_4 als Na_2SO_4 .

Als persoonlijke ervaring is het volgende mede te deelen:

Waterleidingen A en B. Beide ontijzerde bronw. Zwak alc. op rosolzuur.

A. totale hardh. 9° SO_3 : 18.— Cl: 14.— KMnO_4 : 7; rest: 200.—

B. „ 14°-15° „ 0.— „ : 22.— „ : 12; „ : 340.—

Het water uit A neemt — zooals steeds — aanvankelijk uit nieuwe buizen wel lood op maar in geringe hoeveelheid, terwijl het „stroo-
mende” water spoedig loodvrij is.

Het water uit B. neemt vrij veel lood op — soms meer dan 1 mgr. — en blijft dit doen, ook uit oudere buizen.

Nu bestaat het groote verschil tusschen het water van A en B in het wel en niet voorkomen van sulfaat. Het lag nu voor de hand na te gaan, hoe de toestand zou worden, wanneer aan B sulfaat werd toegevoegd.

Deze proef werd genomen, door aan het water voor het passéeren van de cokeslaag ± 20 mgr SO_3 (als Na_2SO_4) toevoegen per Liter.

Op deze wijze werd verkregen, dat water hetwelk ± 10 uren had stilgestaan in de buizen, niet meer dan 0.2 mgr. Pb p. L. opnam. Dit water was dus volgens den Code x (125) deugdelijk.

(Water is ondeugdelijk: indien volgens B 21, b. a., in één liter meer dan 0.2 mgr. lood worden aangetroffen).

Ook na langen tijd (\pm een jaar) steeg dit gehalte niet. Er scheen dus een „beschuttende” laag gevormd.

Daar deze proef werd genomen in het bedrijf der waterleiding, was ik niet in staat deze geheel naar eigen inzicht in te richten, zoodat ik er zeker geen te groote bewijskracht aan wil toekennen.

Wanneer ik echter een keuze moet doen voor of tegen het sulfaat, dan ben ik op dit oogenblik van oordeel, dat het SO_4 de loodopname eerder naar beneden drukt dan bevordert.

Dr. G. ROMIJN zegt, dat de discussie is afgeweken van de vraag van het loodoplossend vermogen tot die van de bescherming van het publiek tegen loodhoudend water. Spreker wijst er op, dat de directie van de Waterleiding in den Bosch, waar, zooals de Heer DE WAAL mededeelde, lood in sommige binnenleidingen werd gevonden, moet worden gewaarschuwd bij alle herstellingen en veranderingen aan huisleidingen en deze aan hare goedkeuring moeten worden onderworpen.

Spreker vermeldt verder nog, dat de vergiftigingen door loodhoudend

pompwater veelvuldiger zijn dan bij waterleidingen, hetgeen toe te schrijven is aan de omstandigheid, dat bij de eerste de geheele water-massa loodhoudend is, terwijl bij huisleidingen het alleen het water is, dat geruimen tijd in de buizen gestagneerd heeft.

Spreker wijst nog op de pogingen, om het gebruik van lood geheel te vermijden door gebruik te maken van geasfalteerde buizen. Aan de hand van het destijds door den Heer VAN POELGEEST uitgesproken oordeel, dat 80 % der toen in den handel voorkomende geasfalteerde buizen ondeugdelijk was, wijst spreker op den grooten zorg, die aan de vervaardiging van deze buizen moet besteed worden.

Dr. v. HUFFEL meent, dat het asfalt-procédé bij dunne buizen zoo moeilijk wordt, dat de fabrikant geen garantie op zich nemen kan. Zoo is in het gebouw der Rijks-Veeartsenijschool een geasfalteerde leiding spoedig onbruikbaar geworden. Bij wijde buizen gaat het natuurlijk beter, toch is de asfaltbekleding zelden volledig.

Spr. kan verder nog mededeelen, dat in Soerabaya, waar vroeger veel zink in het water voorkwam, zulks na het lakken der buizen veel is verminderd.

Dr. ROMIJN brengt hierop nog in het midden, dat men geasfalteerde buizen van verschillende herkomst niet op één lijn mag stellen; er zijn goede en slechte.

Prof. WEFERS BETTINK zegt, dat de quantitative loodbepaling van veel belang is. Het is wenschelijk, dat hiervoor steeds één methode gevolgd wordt, waarvoor de chromaatmethode de voorkeur verdient.

Dr. G. C. A. VAN DORP vraagt, wie de loodgrens stelt, de chemicus of de arts? Zijn er proeven genomen over de kleinste hoeveelheden Pb die schadelijk zijn?

De heer SNUIF deelt mede, dat te Enschede werd gevraagd, waar de loodgrens ligt. Niemand, ook geen der hygiënische autoriteiten, kon deze aangeven.

Voorts wijst Spr. nogmaals op de wenschelijkheid, dat reparaties aan waterleidingbuizen alleen onder toezicht mogen worden verricht.

De Voorzitter merkt op, dat de loodgrens meer een chemische, dan eene hygiënische kwestie is. Z. i. is het de grens, waartoe lood kan worden aangetoond.

De Voorzitter dankt den inleider en hen, die aan de discussie deelnamen, voor hunne mededeelingen en geeft het woord aan den heer J. R. KATZ, tot het houden van zijne mededeeling over:

De oorzaken van het oudbakken worden van brood. ¹⁾

(Physiologisch-chemisch gedeelte).

Eigen proefnemingen.

INLEIDING.

Toen Uw voorzitter, Prof WIJSMAN, mij verleden jaar uitnoodigde de oorzaken van het oudbakken worden van brood en de mogelijkheid deze verandering te voorkomen chemisch te willen bestudeeren, heb ik ernstig gearzeld, of ik die uitnoodiging wel mocht aannemen. Immers, tot op dat oogenblik had ik mij niet met broodonderzoek bezig gehouden; en nu zou ik na korte studie een rapport moeten samenstellen dat tot basis Uwer discussie zou moeten strekken, terwijl er zich onder U mannen bevinden die autoriteiten op het gebied der voedingsmiddelscheikunde zijn. Ik vreesde maar al te zeer dat dit een werk zou wezen dat mijn onervaren krachten te boven zou gaan en vroeg mij af, of er niet ouderen en meer ervarenen waren, veeleer dan ik daartoe aangewezen.

Uw voorzitter echter meende dat waar het oudbakken worden klaarblijkelijk nauw met opzwellbaarheidsverhoudingen samenhangt, juist iemand die over opzwellbaarheid gewerkt had, de meest geschikte persoon was, om thans als rapporteur op te treden. Hij gaf zich de moeite mij zelf in de hoofdlijnen van het onderwerp in te werken en verstreekte mij een lijst van de hem bekende verhandelingen over het vraagstuk. En toen ik daarna bij eenige bakkers het bedrijf bestudeerd had en de ervaring, waartoe zij in de praktijk gekomen zijn, had leeren kennen, vielen de moeilijkheden mij toch wel een weinig mee.

Aan den anderen kant trok het onderwerp mij zeer aan, omdat het zoo merkwaardig is dat een zóó algemeen bekend verschijnsel als het oudbakken worden van brood nog steeds niet goed verklaard kan worden, en ook omdat ik gaarne mijn krachten eens beproeven wilde aan een vraagstuk uit de praktijk van het leven. En zoo heb ik het tenslotte gewaagd dit rapport te bewerken. Zeer is mij dit vergemakkelijkt door de hulp die ik ook later, als er experimenteele moeilijkheden rezen, van meer ervarenen als ik heb mogen ondervinden. Inzonderheid aan Dr. L. TH. REICHER, privaatsdocent voor de voedingsmiddelscheikunde aan de Universiteit van Amsterdam, aan Dr. J. J. BLANKSMA en aan Prof. C. A. PEKELHARING ben ik daarvoor dank verschuldigd en gaarne maak ik van deze gelegenheid gebruik, dien hier uit te spreken.

¹⁾ In het verslag der Conferentie zijn — volledigheidshalve — opgenomen onderzoekingen over het verschijnsel houden van brood door bewaren bij lage temperaturen, hoewel over dit onderwerp ter Conferentie niet gesproken is; zij worden hier voor het eerst gepubliceerd.

HET OUDBAKKEN WORDEN VAN HET WIT BERUST OP DE VERPLAATSING
VAN EEN CHEMISCH EVENWICHT MET DE TEMPERATUUR.

Bij de litteratuurstudie kwam ik tot het vermoeden dat het oudbakken worden van het wit wellicht berust op de verplaatsing van een chemisch evenwicht met de temperatuur, op het feit dat brood evenals zwavel, tin en andere stoffen in twee toestanden bestaan kan die bij temperatuursverandering in elkaar overgaan. ¹⁾ Bij hogere temperatuur (50–100°) zou versch brood de evenwichtstoestand, bij lagere temperatuur (0–20°) oudbakken brood de stabiele vorm zijn. Is deze theorie juist, dan moet het brood, dat in den oven bij een temperatuur van omstreeks 100° C. ontstaat, versch brood zijn. Bij afkoeling moet het volgens deze theorie in den oudbakken toestand overgaan, bij opwarmen moet het oudbakken brood weer versch worden, om bij afkoeling weer oud te worden.

De theorie leidt verder tot een verrassend gevolg, tot het voorspellen van een feit dat tot nu toe experimenteel niet waargenomen is: dat brood versch moet blijven als men het maar niet afkoelt. ²⁾

Deze stelling heb ik experimenteel onderzocht en heb ze volkomen bevestigd gevonden. Wit van versch brood werd in glazen buizen met nauwkeurig sluitende ³⁾ caoutchouc stoppen in een water-thermostaat bij 70–75° C. bewaard. Het brood is na 24, na 48, na 60 uur nog zoo versch als anders na 2 of 3 uur; een bekend bakker te Amsterdam, wien ik een gelukkig geslaagde proef toonde, zeide: stellig, dat is versch brood.

Dat het brood werkelijk versch gebleven was, bleek ook op de volgende wijze. Wordt het elastische, niet gemakkelijk te kruimelen versche wit met veel water geschud, dan wordt het opvallend gemakkelijk tot een (week) kruim gemaakt, terwijl het kruimelige brosse oudbakken brood daarbij veel minder gemakkelijk tot een (veel minder week) kruim uiteenvalt. Het verschil is bijzonder karakteristiek als men versch en oudbakken wit van dezelfde broodsoort met een zelfde hoeveelheid water in een even groote flesch op dezelfde wijze schudt. Op deze wijze onderzocht, blijkt het bij 60–90° C. bewaarde wit zich evenals versch brood te gedragen.

¹⁾ Gelijk wij zien zullen bestaan er bij alle overeenstemming toch tusschen deze stoffen en brood belangrijke verschillen in de wijze waarop de modificaties in elkaar overgaan. ²⁾ En vochtverlies vermijdt.

³⁾ Wil de proef zeker lukken, dan moeten de stoppen zeer nauwkeurig sluiten; het is veel minder gemakkelijk dan men misschien denkt, aan dezen eisch te voldoen.

Vergelijkt men zulk brood met oudbakken brood, dat door een uur lang opwarmen tot 75° C. weer versch gemaakt is, dan ziet men dat het opgewarmde meer van echt versch verschilt dan het brood dat bij 75° C. bewaard is. Bovendien lukt het versch *houden* altijd, terwijl het weer versch *maken* door opwarmen soms wel, soms niet lukt, soms slechts half. 1)

Deze mislukkingen berusten op het feit dat het verschijnsel slechts ten deele omkeerbaar is. Men moet aannemen dat brood — zoodra het eenmaal in den oudbakken toestand gekomen is — secundaire veranderingen ondergaat welke door opwarmen niet meer verdwijnen. Zulke veranderingen treft men bij alle omkeerbare verschijnselen aan, waarin colloïde stoffen als eiwitten en zetmeel (de bestanddeelen van het brood) een rol spelen. Ik herinner aan het feit dat eiwit als het door alcohol uit zijn oplossing is neergeslagen met zijn oorspronkelijke eigenschappen weer oplost in water, als men het het slechts korten tijd met den alcohol in aanraking gelaten heeft; anders wordt het gaandeweg minder oplosbaar, om ten slotte in het geheel niet meer op te lossen. Laat men echter zulk een stof niet komen in het gebied van temperatuur of concentratie, waarin de secundaire veranderingen *kunnen* ontstaan, dan maakt men ook hun optreden onmogelijk. Wil men dus brood, dat den vorigen dag gebakken is, 's morgens versch afleveren — wat groote beteekenis hebben zal als een ¹¹¹⁾Bakkerswet aangenomen wordt — dan zal men verwachten mogen betere resultaten te krijgen, als men het versche brood bij 75° C. bewaart, dan wanneer men het eerst oudbakken laat worden en dan weer opwarmt. Op de technische beteekenis dezer vondst kom ik nog terug; alleen merk ik nu reeds op, dat het experimenteel gevonden feit dat brood door bewaren bij 60—90° versch *blijft*, met het experimenteele feit dat deze methode zekerder resultaten geeft dan het weer opwarmen, tezamen het principe eener nieuwe technische methode geeft, om wit van brood zóó te bewaren, dat het niet oudbakken wordt.

Is er een scherp overgangspunt tusschen den verschen en den oudbakken toestand of gaan beide bij temperatuursverandering geleidelijk in elkaar over?

Stoffen als zwavel²⁾ en tin hebben een scherp overgangspunt; werkt

1) De meening van von BIBRA dat deze mislukkingen op vochtverlies zouden berusten, kan ik slechts ten deele onderschrijven. Zeer zeker kunnen zij optreden tengevolge van vochtverlies; daaromtrent bestaat geen twijfel. Maar ik heb ze ook gehad bij brood dat onder zorgvuldig vermijden van vochtverlies oudbakken geworden en opgewarmd was.

2) Monokline en rhombische.

men onder dezelfde omstandigheden, dan gaat bij een bepaalde temperatuur de eene modificatie discontinu in de andere over (REICHER, ERNST COHEN). Daarentegen gaan in andere gevallen de beide toestanden continu in elkaar over (b.v. vloeibare en plastische zwavel).

Theoretisch hangt dit samen met het feit, of bij den overgang een nieuwe stof uitkristalliseert, vormende eene nieuwe phase in den zin der phasenleer; alleen als dit het geval is mag men een scherp overgangspunt verwachten. Nu is in dit verband de waarneming van Prof. VERSCHAFFELT interessant dat er in brood microscopisch niets van een dergelijk optreden eener nieuwe stof te zien is. Daarom is het niet waarschijnlijk dat er een scherp overgangspunt zal bestaan; doch alleen de proefneming kan dit uitmaken.

Daartoe heb ik versch wit van brood 36–48 uur onder vermindering van vochtverlies bij 85, 70, 60, 50, 40, 30, 17 en 0° C. bewaard en onderzocht, of het de consistentie van versch brood behouden had. Gelijk ik in het litteratuuroverzicht beschreven heb, is versch brood week en elastisch, oudbakken brood bros en kruimelig en harder. Dit bewaren geschiedde evenals bij alle later te beschrijven proeven door het brood in glazen buizen met nauw sluitende caoutchoucstoppen in waterthermostaten met toluolregulator te bewaren. Meer dan tien malen heb ik deze proef verricht en steeds dezelfde ondervermelde uitkomsten gekregen. Ter controle heb ik wit van brood, dat 48 uur lang bij gewone temperatuur bewaard was en geheel oudbakken was geworden, 24 uur lang tot dezelfde temperaturen opgewarmd. Het resultaat is onder vermeld.

<i>versch brood 36–48 uur bewaard</i>	<i>opgewarmd brood</i>
85°–92° versch	85°–92° versch
70° versch	70° versch
60° versch	60° nog vrijwel versch
50° nog vrijwel versch	50° duidelijk wat oudbakken
40° duidelijk wat oudbakken	40° half oudbakken
30° half oudbakken	30° oudbakken
17° oudbakken	17° zeer oudbakken
0° zeer oudbakken	0° zeer oudbakken.

Van een scherpe overgangstemperatuur is dus niets te bemerken; er is een temperatuurszone (50–20° C), waarin de overgang geleidelijk plaats vindt¹⁾. Tegelijkertijd demonstreert het tabelletje aardig dat het proces slechts onvolkomen omkeerbaar is.

¹⁾ Volgens de theorie der allotrope modificaties van Prof. SMITS die door hoe langer hoe meer feiten bevestigd wordt is het al of niet bestaan van

Blijkt het zóó versch gehouden brood ook bij nader onderzoek de eigenschappen van versch brood te bezitten?

De verschillen in consistentie, hoe karakteristiek ook, moeten door onderzoekingen met meer preciese analytische kenmerken gecontroleerd worden. Onder deze komt *het verschil in imbibitie-vermogen* tusschen versch en oudbakken allereerst in aanmerking. Het is mij niet gelukt met de door LEHMANN²⁾ gebruikte methode dit verschil aan te toonen; zijn beschrijving is trouwens zoo onvoldoende dat het niet mogelijk is zich in bijzonderheden voor te stellen, hoe de schrijver gewerkt heeft. De groote moeilijkheid is dat wit van brood dat eenige uren in water gelegen heeft de consistentie van een spons heeft; het gewicht van een dergelijk stuk hangt in hooge mate af van de hoeveelheid water die de poriën vult en deze is van zooveel kleinigheden afhankelijk dat het mij niet gelukt is dat gewicht voldoende gedefinieerd te maken. Bovendien vindt men zóó niet de hoeveelheid imbibitie-water (d. w. z. de hoeveelheid water die tusschen de molekulen der vaste stoffen is ingedrongen, daardoor de vaste stof heeft doen „opzwellen”), maar de som van het imbibitie-water en van het water dat de poriën van het sponsachtig gebouwde brood vult. Ik meen dat men beide scherp van elkaar onderscheiden moet en dat het de hoeveelheid moleculair geïmbibeerd water is, die karakteristiek voor het verschil tusschen versch en oudbakken brood is.

Daarom heb ik getracht een betere methode uit te werken. Het opgezwollen brood werd tusschen ongeglazuurde porseleinen plaatjes afgeperst en het watergehalte der afgeperste stof door drogen bepaald. Deze eenvoudige werkwijze had mij herhaaldelijk bij opzwellbare lichamen geschikte benaderingswaarden voor de hoeveelheid imbibitie-water geleverd. Maar door de klessige eigenschappen van het versche brood waren de storingen hier te groot. Na verschillende methoden geprobeerd te hebben, kwam ik ten slotte tot de volgende, die goed voldaan heeft. Tien gram wit van brood wordt in een mortier met water tot een dun papje fijn gewreven; het is wenschelijk dit wrijven tien tot vijftien minuten lang voort te zetten daar de volgende bewerking dan veel eenvoudiger wordt. Deze bestaat hierin dat het

een scherp overgang geen punt van *principieel* verschil. Zijn de α - en β -molekulen in alle verhoudingen mengbaar, dan treedt geen overgangspunt op; zijn zij slechts beperkt mengbaar, zoodat een nieuwe phase moet optreden, zoodra de overgang in voldoende mate geschiedt, dan is er een scherp overgangspunt bij een bepaalde temperatuur mogelijk.

1) Zie het Litteratuuroverzicht.

2) Arch. f. Hygiene 21, p. 239.

papje door een fijn zijden zeefje met veertig gaatjes per strekkenden c.M. gewreven wordt ¹⁾. Daartoe wordt het op het zeefdoekje gegoten, dit door vouwen en draaien gesloten en nu met den stamper van een mortier gedrukt en gewreven in een plat porseleinen schaalte met water tot alles door het zeefdoekje is gegaan. Af en toe wordt het doekje geopend en met wat water doorgespoeld. Dit werk vereischt eenige oefening, vooral daar men niet te veel water gebruiken mag (hoogstens 250 c.M³.); maar spoedig leert men de eenvoudige methode voldoende beheerschen. Het filtraat wordt in een maatcylinder van 250 c.M³. gegoten, met water bijgevuld tot \pm 280 c.M³. en omgeschud; toevoeging van wat toluol voorkomt rotting. Na 24 uur decanteeren wordt de hoogte van het bezinksel afgelezen. Dan wordt opnieuw omgeschud en weer na 24 uur afgelezen; het gemiddelde van beide waarnemingen is het volume van het bezinksel. Bij zorgvuldig werken klopt dit volume bevredigend bij duploproeven van hetzelfde brood. Het is nu een geschikte maat voor de hoeveelheid water welke het opgezwollen brood moleculair geïmbeerd heeft. Immers hoe sterker het brood opgezwollen is, des te grooter zal het volume van het decantaat zijn. Behalve van den imbibitie-graad hangt het volume ook nog van de viscositeit der vloeistof af, waarin het decanteeren plaats vindt. Maar controleproeven leerden mij dat deze factor bij vergelijkende proeven tusschen versch en oudbakken brood slechts van geringe beteekenis is. Het blijkt nu werkelijk dat het volume bij oudbakken brood veel kleiner is dan bij versch brood, dat dus *het imbibitie-vermogen van het brood bij het oudbakken worden belangrijk afneemt*.

Brood is een artikel van betrekkelijk sterk wisselende eigenschappen. Ik heb daarom voor deze en alle volgende proeven steeds brood van denzelfden bakker genomen; deze leverde slechts ééne kwaliteit waterbrood. Waar niets anders vermeld, is steeds met waterbrood gewerkt. Daarbij deed ik de ervaring op dat in een periode van achtereenvolgende dagen het brood vrijwel precies dezelfde getallen gaf ²⁾, maar dat de waarden in verschillende perioden wel eens wat uiteen kunnen loopen. Vermoedelijk hangt dit samen met veranderingen in de meelsoort (kleine bakkers slaan meestal niet zoo heel veel meel tegelijkertijd in) en misschien ook met verandering in de temperatuur der lucht wat op de gisting invloed kan hebben. Anderzijds wijst de goede

¹⁾ De geschikte zeefjes heb ik — na veel zoeken — bij de firma KELLEVIK te Amsterdam voorradig gevonden.

²⁾ Met de later te beschrijven methoden kwam ik tot dezelfde ervaring.

overeenstemming der getallen in een zelfde periode op een gelijkmatige fabricatiemethode.

Door echter de waarden voor versch en oudbakken te bepalen bij wit *uit hetzelfde stuk brood* worden de kleine verschillen in de brooden van verschillende perioden voor het resultaat zonder betekenis ¹⁾.

Brood dat 36–48 uur bij 70° bewaard was ²⁾ werd nu volgens deze methode vergeleken met versch en oudbakken en met oudbakken brood dat bij 70° opgewarmd was. Alle monsters wit eener proef stamden uit eenzelfde brood; bij alle bewerkingen was vochtverlies zorgvuldig vermeden.

Verkregen werden de onderstaande resultaten, uitgedrukt in cM³.

Versch ($\frac{3}{4}$ –1 uur oud)	$\left\{ \begin{array}{l} 52^s \\ 52^s \end{array} \right.$	50	$\left\{ \begin{array}{l} 47 \\ 45 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 46 \\ 45 \end{array} \right.$
oudbakken (36 uur oud)	33 ^s	38	$\left\{ \begin{array}{l} 34 \\ 32 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 34 \\ 33 \end{array} \right.$
36 uur op 70° C.	50	52	$\left\{ \begin{array}{l} 46 \\ 43 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 44 \\ 41 \end{array} \right.$
oudbakken (36 uur), dan 2 uur op 70° C. opgewarmd.	31 ^s	49 ^s	$\left\{ \begin{array}{l} 44 \\ 45 \end{array} \right.$	—

Het tabelletje toont dat bij 70° bewaard brood de eigenschappen van versch brood bezit, terwijl opgewarmd soms wel, soms niet daarmee overeenkomt.

Om te zien waar het overgangsgebied ligt, werd brood 54 uur op de onder vermelde temperatuur bewaard en daarna onderzocht.

Gevonden werd:

Versch 5l.	90°	50
	70°	50 ^s
	60°	51 ^s
	50°	49
	40°	43 ^s
	30°	40
	17°	34 ^s
	0°	30

¹⁾ In een hermetisch sluitende stopflesch oudbakken geworden; wit van versch brood werd van korst bevrijd en op deze wijze 24–60 uur bij kamertemperatuur bewaard.

²⁾ Contrôle-proeven hadden geleerd dat brood bij kamertemperatuur na 24 uur oudbakken geworden was, zoodat aangenomen wordt, dat in dienzelfden tijd de instelling van het evenwicht bij hoogere temperaturen had plaats gevonden.

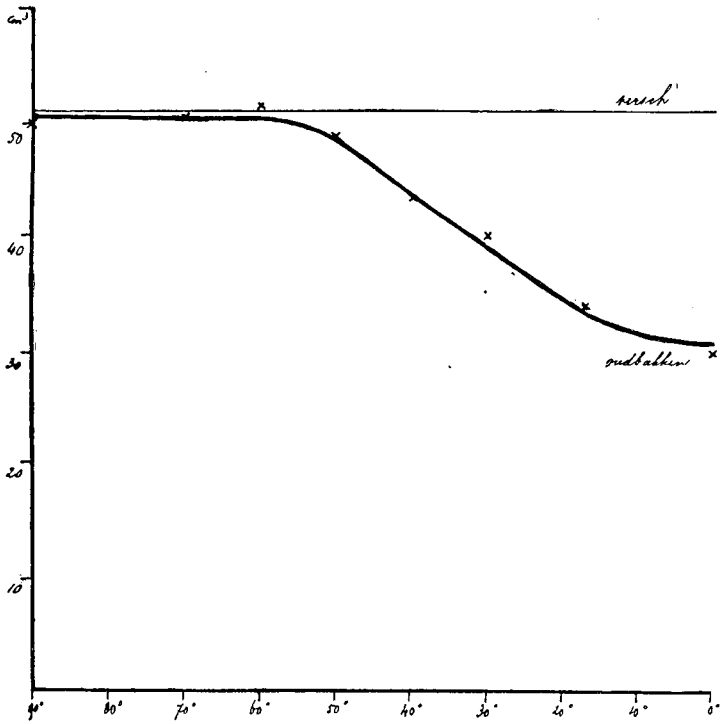


Fig. I.

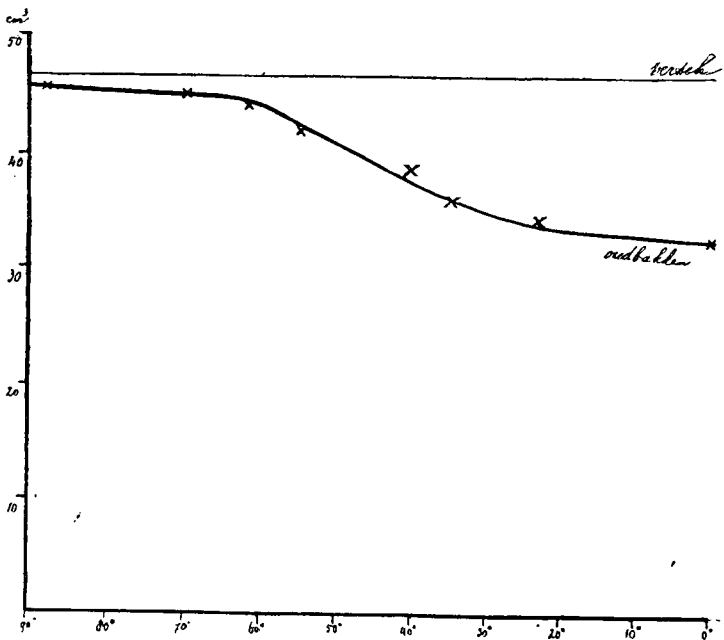


Fig. II.

en een ander brood, 36 uur bij de ondervermelde temperatuur bewaard, leverde :

Versch 46 ^s .	88°	45 ^s
	70°	45
	62°	44
	55°	42
	40°	38 ^s
	35°	36
	23°	34
	0°	32 ^s

De nevenstaande figuren toonen het beloop dezer cijfers in figuur gebracht. Van een discontinu overgangspunt is niets te zien. De vorm der lijn herinnert sterk aan die der evenwichtslijnen van homogene evenwichten.

Het blijkt dus dat het oudbakken worden van het wit inderdaad berust op de verplaatsing van een chemisch evenwicht met de temperatuur. Alle versch brood is dus bij kamertemperatuur in een niet-stabielen toestand en *alleen de langzaamheid dier verandering maakt het ons mogelijk het dagelijksch brood versch te nuttigen.*

Opmerkelijk is dat het verschil tusschen versch en oudbakken brood na 4 à 5 dagen staan onder water onverminderd blijft bestaan. Bij een brood b.v. dat versch een volume van 51, oudbakken van 34^s had, werden de cylinders met decantaat 4 dagen bewaard onder toevoeging van wat toluol om rotting tegen te gaan, toen opnieuw omgeschud en na 24 uur afgelezen. Gevonden werd 50 en 34. Deze proeven bewijzen dat bij maximale imbibitie met water het verschil tusschen versch en oudbakken brood niet verdwijnt.

HET SLAP WORDEN DER KORST BERUST OP WATEROPNAME.

Bij de studie der literatuur kwam ik tot het vermoeden, dat de waterverplaatsing van wit naar korst, welke LINDET waargenomen heeft bij het oudbakken worden, haar oorzaak zou vinden in het feit, dat de waterdampspanning der korst veel lager is dan die van het wit. De korst immers is bij 150° of zelfs hooger uitgedroogd; het wit heeft hetzelfde watergehalte behouden als het deeg. Prof. WIJSMAN drong er op aan, dat ik dit vermoeden nader bewijzen zou door die dampspanningen experimenteel te bepalen. Dit heb ik gedaan met de door Prof. VAN BEMMELLEN ingevoerde methode ¹⁾ en gevonden dat het

¹⁾ Zij bestaat daarin dat men gewogen hoeveelheden der stof boven zwavelzuurwatermengsels van verschillende doch weinig uiteenliggende

wit (als een brood in een hermetisch sluitende stopflesch oubakken wordt) niet of nauwelijks van waterdampspanning verandert en vrijwel dezelfde dampspanning als zuiver water heeft. De korst daarentegen heeft $\frac{3}{4}$ uur nadat het brood den oven verlaten heeft een dampspanning van $16 \frac{0}{10}$, nadat het brood 60 uren in een hermetisch gesloten stopflesch bewaard is, $92 \frac{5}{10}$ van de maximumspanning. Bij het oubakken worden heeft zich dus water van plaatsen met hooge naar plaatsen met lage waterdampspanning verplaatst, gelijk door het principe van WATT geëischt wordt. Nu is het een algemeene ervaring bij opzwellbare lichamen dat stoffen, die bij een waterdampspanning van $\pm 92 \frac{5}{10}$ week en buigzaam zijn, bij $\pm 16 \frac{0}{10}$ hard en bros van consistentie zijn. Het is dus de wateropname door de korst uit het wit (en ook uit de omgeving) welke de korst slap doet worden bij het oubakken worden; en deze waterverplaatsing is het gevolg van de geringere waterdampspanning die de korst van het versche brood door sterker uitdrogen bij het bakken verkregen heeft.

Indien deze opvatting juist is, moet korst, die van het versche brood afgeschrapt is, bij bewaren in een hermetisch sluitende stopflesch hard en bros van consistentie blijven. Dit is inderdaad nog na maanden lang bewaren het geval ¹⁾, gelijk ik herhaaldelijk waargenomen heb.

BEWAART MEN BROOD BIJ VOLDOEND LAGE TEMPERATUUR BEVROREN,
DAN BLIJFT HET VERSCH.

Verscheidende voedingsmiddelen blijven veel langer dan anders voor het gebruik geschikt, als men ze in koelkamers bewaart. Bekend is b.v. dat men op deze wijze vleesch uit Argentinië in Europa kan importeeren, zonder dat het bederft.

Voorloopige proeven leerden mij nu, dat dit procédé voor het versch houden van brood te kort schiet. Wel wordt beschimmelen of zuur

dampspanning brengt en nagaat boven welke zij water verliest resp. opneemt. Op grond der ervaring, dat bij zoo kleine verschillen de dampspanning gorekend mag worden rechtlijnig van het watergehalte af te hangen kan men dan intrapoleeren. Zoo vond ik voor de korst van het versche brood boven zuur met een dampsp. v. $12.2 \frac{0}{10}$ verlies $0.5 \frac{0}{10}$ v. zijn gewicht in 24 uur.

" 20.8 $\frac{0}{10}$ neemt op $0.6 \frac{0}{10}$ " " " 24 "

Dampspanning is dus ongeveer $16 \frac{0}{10}$.

De waterdampspanning der gebruikte zwavelzuren bepaalt men uit een tabel van REGNAULT, die aangeeft hoe zij van de samenstelling van het mengsel afhangt (Landolt-Börnstein's Tab. IIIe dr. p. 166).

Bij de dampspanningsbepalingen van het wit duurden de proeven slechts 12 uur, daar het anders tijdens de proef oubakken zou geworden zijn.

¹⁾ Opmerkelijk is dat de korst daarbij toch eenigszins van geur verandert, ietwat „oubakken" gaat ruiken.

worden vermeden, maar het brood wordt bij dit bewaren toch oudbakken. Wat kan de oorzaak daarvan zijn?

Allereerst werd gedacht aan de mogelijkheid dat bevroren van het brood het oudbakken worden bevorderen zou. Waar amyloextrine door bevroren der waterige oplossingen uitkristalliseert, en waar volgens de theorie van BOUTROUX het oudbakken worden op het uitkristalliseeren dezer stof berusten zou, scheen een dergelijke hypothese niet onwaarschijnlijk. Ik liet daarom brood bevroren en hield het een uur lang op verschillende temperaturen tusschen het smeltpunt van ijs en de temperatuur van vloeibare lucht. Na ontdooiing had het de consistentie van versch brood behouden en bleek ook volgens het criterium van het imbibitie-vermogen versch te zijn gebleven. Het bevroren op zichzelf kon dus niet de oorzaak van het oudbakken worden zijn.

Daarna heb ik gedacht aan de mogelijkheid dat de temperatuur in de koelkamers niet laag genoeg geweest was. Het zou kunnen wezen, dat zwakke afkoeling de omzettings-snelheid van versch in oudbakken vergroot, terwijl sterke afkoeling haar vermindert en tenslotte praktisch opheft. Om dit te controleeren werden wit van brood en stukken wit met korst 48 uur lang in toegesmolten glazen buizen buizen in vloeibare lucht bewaard en daarna onderzocht. Voorzorgen zijn noodig om te maken dat de buizen gedurende al dien tijd onder den vloeistofspiegel der vloeibare lucht blijven. Na 48 uur was het wit typisch versch gebleven wat de consistentie betreft, terwijl de korst knappend was gebleven. Ook wat zijn imbibitie-vermogen betreft, was het wit versch.

Het volume van het decantaat bedroeg in cM³:

versch	id. 1 uur in vloeib. lucht	oudbakken (48 uur)	48 uur bij de temper. van vloeibare lucht bewaard
47	50	37	48
en bij een tweede proef:			
49	50	37	47

TWEE TECHNISCHE PROCÉDÉ'S OM BROOD ZÓÓ TE BEWAREN DAT
HET NIET OUDBAKKEN WORDT.

Terwijl bij geoorloofde nachtarbeid der bakkers een procédé om brood versch te houden slechts beperkte technische waarde zou hebben, wordt een dergelijke werkwijze van groote sociale en technische beteekenis, zoodra sprake is van de invoering eener Bakkerswet in den geest van het Ontwerp-TALMA. De bovenstaande onderzoekingen

vormen nu het principe van twee dergelijke procédés. Gelijk wij gezien hebben, is er meer te verwachten van een procédé dat het brood versch houdt, dan van een dat het eerst oudbakken laat worden en dan weer versch maakt.

Allereerst kan men het brood onder vermindering van vochtverlies bij 50–100° C. bewaren. Het wit blijft dan versch, de korst wordt slap door opname van vocht uit het wit. Brengt men dit brood dan korten tijd in den bakkersoven, dan wordt de korst door uitdrogen weer knappend en het brood vertoont een groote overeenkomst met echt versch brood. Om deze proeven op eenigszins grooteren schaal te kunnen uitvoeren, hebben wij een droogstoof met watermantel, thermoregulator en hermetisch sluitende deur laten construeeren, waarin negen brooden tegelijkertijd versch konden gehouden worden. Deze proeven — in samenwerking met den heer FRED. C. STÄHLE, bakker, verricht — leverden vrij bevredigende resultaten. Het brood leek werkelijk veel op versch brood. Doch hadden wij last van het feit dat de korst toch eenigszins anders wordt, doordat zij nat geweest is, en van het feit dat het wit eenigszins van smaak verandert. Dit laatste berust vermoedelijk in hoofdzaak op de werking van zuurvormende bacteriën (melkzuurbacillen?). In hoeverre deze complicatie door een sterilisatie-proces of anderszins onschadelijk gemaakt kan worden, moeten onze verdere proeven leeren.

In de tweede plaats kan men het brood bevroren bewaren, mits men de voorzorg neemt lagere temperaturen te gebruiken dan anders voor voedingsmiddelen noodig zijn. Op deze wijze blijft de korst knappend en het wit versch, terwijl alle bacteriënwerking buitengesloten is. Zoo wordt een produkt verkregen dat slechts weinig in aroma en smaak van het natuurlijke verschilt.

Hopen wij dat de nadere technische uitwerking dezer procédés zal leiden tot een werkwijze die de invoering eener geschikte Bakkerswet kan vergemakkelijken. Daar het uitwerken van een procédé voor de techniek zeer ver buiten den aard mijner dagelijksche bezigheden valt, zou ik hierin de medewerking van een op dit gebied geroutineerden vakman gaarne aanvaarden.

HET OUDBAKKEN WORDEN BERUST NIET OP VERANDERINGEN IN HET
EIWIT VAN HET BROOD.

Brood bestaat uit twee bestanddeelen: zetmeelkorrels en eiwit. De zetmeelkorrels van het brood ontstaan uit die van het deeg door een soort verstijfseling, het eiwit ontstaat door coagulatie tengevolge

der hooge temperatuur ($\pm 100^\circ$ C binnen in het brood) uit het aleuron van het deeg. Microscopisch ziet men beide bestanddeelen onvermengd naast elkaar liggen; het eiwit verbindt als een soort cement de zetmeelkorrels. ¹⁾

Hebben nu de veranderingen waardoor het wit oudbakken wordt in het eiwit of in het zetmeel plaats? Allereerst heb ik het eiwit onderzocht.

10 gr. versch en 10 gr. oudbakken brood (uit éénzelfde brood genomen) werden driemaal uitgetrokken met 50 cM³. water, telkens tien minuten lang met deze waterhoeveelheid intensief geschud. Daarna werden deze extracten met het brood op 250 cM³. gebracht en gefiltreerd. Zorg werd gedragen dat beide monsters in elk opzicht op dezelfde wijze behandeld werden, zoodat de proeven vergelijkbaar waren. Dit filtraat bevatte blijkens de kookproef geen eiwit. Een verandering in de oplosbaarheid van het broodeiwit bij het oudbakken worden kon dus niet aangetoond worden.

Om na te gaan of het eiwit in versch en in oudbakken brood even sterk door eiwitoplossende fermenten wordt aangegrepen, werden stukken versch en oudbakken brood uit eenzelfde brood (één resp. 48 uur na het verlaten van den oven) met neutrale papayotine-oplossingen en met pepsine-zoutzuur verteerd en na verschillende tijden microscopisch onderzocht, na kleuring met anilinekleurstoffen. Een eenigszins opvallend verschil in de snelheid, waarmee het eiwit door de vertering verdween, kon niet aangetoond worden.

Tenslotte heb ik het amyllum opgelost door 10 gr. wit van brood 48 uur lang met 80 cM³. gemengd speeksel van een gezond mensch bij 27° C te digereeren, terwijl drie maal in de 24 uur omgeschud werd om de inwerkende oppervlakken te vernieuwen; het brood kleurde zich na dien tijd niet meer blauw of rood met jodium. Het onopgeloste deel werd door een zijden zeefje met 40 gaatjes per strekkenden cM. gewreven en het volume van het decantaat na 24 uur afgelezen, dan werd omgeschud en weer na 24 afgelezen; het gemiddelde gaf het gezochte volume.

versch brood (4 uur oud)

oudbakken brood (48 uur oud,
zonder vochtverlies bewaard).

32

34

en bij een tweede proef:

31⁵

32

¹⁾ Prof. VERSCHAFFELT, Chem. Weekbl. 1912, 632—633.

Het imbibitie-vermogen van het broodeiwit verandert dus al evenmin bij het oudbakken worden.

Het is nu niet waarschijnlijk dat er zich in het eiwit een verandering zou afspelen, terwijl oplosbaarheid, verteerbaarheid of imbibitie-vermogen daardoor niet veranderen. En de meest voor de hand liggende conclusie uit deze proeven is dan ook dat *het eiwit van het brood bij het oudbakken worden niet verandert*. Dit resultaat is nu in fraaie overeenstemming met de uitkomsten van het microscopisch onderzoek door Prof. VERSCHAFFELT, die — ook onder aanwending van kleurstoffen — geen veranderingen in het eiwit heeft kunnen vinden.

HET ZETMEEL WORDT BIJ HET OUDBAKKEN WORDEN VOOR EEN
KLEINER GEDEELTE OPLOSBAAR.

LINDET beweert dat het gehalte aan oplosbare dextrinen (amylosen) bij het oudbakken worden belangrijk achteruitgaat. Eén uur na het oudbakken worden onderzocht, vond hij 6.0 %, na 2 dagen 1.2 %. Een zoo groote verandering heb ik bij Amsterdamsch brood nooit kunnen waarnemen.

Van waterbrood op eenige achtereenvolgende dagen in denzelfden winkel gekocht, werd dit gehalte in versch en in oudbakken monsters bepaald.

Het is noodig bij het uittrekken de monsters die men vergelijken wil op volmaakt dezelfde wijze te behandelen. Het gehalte aan oplosbare dextrinen is klaarblijkelijk niet een zoo goed gedefinieerde grootheid als b. v. het chloorgehalte van het brood; het is van de wijze waarop het bepaald wordt in vrij sterke mate afhankelijk. Met zulk eene methode kan men toch zeer goede *vergelijkende* bepalingen verrichten, mits men slechts zorg draagt dat elke bewerking die met het eerste monster verricht is, precies even lang, op dezelfde wijze en met evenveel water bij de volgende monsters uitgevoerd wordt, dat het schudden altijd even intensief geschiedt. Dit correct uit te voeren is in de praktijk niet zoo gemakkelijk en maakt dergelijke bepalingen minder eenvoudig dan ze misschien lijken. Gevonden werd nu met inachtneming dezer voorzorgen voor de hoeveelheid in water oplosbare amylose:

	oud	versch	oud	versch
	2.95 %	4.25 %	2.7 %	3.7 %
{ brood 48 uur oud				2.55 "
{ hetzelfde, daarna 2 uur op 70° geweest				3.5 "
{ brood 5 × 24 uur oud				1.7 "
{ hetzelfde, daarna 2 uur op 70° geweest				2.7 "

Bij melkbrood werden analoge uitkomsten verkregen.

De bepaling geschiedde door 10 gr. brood driemaal met 50 cM³. water uit te trekken (telkens 10 min. lang) onder wrijven met een roerstaaf. Daarna werden deze extracten vereenigd en met het brood op 250 cM³. gebracht; dit mengsel werd 5 min. lang intensief geschud. Daarna werd de vloeistof afgefiltreerd. Het is noodig dit filtraat zoo lang door een filter te gieten tot het glashelder doorloopt. Van dit heldere filtraat werden 100 cM³. tot op ± 5 cM³. ingedampt op het waterbad, met 100 cM³. alcohol van 96 % geprecipiteerd; na 12 uur laten staan werd het precipitaat dat uit oplosbare amylose en dextrinen bestaat op een gewogen en bij 105° gedroogd filter opgevangen en na drogen bij 105° C. gewogen. Deze analysengang is bij alle proeven gevolgd, tenzij anders opgegeven is.

De oplosbare amylose die bij het oudbakken worden verdwijnt, bestaat voor het grootste deel uit een stof die zich met jodium blauw kleurt, voor een klein gedeelte uit dextrine die zich met jodium rood kleurt. Mengt men 10 gr. van het extract uit versch brood met 3 gr. $\frac{1}{1000}$ N-jodium, dan krijgt men een vloeistof die, ongeveer dezelfde kleur heeft als een 1.0 à 1.2-procentige oplossing van amyllum solubile bij 10 cM³. waarvan men 3 cM³. $\frac{1}{1000}$ N-jodium gevoegd heeft (vergelijking in een Dubosq-colorimeter in een laag van 15 mM. dikte). Alleen is het broodextract altijd iets minder blauw, iets meer violet. Het extract uit oudbakken brood kleurt zich niet of slechts zwak blauw met jodium, bestaat dus wel vnl. uit dextrinen. Bovendien bevatten beiden extracten suiker (hexosen en bihexosen).

Alle verdere proeven werden wederom verricht met het op blz. 1028 genoemde waterbrood. Hierbij werd gevonden voor monsters wit uit een zelfde brood:

versch ($1\frac{3}{4}$ uur na het verlaten van de oven).	4.75 en 4.8	%
oudbakken (26 uur lang bij kamertemp. bewaard)	3.1	„ 3.00 „
bij 70° bewaard (26 uur lang).	5.05	„ 4.9 „
bij 70° opgewarmd (5 uur lang; het brood was toen 20 uur oud)	3.55	„ 3.6 „

Het goed kloppen der duplo's bewijst dat de methode bij voldoende inachtneming der boven gemelde voorzorgen goede resultaten geeft.

Het blijkt dat er een duidelijke teruggang in de hoeyeelheid door water uittrekbare amylose bij het oudbakken worden beslaat, dat *het zetmeel van het brood bij het oudbakken worden minder oplosbaar wordt*. Berust dit op het feit dat een gedeelte der oplosbare amylose in een onoplosbaren vorm overgaat of op het feit dat de zetmeel-

korrel minder oplosbaar wordt? Ik waag het niet goed daarover een meening uit te spreken. Proeven daarover zijn in bewerking. Tot zoolang laat ik deze vraag in suspensio.

Het is wellicht goed in dit verband te herinneren dat Prof. VERSCHAFFELT bij microscopisch onderzoek in het brood geen amylosen of dextrinen die zich met jodium kleuren buiten de zetmeelkorrels heeft kunnen vinden, zoodat wij moeten aannemen dat de door water uitgetrokken stof *in* de zetmeelkorrels zat.

Ook op deze wijze onderzocht, blijkt het bij 70° C. bewaarde brood de eigenschappen van versch te hebben behouden, terwijl het weer opgewarmde brood slechts gedeeltelijk versch is geworden.

Om te onderzoeken bij welke temperaturen het brood versch blijft, bij welke niet, heb ik van brood, dat een uur geleden gebakken was, porties van 10 gr. onder buitensluiten van vochtverlies 36 uur lang ¹⁾ bij verschillende temperaturen bewaard en daarna uitgetrokken, door ze 90 min. lang in dezelfde schudmachine met 250 cm³. water in zooveel mogelijk even groote flesschen te schudden. De vloeistof werd dan zoo snel mogelijk aefiltreerd. Het is wenschelijk dit filtraat zóó vaak te filtreeren, tot het geheel helder doorloopt. In het filtraat werd de hoeveelheid amylose bepaald als het verschil van het totale gehalte der vloeistof aan koolhydraten (bepaald volgens SACHSSE door de vloeistof na toevoeging van zooveel zoutzuur dat ze 3 0/0 HCl bevat 3 uur lang met een opstijgbuis te koken en de glucose volgens SCHOORL jodometrisch te bepalen) en van het gehalte aan hexosen en bihexosen (bepaald volgens CLERGET door de 3 0/0 HCl bevattende vloeistof 15 min. lang in een bad van 70° te verwarmen en daarna het gehalte aan glucose volgens SCHOORL te bepalen). Op deze wijze werd tevens gevonden dat het gehalte aan mono- en bihexosen (glucose, maltose, rietsuiker) van het brood bij het oudbakken worden en het bewaren op 70° C. niet verandert. ²⁾ De hoeveelheid in water oplosbare amylose (met inbegrip van de dextrinen) vertoonde denzelfden teruggang als met de vorige methode gevonden was.

Gevonden werd :

1) Contrôleproeven leerden dat het amylose-gehalte na 24 uren bewaren op kamertemp. de waarde als van oudbakken brood bereikt had. Daar evenwichten zich des te sneller instellen naarmate de temper. hooger is, mag aangenomen worden dat na 36 uur bij alle temp. evenwicht bereikt was.

2) Het filtraat van het uit alcohol neergeslagen dextrine bevat meer koolhydraten bij versch dan bij oudbakken brood. Daar dextrinen in 50-procentigen alcohol nog merkbaar oplosbaar zijn, is dit veel minder bewijzend dan de uitkomst der methode Clerget.

versch (1 uur oud) 2.64 ‰	70°	2.75 ‰
	60°	2.37 "
	50°	2.28 "
	40°	2.07 "
	30°	1.89 "
	17°	1.89 "
	0°	1.91 "

Bij een andere proef werd 10 gr. brood 30 min. lang met 250 cM³. water in dezelfde schudmachine geschud; het brood was 45 uur lang bij onderstaande temperaturen bewaard.

versch (1 uur oud) 2.21 } 2.23 ‰	90°	2.68 ‰
2.25 }	70°	2.32 "
	60°	—
	50°	2.13 "
	40°	2.00 "
	30°	1.95 "
	17°	1.91 "
	0°	1.87 "

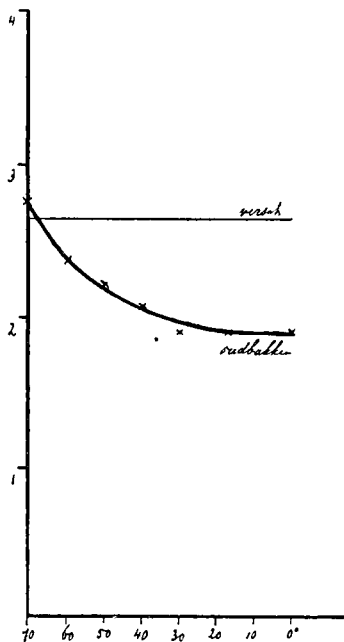


Fig. III.

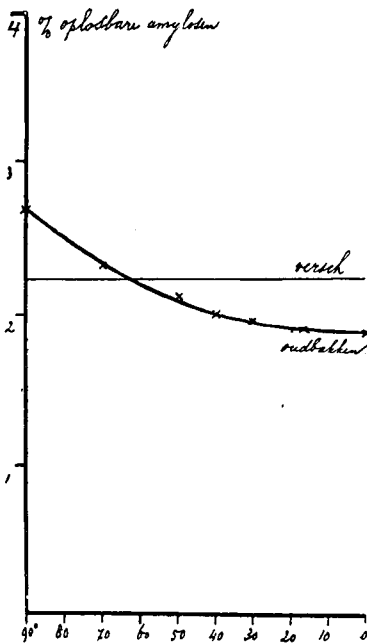


Fig. IV.

Bovenstaande figuren geven de grafische voorstelling dezer proefresultaten.

Het blijkt uit deze proeven dat brood van 65° hetzelfde gehalte heeft als versch brood. Brood van 70° schijnt een eenigszins hooger gehalte te bezitten (in goede overeenstemming met het op pag. 1037 vermelde, met behulp der alcohol-precipatie-methode verkregen resultaat). Brood van 90° heeft stellig een hooger gehalte dan versch brood. Beneden 65° neemt het gehalte *geleidelijk* met de temperatuur af; *van een scherp overgangspunt is niets te bemerken*. De vorm der lijnen herinnert sterk aan de oplosbaarheidslijnen van vaste stoffen in water.

Ook op deze wijze onderzocht bleek dat het bij de temperatuur van vloeibare lucht 48 uur lang in toegesmolten buizen bewaarde brood versch was gebleven en dat het bevroren op zichzelf het brood niet oudbakken maakte. Gevonden werd:

versch	id. 1 uur in	oudbakken	48 uur lang in vloeib.
	vloeib. lucht	(48 uur)	lucht bewaard
4.3 %	4.4 %	3.2 %	4.4 %
en bij een duplo-proef van hetzelfde brood:			
4.2 %	—	3.05 %	4.25 %

Ook het in water onoplosbare deel der zetmeelkorrels ondergaat veranderingen waardoor het minder oplosbaar, minder aantastbaar door reagentia wordt. Als men brood met pepsine-zoutzuur verteert, lost niet enkel het eiwit maar ook een deel van het zetmeel op; en wel is dit gedeelte in het versche brood grooter dan in het oudbakken. Om dit te controleren, heb ik 10 gr. wit van brood met 80 gr. pepsine-zoutzuur in een broedstoofje bij 50°—55° C gedigereerd (onder toevoeging van toluol om bacteriënwerking te voorkomen); als pepsine-zoutzuur gebruikte ik een oplossing van 2 gr. pepsinum Pharm. Neerl. IV in 100 cM³. 0.5-proc. HCl. (1.5 cc. 35-proc. zoutzuur aangevuld tot 100 cM³).

Nadat het pepsine-zoutzuur 48 uur lang ingewerkt had, en drie maal per 24 uur omgeschud was om de inwerkende oppervlakken te vernieuwen, werd het digest door een zijden zeefje gewreven dat 40 gaatjes per strekkenden cM. heeft, op dezelfde wijze als bij de bepaling van het imbitie-vermogen van het geheele brood beschreven is.

Na 24 uur decanteeren in een cylinder van 250 cM³. werd de bovenstaande vloeistof afgeheveld en het amyllum door decanteeren gewasschen. Om het amyllum kwantitatief te bepalen wordt het aan een stijgbuis drie uur lang gekookt in een vloeistof die 3 % HCl bevat en de gevormde glucose volgens SCHOORL jodometrisch getitreerd.

Het heeft mij veel moeite gekost op deze wijze goed kloppende amylobepalingen te krijgen en de resultaten lijken mij dan ook nog niet definitief. Vermoedelijk ontstaan de storingen door de peptonen en dextrinen, die door de vertering van eiwit en zetmeel ontstaan, misschien ook door het feit dat alle *oplosbaar* geworden zetmeel nog niet *opgelost* behoeft te zijn, en tenslotte door de suiker waarmee het pepsinum Pharm. Neerl. IV dikwerf aangemengd is. Bij het uitwasschen worden de storende stoffen slechts zeer moeilijk verwijderd. Na veel moeite heb ik tenslotte een bruikbare proefreeks gekregen. Deze bevestigt nu werkelijk het feit dat het zetmeel van het verse brood voor een grooter deel in pepsine-zoutzuur oplost dan het zetmeel van het oudbakken brood, en voert tot het resultaat dat het bij 70° C. (36 uur lang) bewaarde brood ook in dit opzicht de eigenschappen van versch brood bezit. Ik vond dat het gewicht van het uit 10 gr. brood geïsoleerde amyllum bij versch brood en bij op 70° bewaard brood even groot en aanmerkelijk kleiner was dan bij oudbakken brood.

Een interessante vraag rijst nu. Geschiedt dit oplossen van amyllum doordat de korrels aan hun oppervlak door de verterende vochten afgeknaagd worden, zoodat de amyllumkorrels daarbij kleiner worden? Of blijven de korrels evengroot, maar lost er iets uit op, dat er diffuus in verbreid was of binnen in zat? Om dit uit te maken heb ik het volume van het gedecanteerde amyllum afgelezen alvorens het uitgewasschen en versuikerd werd. Is de eerste hypothese juist, dan moet men verwachten dat het volume van het amyllum uit versch brood aanmerkelijk kleiner zal zijn dan het volume van het amyllum uit oudbakken brood. De proef leerde dat dit volume bij het oudbakken worden *niet* verandert en bij het verse, het oudbakken en het bij 70° bewaarde brood dezelfde waarde bezit, gemiddeld 33 cm³. Vermoedelijk is dus het bestanddeel dat door het pepsine-zoutzuur uitgetrokken wordt, meer of minder diffuus in de zetmeelkorrels verspreid.

HET ZETMEEL KRIJGT BIJ HET OUDBAKKEN WORDEN EEN KLEINER
IMBITITIE-VERMOGEN VOOR WATER.

Bij de uitvoering dezer proeven vond ik door een toeval (instelling van het stoofje op een verkeerde temperatuur) een merkwaardig feit. Terwijl wanneer men bij 50–55° C. verteert het volume van het met pepsine-zoutzuur uit 10 gr. brood geïsoleerde amyllum bij versch en bij oudbakken brood dezelfde waarde bezit (omstr. 33 cm³), blijkt dit volume verschillend uit te vallen als men bij lagere temperatuur

verteert. Bij 27—30° C. ¹⁾ vond ik voor het gemiddeld volume van versch brood 33 cm³, van oudbakken brood 23 cm³. De proef werd vele malen herhaald en gaf telkens ditzelfde verschil. Ook als het amyllum dagen lang onder water staat, verdwijnt dit verschil in volume niet.

Hoe moet men dit feit verklaren? De meest voor de hand liggende hypothese is deze, dat het volume verschillend is maar dat het amyllum uit oudbakken brood het volume van het amyllum uit versch brood aanneemt door verhitten onder water tot 50 à 55° C. Dit bleek de juiste verklaring te zijn. Het uit 10 gr. oudbakken brood geïsoleerde amyllum werd in de vloeistof waarin het gedecanteerd was één uur lang tot 50 à 55° C. opgewarmd; na 24 uur decanteeren bleek het hetzelfde volume als amyllum uit versch brood te hebben aangenomen. Nu is het opmerkelijk dat ook het imbibitie-vermogen van het niet verteerde brood door opwarmen onder water tot 50 à 60° C. grooter wordt en wel een even groot als bij versch brood; bij de op pag. 1031 beschreven proef waar het door een zeeffe gewreven brood versch een volume van 50, oudbakken van 34 had, werd dit laatste in de vloeistof waarin het bezonken was 24 uur lang bij 55° C. opgewarmd. Na afkoelen en 24 uur decanteeren was het volume 51.

De vraag rijst nu of dit parallelisme tusschen het imbibitie-vermogen van het niet verteerde brood en van één zijner twee bestanddeelen, het amyllum, ook nog verder doorgaat.

Daartoe heb ik allereerst onderzocht hoe het bij 70° C. versch gehouden en het bij 70° C. opgewarmde brood zich gedragen. Het bleek dat het bij 70° C. bewaarde hetzelfde volume als versch brood bezit, en dat het opgewarmde nu eens wel dan weer niet de waarde van versch aanneemt. Dus juist wat voor het imbibitie-vermogen van het niet verteerde brood gevonden werd. Hieronder volgen de getallen (inwerking bij 27—30° C. 48 uur lang):

versch brood (1/2—1 uur oud).	{ 34 ⁵ 31 ⁵	{ 33 ⁵ 33 ⁵	31	31
oudbakken (24 uur oud).	22 ⁵	23 ⁵	23	20
bij 70° C. versch gehouden (24 uur lang)			29 ⁵	—
oudbakken, 2 uur lang bij 70° C. opgewarmd			30	21

In de tweede plaats heb ik nagegaan hoe het volume van het amyllum van de temperatuur afhangt, waarbij het brood bewaard is.

¹⁾ Waterbad met toluolregulator.

Het brood was 48 uur lang bij die temperatuur bewaard en 36 uur lang bij 27–30° C. met pepsine-zoutzuur verteerd:

versch 33 ⁵	90°	34 ⁵
	70°	34
	60°	34
	50°	30 ⁵
	40°	26
	30°	25 ⁵
	17°	24
	0°	24

Onderstaande figuur geeft, deze getallen in grafische voorstelling weer; de lijn vertoont een treffende overeenstemming met de op pag. 1030 afgebeelde lijnen voor het imbititie-vermogen van het totale brood.

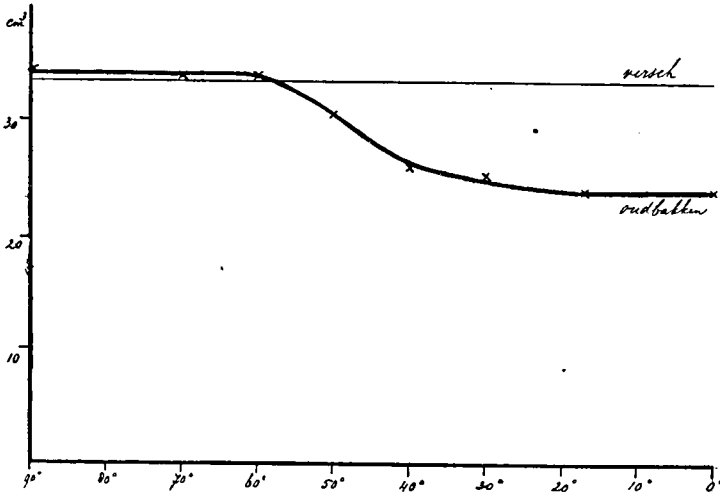


Fig. V.

In de derde plaats heb ik onderzocht hoe het brood zich gedraagt, dat 48 uur lang in een toegesmolten buis in vloeibare lucht bewaard is. Gevonden werden de volgende getallen:

versch	id. één uur	oudbakken	48 uur bij de temp. van
	in vloeib. lucht	(48 uur)	vloeib. lucht bewaard
30 ⁵	28	21	30

en bij een tweede proef:

31	—	22	30 ⁵
----	---	----	-----------------

Door de welwillendheid van Prof. PEKELHARING was ik in staat deze resultaten te controleren met bijzonder zuiver door hem bereid

pepsine. Het pepsine uit den handel bevat veel eiwit en levert bij de vertering een vloeistof die stoffen bevat welke het decanteeren vertragen. Het was dus interessant de proeven nog eens over te doen met een enzym dat al in sporen aan het zoutzuur toegevoegd daaraan een groot verterend vermogen verleent en dat het eiwit uit het brood zóó intensief afbreekt dat er weinig stoffen overblijven die de digestievloeistof viskeus maken.

Ik gebruikte een oplossing van $7\frac{1}{2}$ mgr. pepsine in 100 cm^3 . 0.5 % HCl per 10 gr. brood. Na 24 uur verteren bij $27-30^\circ\text{ C}$. was het eiwit van het brood prachtig verteerd; ik kreeg den indruk dat dit zuivere ferment in een 0.0075 % opl. veel sterker werkt dan het pepsine uit den handel in een 2-proc. opl.! Gevonden werden de volgende getallen. De volumina zijn de gemiddelden van drie aflezingen, elk na 24 uur decanteeren. Het brood was 36 uur op onderstaande temperaturen bewaard:

versch brood.

1 uur oud 28	90°	28
$9\frac{1}{2}$ uur oud 25	70°	27 ⁵
$17\frac{1}{2}$ uur oud $24\frac{1}{2}$	60°	27
36 uur oud 25	50°	28
	40°	26
	30°	25 ⁵
	17°	25
	0°	24

Met het zeer zuivere pepsine worden dus principieel dezelfde resultaten gevonden als met het gewone der IV^e Nederl. Pharmacopee. En daarbij blijkt het interessante feit dat het verschil tusschen versch en oudbakken brood thans veel kleiner gevonden wordt dan met onzuiver pepsine. Dit wijst er op dat het volume van het door pepsine-zoutzuur uit brood geïsoleerde amyllum wellicht niet enkel afhangt van het volume der amyllumkorrels, maar ook van de viscositeit der vloeistof waarin zij decanteeren. Om dit nader te bewijzen voegde ik bij een der proeven decoctum carrageen en liet opnieuw decanteeren; het volume werd na 24 uur decanteeren aanmerkelijk grooter gevonden dan vóór deze toevoeging. Het blijkt tevens dat de grootte van het gevonden verschil tusschen versch en oudbakken sterk van de methode afhangt welke men gebruikt om het amyllum uit het brood te isoleren.¹⁾

¹⁾ De invloed van het gebruikte pepsine bleek ook bij de laatste proefnemingen; het pepsine Ph. Neerl. IV, waarmee de boven beschreven proeven

Het is zeker interessant — en het feit werpt een „Streiflicht” op de ingewikkeldheid van zulke biochemische systemen — dat men met een zuiverder ferment minder duidelijke resultaten krijgt! Maar in elk geval blijkt er tusschen het met pepsine-zoutzuur (0.5 % HCl.) bij lage temperatuur uit versch en uit oudbakken brood geïsoleerde amyllum een verschil in imbibitie-vermogen met dezelfde karakteristieke eigenschappen te bestaan als tusschen het totale imbibitie-vermogen van versch en oudbakken brood. Dit amyllum is echter slechts een overblijfsel, het in verdund zoutzuur oplosbare deel der oorspronkelijke zetmeelkorrels. Het zou daarom interessant zijn te weten of ditzelfde waar is voor de *bij neutrale reactie* uit brood geïsoleerde amyllumkorrels waaruit dit gedeelte niet opgelost is. Twee fermenten komen daartoe in aanmerking, het trypsine en het papayotine.

Het trypsine uit den handel bevat behalve proteolytisch ook amylolytisch ferment en men moet het zelf volgens bijzonder voorschrift bereiden om het vrij van zetmeelsplitsend ferment te krijgen.

Het papayotine, het enzym uit het melksap van *Carica papaya*, wordt door de firma E. MERCK in zeer zuiveren toestand in den handel gebracht; dit papayotinum puriss. bleek vrij van amylolytisch ferment te zijn ¹⁾. Het was dus veel minder omslachtig met papayotine te werken en daarom werd dit ferment voor de proeven gekozen. 10 gr. wit van brood werd met 80 gr. eener neutrale $\frac{3}{4}$ -proc. oplossing in gedestilleerd water 36–48 uren lang bij 27–30° C. gedigereerd ²⁾ en verder behandeld als bij de pepsine-proeven beschreven is. Gevonden werden de onderstaande getallen:

Versch	38 ⁵	{ 44	{ 35
		{ 40	{ 37
Oudbakken (24–48 uur)	27	28	—
Even lang op 70° C.	39 ⁵	—	36
Oudbakken en toen 2 uur tot 70° opgewarmd	41	—	—
Hoeveel uur oudbakken geworden . . .	24	24	48

verricht waren, was op en ik bestelde een nieuwe flesch. Voor het bij 70° C. bewaarde brood werden hiermee waarden gevonden inliggend tusschen de waarden van versch en van oudbakken brood, hoewel dichter bij versch. Het zeer warme weder dat biochemische proeven altijd stoort door het licht optreden van rotting e.d. maakt deze proeven echter minder betrouwbaar dan de vorige.

¹⁾ Collega WIJNHAUSEN, die in de laatste jaren veel gewerkt heeft over het amylolytisch ferment in de faeces, was zoo vriendelijk het papayotine voor mij te controleren; ook hij vond dat het preparaat geen amylolytisch enzym bevat.

²⁾ Waterbad met toluolregulator.

Dus principiëel hetzelfde als met pepsine gevonden werd.

Om te zien bij welke temperaturen de overgang plaats vindt, werd brood 48 uren bij onderstaande temperaturen bewaard (zonder dat het vocht verloor) en daarna onderzocht. Gevonden werd:

<i>Versch brood</i> (1 uur oud).	36 } 34	90°	37 (bruinebakken).
		70°	33
	60°	33	
	50°	30 ^s	
	40°	26 ^s	
	30°	27 ^s	
	17°	27 ^s	
	0°	25 ^s	

en bij een dergelijke proefreeks, waarbij het brood 48 uur lang bij de verschillende temperaturen bewaard werd en 48 uur verteerd:

Versch.

Niet bepaald.	70°	30
	60°	30
	50°	28
	40°	25
	30°	24
	17°	23 ^s
	0°	22 ^s

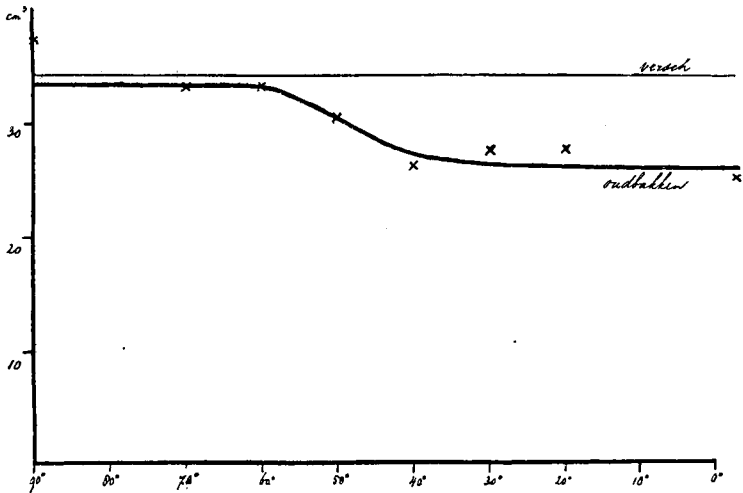


Fig. VI.

Grafisch voorgesteld wordt dezelfde karakteristieke, aan de even-

wichtslijn van een homogeen evenwicht herinnerende, kromme gevonden als bij het imbibitie-vermogen van het niet verteerd brood en van het met pepsine-zoutzuur geïsoleerde zetmeel.

Ook bleek het met papayotine geïsoleerde amyllum uit oudbakken brood, in de vloeistof waarin het decanteerde 24 uur lang bij 55° C. verwarmd, na 24 uur bezinken het volume van versch te hebben aangenomen.

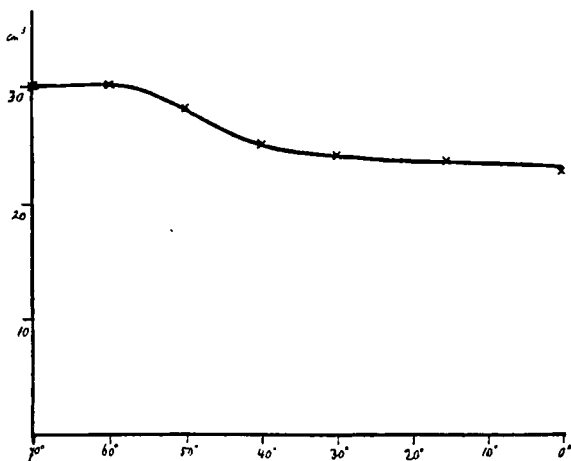


Fig. VII.

En ten slotte bleek dat het 48 uur lang in een toegesmolten buis in vloeibare lucht bewaarde brood versch was gebleven, terwijl bevrozen gedurende één uur niet oudbakken deed worden:

versch	id. één uur in vloeib. lucht	oudbakken (48 uur)	48 uur lang bij de temp. van vloeibare lucht bewaard
38	36	26	36

en bij een tweede proef:

38	—	26 ^s	37 ^s
----	---	-----------------	-----------------

Combineeren wij het feit dat het zetmeel van het brood dezelfde karakteristieke verschillen in imbibitie-vermogen heeft als het geheele brood, met het feit dat tusschen het eiwit van versch en oudbakken brood geen verschil kon worden geconstateerd, dan worden wij tot de conclusie gedrongen dat *de veranderingen in het imbibitievermogen van het brood in zijn geheel op veranderingen in de zetmeelkorrels berusten.*

De eenige moeilijkheid waarop men stuit, is dat het verschil in volume tusschen versch en oudbakken bij het brood in zijn geheel meestal grooter uitvalt dan bij het zetmeel alleen. Waar wij echter

bij de pepsine-proeven gezien hebben hoe weinig de absolute grootte van dit verschil beteekent, mag men dunkt mij aan dit bezwaar niet veel waarde hechten.

HOE KUNNEN DE WAARGENOMEN VERANDERINGEN IN DE CONSISTENTIE VAN HET WIT BIJ HET OUDBAKKEN WORDEN VERKLAARD WORDEN OP GROND DEZER PROEVEN ?

Gaan wij allereerst na hoe het brood gebouwd is. Prof. VERSCHAFFELT kwam op grond van microscopisch onderzoek tot de conclusie dat de zetmeelkorrels wel tegen elkander aan liggen, maar elk van de andere gescheiden zijn gebleven en door het eiwit als een soort cement aan elkaar verbonden zijn. Dit „cement” ontstaat door coagulatie uit het aleuron van het deeg en wij hebben gezien dat het daarbij zijn oplosbaarheid in water — althans in de door mij onderzochte broodsoorten — geheel verloren heeft. Dat het brood werkelijk door het gestolde eiwit tot een geheel wordt gemaakt, wordt door de volgende proeven bevestigd. Behandelt men brood met zetmeelsplitsende fermenten (moutdiastase bij 60° C. of speeksel bij 25—40° C.) 48 uur lang, van tijd tot tijd omschuddend om de inwerkende oppervlakken te vernieuwen, dan blijkt het zetmeel te zijn opgelost (het brood wordt door jodium niet meer blauw of rood gekleurd, maar wordt geel — eiwitkleuring) en het eiwit blijft over als een samenhangend skelet met dezelfde holten en blazen als het niet verteerde brood. Dit skelet draagt de opgezwollen verstijfde zetmeelkorrels.

Gelijk wij gezien hebben, verandert het eiwit bij het oudbakken worden vermoedelijk niet, terwijl in het zetmeel duidelijke veranderingen aangetoond konden worden. En de vraag rijst nu of de waargenomen veranderingen in consistentie daardoor voldoende verklaard kunnen worden. Van week en elastisch wordt het wit hard, kruimelig en bros; bij schudden met water valt versch brood daarentegen veel makkelijker tot kruim uiteen. Neemt men nu aan dat het oudbakken worden berust op een chemische verandering in de zetmeelkorrels tengevolge waarvan deze een kleiner imbititie-vermogen voor water krijgen, dan kan men deze feiten — dunkt mij — als volgt verklaren. Wordt het imbititie-vermogen der amyllumkorrels kleiner, dan verliezen deze water dat door het eiwitskelet wordt opgenomen. Tengevolge daarvan worden de zetmeelkorrels kleiner en komen los van het „cement” te liggen; de eiwitbalkjes worden dikker, het is alsof van de innig samengevoegde bouwstenen van het broodgebouw de eene helft grooter, de andere helft kleiner wordt. Dat het brood dan kruimelig wordt is zeker begrijpelijk.

Is deze opvatting juist dan moet de verkleining der zetmeelkorrels zich ook microscopisch openbaren. Prof. VERSCHAFFELT zocht er daarom naar, maar kon haar door meting niet aantonen. Het bestaan er van volgt evenwel uit de microscopisch waarneembare verschillen tusschen versch en oudbakken brood. Terwijl in versch brood de zetmeelkorrels de alveolen van het eiwitskelet zoo dicht opvullen, dat zij geen omtrekken vertoonen, blijken zij in brood, dat zonder vocht te verliezen oudbakken is geworden een duidelijken dubbelen omtrek (dubbel door een fijn luchtblaasje) te bezitten. Dit nu is juist de verandering die wij verwachten moeten als de zetmeelkorrels kleiner worden. Het is zeker opmerkelijk dat de op grond van chemische proeven te voorspellen verandering werkelijk bij microscopisch onderzoek bleek te bestaan.

Moeilijker te verklaren is het gemakkelijk tot kruim uiteenvallen van het versche brood bij schudden met water. Ik zou daarom trent geen zeker oordeel willen uitspreken maar vermoed dat het zetmeel sterker opzwelt dan het eiwit, en dat daardoor het eiwitskelet onder lichte spanning komt, gerekt wordt. Het is dan duidelijk dat de gerekte eiwitbalkjes bij schudden gemakkelijk scheuren, terwijl zij bij oudbakken brood minder of niet gespannen zijn. Daar toch worden de zetmeelkorrels nooit zoo groot als in het versche brood; terwijl de verkleining der korrels door het oudbakken worden door het opzwellen in water min of meer gecompenseerd wordt, zoodat het gebouw weer in stevigheid wint. Dat het eiwitskelet in opgezwollen brood onder sterkere spanning staat dan in oudbakken, wordt gesteund door nadere analyse der waarneming van LEHMANN¹⁾ dat de lengte-afmetingen van het versche brood bij het opzwellen in water veel sterker toenemen dan van het oudbakken brood (16% in plaats van 6%). Houdt men in het oog dat hetzelfde eiwitskelet het brood doordringt en in beide gevallen even sterk opzwelt, dan ziet men dat dit skelet in het ééne geval 16%, in het andere slechts 6% in lengte toeneemt. Bovendien ziet men bij het opzwellen van een stukje versch brood in water hoe de korrels die aan den rand van het preparaat liggen met een ruk uit het brood weggeslingerd worden, zoodat er in het opzwellende brood inderdaad een spanning heerschen moet. En prof. VERSCHAFFELT kreeg zelfs den indruk dat dit wegslingeren in het oudbakken brood minder intensief dan in het versche geschiedt, of zelfs in het geheel niet.

De weekere consistentie van het versche brood berust dan op het grootere watergehalte der zetmeelkorrels. Alle opzwellbare lichamen worden door waterverlies minder week en de consistentie der zetmeel-

1) Archiv f. Hygiene 21.

korrels heeft vermoedelijk veel meer invloed op de consistentie van het heele brood dan de consistentie van het eiwitskelet heeft. Immers de vaste stof van het brood bestaat voor ± 85 gewichtsprocenten uit zetmeelkorrels, voor ± 10 % uit eiwit. Bovendien kan het minder week worden bij het oudbakken worden zeker niet op den vermeerderden imbibitie-graad van het eiwit berusten, daar deze juist tot weekere consistentie voeren zou. En dat een minder week worden der zetmeelkorrels tot een minder week worden der consistentie van het geheele brood voert, is in goede overstemming met het microscopische beeld, waarin de zetmeelkorrels nauw op elkaar gedrongen, bijna zonder tusschenruimten liggen. Misschien draagt ook het grootere gehalte aan oplosbare amylosen tot de meerdere weekheid bij.

HOE MOET HET KLINISCHE VERSCHIL IN VERTEERBAARHEID TUSSEN
VERSCH EN OUDBAKKEN BBOOD VERKLAARD WORDEN?

Het is een eeuwenoude klinische ervaring dat oudbakken brood bij verschillende spijsverteringsstoornissen iets beter verdragen wordt dan versch brood. Hoe kunnen wij dit op grond der bovenstaande proeven verklaren?

Aan een gemakkelijker verteerbaarheid door de spijsverteringssappen kan het verschil *niet* geweten worden. Immers wij hebben gezien dat deze of gelijk is of dat het versche brood gemakkelijker verteerbaar is. Het verschil zal dus in hoofdzaak door *mechanische* oorzaken bewerkt moeten worden. Inderdaad wordt het oudbakken brood door zijn hardere consistentie beter gekauwd en daardoor beter ingespeekeld. En in de maag zal het versche brood door zijn eigenschap bij kneden een klessige massa te vormen veel hooger motorische eischen aan dit orgaan stellen dan het oudbakken brood dat bij kneden veel minder samenbakt.

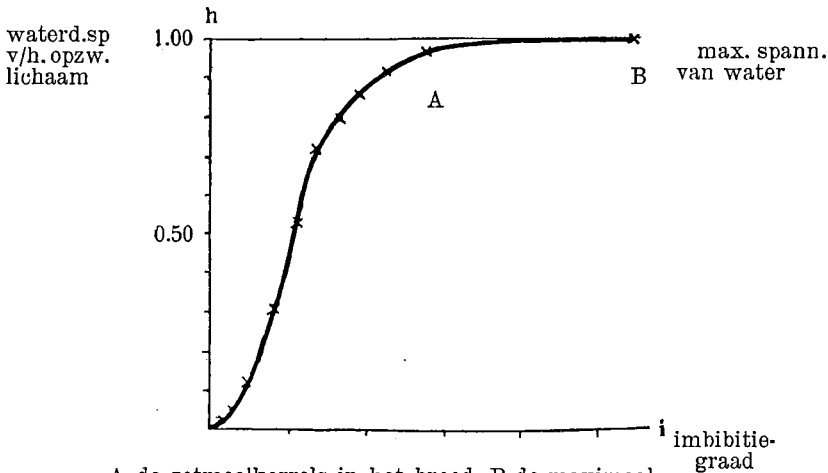
Ook zal het versche brood door de grootere oplosbaarheid van het amyllum eerder tot koolhydraatgisting leiden.

Wellicht werken ook reflectorische invloeden mede.

WELKE IS DE VERANDERING IN DE ZETMEELKORRELS WAARDOOR HAAR
IMBIBITIE-VERMOGEN VOOR WATER AFNEEMT?

De zetmeelkorrels van het brood ontstaan tijdens het bakken uit de zetmeelkorrels van het meel door verstijfseling; daardoor wordt haar imbibitie-vermogen voor water grooter zoodat zij het vrije water van het deeg tot imbibitie-water binden. Zij verkeeren nog niet in het maximum van imbibitie; uit het feit dat versch brood

bij het opzwellen in water 16 % in lengte-afmetingen toeneemt kan men afleiden (onder de aanname dat deze toename voornamelijk op het opzwellen van het amyllum berust) dat de zetmeelkorrels van het brood nog omstreeks 50 volumprocenten water kunnen opnemen. Toch verschilt hare dampspanning slechts weinig van die van zuiver water. De vorm der dampspanningslijn van opzwellbare lichamen, die gelijk ik vroeger¹⁾ gevonden heb altijd de hieronder afgebeelde gedaante heeft geeft daarvan de verklaring.



A de zetmeelkorrels in het brood, B de maximaal opgezwollen korrels.

Fig. VIII.

In die gedeeltelijk geïmbibeerde korrels (A) speelt zich nu een eigenaardig proces af wanneer zij afgekoeld worden; er treedt dan een verandering op tengevolge waarvan haar imbibitie-vermogen afneemt. En de vraag welke wij ons thans tot slot hebben voor te leggen luidt: welke is die verandering?

Om te beginnen zullen wij de voorwaarden omschrijven waaraan de mogelijkheid dier verandering gebonden is. Zij treedt alleen bij een bepaald watergehalte op. Wordt de imbibitiegraad te groot, zooals in het maximaal geïmbibeerde zetmeel, dan gaat het versche amyllum bij kamertemperatuur niet in oudbakken over. Hetzelfde is het geval als de imbibitiegraad te klein wordt, b.v. als men aan het brood door onderdompelen in alcohol het grootste deel van zijn imbibitie-water onttrekt. 10 gr. versch brood werd in 100 cM³. 96-proc. alcohol vier dagen lang bewaard en toen uitgewasschen met water;

¹⁾ Verslagen Kon. Akad. v. Wetensch. Nov. 1910.

bij schudden met water bleek het de karakteristieke eigenschappen van versch brood behouden te hebben; en het amyllum ervan, met pepsine-zoutzuur geïsoleerd, had het volume van het amyllum uit versch brood. *Bij kamertemperatuur treedt de verandering dus alleen op als het watergehalte niet te groot en niet te klein is.*

Bij hooger temperatuur schijnen deze grenzen veel wijder te zijn. Wel vond von BIBRA dat brood door opwarmen niet meer versch wordt als het eenigszins uitgedroogd is, zoodat te gering watergehalte klaarblijkelijk ook bij hooger temperatuur (50°—90° C.) het optreden der verandering belet. Maar het totaal met water geïmbibeerde brood gaat door opwarmen tot 50 à 60° in versch over, evenals het daaruit met fermenten geïsoleerde amyllum.

Dat maximale imbibitie bij kamertemperatuur het optreden der verandering belet en bij 50—60° C. niet, is in overeenstemming met wat wij van de passieve weerstanden in andere chemische stelsels weten. In het algemeen doen zij zich bij hooger temperatuur veel minder sterk gelden dan bij lagere ¹⁾.

Omtrent den aard der verandering zou men allereerst kunnen vermoeden dat zij een enzymwerking is. Amylosen toch gaan onder den invloed van fermenten gemakkelijk in elkaar over. Wel is het brood tot 100 à 103° C. verhit geweest zoodat de meeste fermenten vernietigd zullen zijn, maar waar de verhitting slechts kort duurt zou een resistent enzym daaraan weerstand kunnen bieden. De vraag is ook van zeer groote technische beteekenis.

Immers hebben wij met een fermentwerking te doen dan zou men kunnen trachten door lang te bakken of door het gebakken brood bij hogere temperatuur te steriliseeren, het van de eigenschap oudbakken te worden kunnen bevrijden! De meest afdoende wijze om dit te onderzoeken zou zijn, het brood door verhitten zóó intentief te steriliseeren dat niet alleen alle microorganismen maar ook alle fermenten uitgeschakeld moeten zijn. Tot nu toe ben ik er niet in geslaagd dit te bereiken zonder het brood merkbaar te veranderen. Maar op indirecte wijze kan men deze vraag toch voldoende beantwoorden, n.l. door na te gaan of *fermentvergiften* het oudbakken worden beletten. Zwavelwaterstof en cyaanwaterstof verlammen in kleine hoeveelheden alle fermentwerking. Ik heb nu brood bewaard in stopfleschjes die deze gassen bevatten en gevonden dat deze monsters na 24 en na 48 uur wat de consistentie betreft even oud-

¹⁾ Zie b.v. de onderzoekingen van PÉLABON in het systeem seleenwaterstof.

bakken waren als de contrôle-monsters zonder die gassen. Het imbibitie-vermogen van het zoo bewaarde brood werd onderzocht en had de waarde van oudbakken brood:

versch brood	oudbakken (48 uur)	H ₂ S (48 uur)	HCN (48 uur)
47	37	37 ^s	35

en bij een tweede proef:

49	37	37	36
----	----	----	----

Ook beletten H₂S en HCN niet dat het brood door opwarmen onder water bij 55° C. het imbibitie-vermogen van versch brood terug krijgt. Was de omzetting van versch en oudbakken in elkaar een ferment-reactie, dan moest ook deze omzetting door opwarmen geremd worden.

Na 24 uur lang verwarmen bij 55° C. onder de vloeistof waarin het brood gedecanteerd was (na toevoeging van H₂S, resp. HCN), bedroegen de volumina, na 24 uur decanteeren:

oudbakken	H ₂ S	HCN
49	49	49 ^s

en bij een tweede proef:

48 ^s	49 ^s	49
-----------------	-----------------	----

Het imbibitie-vermogen van het met eiwitplitsende fermenten geïsoleerde amyllum kon niet onderzocht worden, omdat de ferment-vergiften ook deze enzymen zouden verlamd hebben. Daarentegen werd wel het gehalte aan oplosbare amylosen bepaald (gewicht-analytisch) en gevonden:

versch brood	oudbakken (48 uur)	H ₂ S (48 uur)	HCN (48 uur)
4.25 %	2.85 %	2.95 %	2.8 %

en bij een tweede proef:

4.4 %	3.0 %	3.1 %	3.0 %
-------	-------	-------	-------

Zoodat wel als zeker mag worden aangenomen dat ferment-vergiften het oudbakken worden niet beletten.

Het is dus zeer onwaarschijnlijk dat de verandering in de zetmeelkorrels op een fermentwerking berust. Trouwens omkeerbare fermentreacties zijn sinds CROFT HILL wel bekend, maar een enzymwerking die betrekkelijk zoo glad omkeerbaar is, zou voorloopig nog een unicum wezen bij zoo ingewikkelde stoffen als amylosen.

Rijst de vraag of het uitkristalliseeren der oplosbare amylose de oorzaak der veranderingen is. Hiervoor is wel wat te zeggen. Allereerst, dat het gehalte aan oplosbare amylose in versch brood

werkelijk grooter is dan in oudbakken. Wellicht geeft ook het feit dat de lijn die voorstelt hoe dit gehalte van de temperatuur afhangt sterk op een oplosbaarheidslijn gelijk, een interessante aanwijzing. Amylodextrine in den zin van NÄGELI is deze oplosbare amylose echter zeker niet, veeleer oplosbaar amyllum, daar zij zich met jodium violet of blauw kleurt. De verandering in imbibitie-vermogen der zetmeelkorrels, die gelijk wij gezien hebben vooral door het in pepsine-zoutzuur onoplosbare deel van het amyllum veroorzaakt schijnt te worden, wordt echter door deze opvatting niet verklaard, evenmin de andere vorm der evenwichtslijnen. En wij hebben gezien dat behandeling met alcohol en dat bevriezen het brood niet oudbakken doen worden, hoewel beide bewerkingen het uitkristalliseeren van amylodextrine in hooge mate bevorderen. Tenslotte pleit toch ook het feit, dat men microscopisch niets van dit uitkristalliseeren ziet, tegen deze opvatting. Zoo dat — alles bijeengenomen — de amylo-dextrine-hypothese mij weinig waarschijnlijk lijkt.

Daarentegen voel ik veel meer voor de hypothese, dat het oudbakken worden berust op het verschijnsel dat MAQUENNE¹⁾ het „retrogradeeren van stijfsel” genoemd heeft. Hij verstaat daaronder het feit, dat een versch bereide stijfsel in den loop van eenige dagen voor een deel overgaat in een in water onoplosbare verbinding, die niet meer door moutdiastase bij kamertemperatuur aangegrepen wordt, en die oplost als men haar met een verdunde oplossing van NaOH behandelt; na neutraliseeren kleurt deze oplossing zich zuiver blauw met jodium, terwijl de rest der stijfsel zich slechts violet kleurt. MAQUENNE noemt de zich afscheidende stof *amylose*, de andere *amylopektose*. Ook het rauwe amyllum bestaat uit een mengsel van beide stoffen en nog onlangs heeft Prof. BEYERINCK²⁾ een nieuwe methode aangegeven om deze beide bestanddeelen van elkander te scheiden. De schrijvers zijn het er over eens dat deze namen niet aanduiden bepaalde chemische verbindingen, maar groepen van verbindingen, die zich door gemeenschappelijke reacties kenmerken; en dat de overgang van amylopektose in amylose niet is een uitkristalliseeren, maar een chemische omzetting. Voor dit laatste pleiten o. a. de verschillende kleurreactie met jodium en het feit dat wij fermenten kennen, de z. g. amylocoagulasen, welke de omzetting in hooge mate versnellen.

Uitgaande van het feit dat amylose in verdunde natronloog oplost,

1) Ann. chim. et phys., (8) 2, 109 (1904).

2) Verslagen Kon. Akad. v. Wetensch., Maart 1912.

amylopectose niet of slechts zeer langzaam, heb ik beproefd of het mogelijk was door behandeling van het met papayoline uit brood geïsoleerde amyllum met verdunde natronloog de amylose (i. d. zin van MAQUENNE) uit te trekken. Berust het oudbakken worden werkelijk op den overgang van amylopectose in amylose, dan is het waarschijnlijk dat dit amyllum, na verwijdering der amylose, bij versch en bij oudbakken brood hetzelfde imbibitievermogen zal bezitten. De proefneming leerde dat dit inderdaad het geval is.

Het uit 10 gr. brood met papayotine geïsoleerde amyllum werd twee uur lang met 200 cm³. 1 proc. NaOH zacht geschud, daarna met azijnzuur geneutraliseerd en met gedistilleerd water op 1 L. verdund. De volumina bedroegen:

vóór deze bewerking:	na deze bewerking
versch 36	83
oudbakken 24	86
en bij een dergelijke proef:	
versch 37	135
oudbakken 23 ⁶	140

De boven dit decantaat staande vloeistof kleurde zich (in verdunning 1:25) met jodium zuiver blauw bij het amyllum uit oudbakken brood, terwijl die kleur bij versch lichter en slechts violet was. Deze proeven worden nog voortgezet; dergelijke proeven met de methode van Prof. BEYERINCK en met amylocoagulase, zijn in being. In hoofdzaak zal echter de retrogradeerings-hypothese toch wel de juiste verklaring zijn. Deze opvatting, dat *het oudbakken worden van het brood berust op een verandering in de door het bakken verstijfelde zetmeelkorrels van het brood, die in hoofdzaak overeenkomt met de veranderingen welke men in elke geconcentreerde stijfseeloplossing na eenigen tijd waarneemt*, schijnt mij rekenschap van alle waargenomen verschijnselen te geven. Daardoor krijgt de nadere studie der „retrogradeering” van stijfseeloplossingen nieuwe beteekenis, want stoffen, welke het optreden dezer verandering kunnen voorkomen geven het principe eener wellicht zeer waardevolle technische methode, brood bij kamertemperatuur zoo te bewaren dat het niet oudbakken wordt. De mogelijkheid dat een dergelijke stof — die dan tevens onschadelijk voor de gezondheid zou moeten wezen — nog eens gevonden zal kunnen worden is niet buitengesloten; maar bij den tegenwoordigen stand onzer kennis van het amylosen-vraagstuk is — voor zoover ik inzie — de hoop daarop niet groot. Het schijnt dus aanbevelenswaardig de krachten allereerst te concentreren op de

nadere technische uitwerking van de beide nieuwe methoden, waartoe dit onderzoek geleid heeft: bewaren bij een temperatuur hoog genoeg dat het brood niet oudbakken worden *kan* of bij een temperatuur zoo laag dat deze verandering *niet met merkbare snelheid* optreedt.

Resumeerende,

- 1^o. *bij geschikte hooge temperatuur bewaard (50—90° C.), blijft brood onbeperkten tijd versch*, mits men storende bacteriële (en fermentatieve?) processen weet te voorkomen. Het versch blijven werd niet alleen bewezen op grond der consistentie maar eveneens volgens alle analytische kenteekenen die versch en oudbakken brood van elkaar onderscheiden. *De bruikbaarheid dezer criteria werd door een uitgebreide reeks proeven bewezen.*
- 2^o. *de lagere temperatuur waarbij het brood bewaard wordt (0—20° C.) is de oorzaak dat brood oudbakken wordt.*
- 3^o. *bij zeer lage temperatuur wordt de omzettingssnelheid zoo klein dat het brood daardoor versch blijft.*
- 4^o. *de verandering waarop het oudbakken worden berust speelt zich af in de zetmeelkorrels en leidt tot een vermindering van het waterbindend vermogen van het amyllum.* Het eiwitskelet van het brood verandert daarbij voor zoover wij weten niet.
- 5^o. *door de vermindering harer opzwellbaarheid worden de zetmeelkorrels kleiner daar zij water verliezen, dat door het eiwitskelet opgenomen wordt.*
- 6^o. *het gelukte Prof. VERSCHAFFELT microscopisch een verandering aan te toonen die er op wijst dat dit kleiner worden werkelijk plaats vindt.*
- 7^o. *ook volgens dit microscopisch kenmerk onderzocht, is het bij 50—90° C. bewaarde brood versch en het bij zeer lage temperatuur bewaarde eveneens.*
- 8^o. *het slap worden der korst bij het oudbakken worden berust op wateropname.*
- 9^o. *het principe van twee technische methoden werd aangegeven om brood zóó te bewaren dat het niet oudbakken wordt.*

Bij het verrichten dezer proeven werd ik bijgestaan door de heeren G. J. DE OUDE en P. LEMSTRA, wien ik daarvoor mijn welgemeenden dank betuig.

De proeven werden uitgevoerd in de maanden April tot Juli 1912 in het Chemisch laboratorium der Universiteit van Amsterdam (Afd. Prof. A. SMITS); enkele aanvullende proeven werden in Oct. en Nov.

1912 verricht. De korte tijd welke ter mijner beschikking stond belette mij dieper op deze interessante verschijnselen in te gaan.

Het ware zeer wenschelijk dat iemand die van het brood zijn levenswerk maakt die studie voortzette. Het meest wenschelijk zou het wezen als een Rijksinstelling zich met deze taak zou willen belasten. Daar zou het mogelijk wezen een zelfden ambtenaar jaren lang met dezelfde analyses te belasten en den analyses-gang gaandeweg te verbeteren. Dan zouden nauwkeuriger cijfers kunnen bereikt worden dan ik in korten tijd heb kunnen geven. En de systematische toepassing der analytische kenmerken om versch van oudbakken brood te onderscheiden op brooden van verschillende meelsoort en verschillende bereiding zou stellig tot vele interessante resultaten leiden en tot een veel dieper inzicht dan ik heb kunnen geven. Vergeten wij nooit dat brood een zeer ingewikkeld en subtiel product is om te onderzoeken!

Ik voor mij had mij een veel bescheidener doel gesteld. Mij was opgedragen na te gaan of door de gelijktijdige toepassing van physiologisch-chemische en physisch-chemische methoden misschien eenig nieuw licht in het schijnbaar doodgeloopen vraagstuk ontstoken kon worden. En wanneer het mij slechts gelukt is aan te toonen dat er een weg bestaat waarlangs het vraagstuk systematisch kan worden bestudeerd, acht ik mijn moeite al ruimschoots beloond.

De Voorzitter dankt den heer KATZ voor zijne belangrijke mededeelingen. Het zal ons duidelijk zijn geworden, — zegt hij — dat zulk een van ouds bekend verschijnsel als het oudbakken worden van brood, nog zijn wetenschappelijke zelfkant heeft. Het blijkt hieruit ook, dat eene physisch-chemische beschouwing licht werpt ook op vraagstukken die langen tijd niet voor wetenschappelijke oplossing vatbaar schenen. Dat ook het vraagstuk van den nachtarbeid van bakkers eenmaal op physisch-chemische wijze zou zijn op te lossen, zal in politieke kringen wel niet zijn vermoed.

Dr. VOERMAN vraagt of toevoeging van een vertragenden katalysator, b.v. van glycerine, van invloed zijn kan?

De heer KATZ deelt mede, dat Amsterdamsche bakkers van meening zijn, dat toevoeging van 5 % roggemeel aan het tarwemeel het oudbakken worden aanmerkelijk vertraagt. Spreker acht het echter wenschelijk, dat dit nog eens systematisch onderzocht wordt met de boven vermelde analytische methoden, waarvoor het Station voor Maalderij en Bakkerij wellicht het aangewezen instituut zou zijn.

De door Spreker medegebrachte broodpreparaten bevestigen, dat het gecoaguleerde aleuron het broodskelet vormt. Men kan alle amyllum met diastase oplossen, zoodat het gluten overblijft en het skelet met jodium niet meer blauw kleurt.

Prof. VERSCHAFFELT geeft vervolgens gelegenheid tot bezichtiging van microscopische preparaten.

De laatste alinea van het rapport voorkomend op blz. 547 van dit Weekblad kan thans gelezen worden als volgt:

„In elk geval kan als bevestiging van bovenstaande waarnemingen worden aangehaald, dat de broodpreparaten, door den heer KATZ gedurende 54 uren bij verschillende temperaturen bewaard, ook aan het microscopisch onderzoek werden onderworpen, en op grond daarvan de temperatuurgrens waarboven brood niet oudbakken wordt, werd geplaatst bij ongeveer 50° C.; dit is vrijwel dezelfde grens als door den heer KATZ op chemische gronden werd vastgesteld. Deze microscopische bepaling geschiedde zonder kennis te hebben, noch van de cijfers van den heer KATZ, noch van de temperatuur waaraan elk afzonderlijk broodpreparaat was blootgesteld.

„Eveneens kon langs microscopischen weg worden aangetoond:

„1°. dat brood, bewaard gedurende 48 uren in een toegesmolten buis in vloeibare lucht, versch was gebleven.

„2°. dat brood, evenlang bewaard in een fleschje, dat zwavelwaterstofgas of cyaanwaterstofgas bevatte, oudbakken was geworden, even sterk als een monster van hetzelfde brood, buiten invloed dier gassen bewaard.

„Er bestaat dus volkomen parallelisme tusschen de uitkomsten van het chemisch en het microscopisch onderzoek.”

De Voorzitter geeft hierop het woord aan Dr. G. L. VOERMAN, tot het doen eener vrije mededeeling over:

Het cyaanwaterstofgehalte der „roode Rangoonboonen”.

In het winterhalfjaar 1911—1912 zijn hier te lande groote partijen boonen in den handel gekomen, die, naar hun uiterlijk en naar de plaats, waarover zij verscheept werden, „roode Rangoonboonen” geheeten, eenig opzien verwekt hebben door een ziektegeval, dat volgens de dagbladen door hun gebruik zou veroorzaakt zijn, alsmede door een daarop gevolgde waarschuwing van het Ministerie van Binnenlandsche Zaken.

Hoewel deze boonen reeds verschillende jaren hier te lande voornamelijk als veevoeder verhandeld werden, meende men in den afge-

loopen winter, bij de hooge prijzen der inlandsche boonen, een welkome aanvulling ook voor het menschelijk menu daarin gevonden te hebben, hoewel een eenigszins niet aangename smaak hun algemeen gebruik wat in den weg stond.

Verschillende partijen dier boonen zijn aan het Rijksbureau t. Onderzoek v. Handelswaren onderzocht ¹⁾ en het een en ander over hun gehalte aan cyaanwaterstof, tot welker vorming zij door de aanwezigheid van een blauwzuurhoudend glucosied en van een dat glucosied-splitsend enzym in staat zijn, moge hier worden medegedeeld.

De bedoelde boonen gelijken in vorm op kleine bruine boontjes, die zijdelings iets plat gedrukt zijn; zij verschillen daarvan echter in kleur, doordat men in een zelfde partij zeer licht- tot donkerbruine boonen, verder roodachtige, rood gestippelde en ook wel witte boonen aantreft. Deze laatste vindt men maar in gering aantal, daar de witte boonen afzonderlijk als iets betere kwaliteit schijnen verkocht te worden.

De boonen schijnen een variëteit van *phaseolus lunatus* te zijn, waartoe ook de z.g. kratokboonen behooren, die eenige jaren geleden van zich deden spreken.

Ter bepaling der hoeveelheid blauwzuur, die de boonen kunnen vormen, werden de gemalen boonen in een gesloten kolf in water geweekt gedurende bepaalde tijden; na aanzuren met wijnsteenzuur ²⁾ werd het gevormde cyaanwaterstofzuur dan met stoom overgedestilleerd, opgevangen in verdunde loog en bepaald met zilvernitraat van bekende sterkte volgens de methode van LIEBIG (titratie tot troebeling). Was het destillaat soms iets troebel, dan werd na aanzuren het cyaanwaterstofzuur nogmaals uit het eerste destillaat met stoom overgedestilleerd.

Op deze wijze werden de volgende gehalten gevonden:

De boonen werden, gemalen, ongeveer 24 uur in water geweekt.

Partij A.

Alle boonen zooals in de partij, met onkruidzaden, zonder vuil.	0.023 %
Id. id zonder onkruidzaden en vuil.	0.023 „
Donkerroode boonen alleen	0.025 „
Rood gespikkelde boonen	0.028 „
Lichtbruine niet gespikkelde	0.029 „

¹⁾ Welke onderzoeken voornamelijk zijn verricht door Dr. POLAK, hoofd-assistent aan het Rijks-Bureau.

²⁾ Ook zonder aanzuren laat het gevormde HCN zich gemakkelijk overdestilleeren.

Partij B, alle boonen dooreen, zonder vuil en onkruidzaden	0.024 %
Partij C, id.	0.019 "
Partij D, id.	0.027 "
" alsvoren, echter 48 uur geweekt.	0.023 "
" alsvoren, echter 72 uur geweekt.	0.023 "

Ter vergelijking werden ook gewone bruine boonen en kievetsboonen onderzocht; in geen van beide soorten kon cyaanwaterstof aangetoond worden.

Als gemiddelde hoeveelheid cyaanwaterstof, die roode rangoonboonen aldus kunnen vormen, werd derhalve gevonden 0.025% of 25 milligram per 100 gram ongekookte boonen.

Worden de boonen nu op gewone wijze behandeld, dus eerst voldoende geweekt en vervolgens gewoon goed gekookt, dan zal het bij het weeken gevormde cyaanwaterstofzuur bij het koken worden uitgedreven, indien tenminste geen stoffen aanwezig zijn of toegevoegd worden, die het op eenige wijze vasthouden. Wordt het weeken echter niet lang genoeg gedaan, zoodat niet alle glucosied onder cyaanwaterstofvorming gesplitst is, dan zal bij daarop volgend koken wel het reeds gevormde HCN worden uitgedreven en het aanwezige enzym onwerkzaam worden gemaakt, doch blijft de mogelijkheid bestaan, dat door het nuttigen der boonen ongesplitst glucosied in het spijsverteringskanaal geraakt; en misschien zou daar het glucosied ook onder cyaanwaterstofafplitsing ontleed kunnen worden. Bovendien worden de boonen in de huishouding bijna steeds in geheelen toestand geweekt, hetgeen voor het vrijkomen van het HCN niet bevorderlijk is.

Een paar proeven zijn derhalve nog genomen om na te gaan, of veel glucosied bij de gewone huishoudelijke behandelingswijze ongesplitst blijft.

De boonen werden daarom in geheelen toestand in water geweekt, gedurende 16 tot 20 uur; het weekwater bevatte of niet, of zeer weinig (0.003 %) HCN. Na vervolgens gaar gekookt te zijn, werden de boonen fijn gemaakt, na afkoeling wat emulsine toegevoegd en de boonenbrij in gesloten kolf bij ongeveer 35° gedurende eenige dagen bewaard.

In het destillaat der boonenpap was dan cyaanwaterstof met de Berlijnschblauw-reactie duidelijk aantoonbaar; gevonden werden hoeveelheden cyaanwaterstof van 0.005 tot 0.007 %.

Behandeld op de gewone huishoudelijke wijze schijnt derhalve niet alle glucosied geheel gesplitst te worden; of echter in het spijsver-

teringskanaal een splitsing onder HCy-afscheiding zal plaats vinden, is een vraag, waarop het antwoord niet geheel zeker te geven is.

Tenslotte moge vermeld worden dat de eenige jaren geleden hier te lande aangetroffen kratokboonen meestal meer blauwzuur konden leveren (soms viermaal zooveel als het thans hier gevondene) en dat gewone bittere amandelen, onder de aannahme dat deze 3% amygdaline bevatten en dat dit volledig gesplitst wordt, ongeveer 0.180% blauwzuur kunnen geven. De hoeveelheid waarin bittere amandelen tegelijk geconsumeerd worden, zal echter als regel minder bedragen dan een uitsluitend tot voedingsmiddel dienende stof als boonen.

N a s c h r i f t.

Bijgaand stuk uit het Eng.-Ind. Weekblad „Capital” van 8 Aug. '12 moge in verband met het bovenstaande hier een plaats vinden. Eigenaardig is de voorstelling erin dat het vinden van blauwzuur in boonen iets van den laatsten tijd zou zijn, terwijl reeds jaren bekend is, dat verschillende Eng.-Ind. boonensoorten dit zuur kunnen leveren.

„Rangoon, 5th August 1912.

„One of the most remarkable discoveries with regard to a commercial product has just been made. It is to the effect that in red or white beans there is present a large quantity of prussic acid, and as a feeding stuff both for human beings and animals (chiefly cattle) it is absolutely unfit. Recent cases have proved that the consumption is attended with danger. Such an announcement has naturally upset the mercantile community of this Province who export red and white beans in large quantities. Red beans always find a ready market in Madras, while white beans are usually consigned to the United Kingdom. The Director of Agriculture has been scratching his head over the question of the suitability of beans as a feeding stuff, and he, together with produce merchants, brokers, shippers and the Chamber of Commerce, are given furiously to think. Although both red and white Burma beans have been imported in large quantities into the United Kingdom and used for feeding cattle during the last few years, no cases of poisoning have so far been traced to them. The discovery has been made in the Imperial Institute, and it must not for a moment be thought that just because no cases of poisoning have been traced to the consumption of beans, that beans are not harmful. Samples of beans analysed have shown that they contain a good quantity of prussic acid – sufficient at least to poison the consumptives. But the Director of Agriculture, Mr. McKenna, is very pessimistic indeed on

the question, and his letter to the Burma Chamber of Commerce distinctly proves that the death knell of a profitable industry of the Province has been sounded. Inter alia, he says: „There is no doubt that with our Burma beans we are playing with a very dangerous crop. The development of prussic acid in the beans is such a fortuitous process, and it apparently appears in both the red and white varieties, that it is difficult to say even if careful cultivation would remove it entirely. On every ground, therefore, both for the reputation of the country and for a better price it seems desirable to abandon the cultivation altogether and go in for varieties that are above suspicion and command a better price. That hope of improvement has been abandoned, is clear from the last communications of the „Imperial Institute”. It is believed that the quantity of prussic acid obtained from the Burma varieties is much less than that obtained from the Java and Mauritius varieties. The exports of beans from Rangoon in 1911 amounted to some 628.074 cwts., of which the United Kingdom and Europe took 408.363 cwts. and Madras, India China and elsewhere took 219.711 cwts. The total of 1910 was 750.815 cwts. 1) That a profitable trade such as this should be brought to a standstill owing to recent discoveries is a great pity.”

De heer F. F. BRUYNING deelt mede dat het wellicht aan de bemoeiingen van zijn station te danken is geweest, dat de kratokboonen voor menschelijk voedsel in gebruik zijn gekomen, aangezien de importeurs een nieuw débouché moesten zoeken, omdat deze boonen voor veevoeder minder geschikt zijn. Intusschen gelooft Spr. dat nog wel andere momenten dan het gehalte aan HCN hier in aanmerking moeten komen, om de sporadische vergiftigings-verschijnselen te verklaren.

Dr. G. ROMYN deelt mede dat bij het vergiftigingsgeval te Nijmegen eerst niet aan HCN-vergiftiging is gedacht; verschillende verschijnselen wezen ook in andere richting, doch een beslissend onderzoek was niet mogelijk, daar de commissaris van politie de sectie van het lijk heeft geweigerd.

De voorzitter dankt de aanwezigen voor hunne aanwezigheid en belangstelling en sluit de vergadering.

De Commissie voor voedingsmiddelscheikunde:

A. LAM, waarn. voorzitter.

H. L. VISSER, secretaris.

1) 1 cwt = 50.802 K.G.

Vergadering van de Natuurkundige Sectie van het Genootschap ter Bevordering van Natuur-, Genees- en Heelkunde te Amsterdam, op Vrijdag 8 November 1912.

Prof. Dr. E. COHEN hield een voordracht over: de geldigheid van FARADAYS eerste electrolytische wet bij hoogen druk.

Spreeker gaf een overzicht van zijn vroegere onderzoekingen over den invloed van den druk op de E. M. K. van omkeerbare galvanische elementen. Deze kan men berekenen uit de formule $\left(\frac{dE}{dp}\right)_{T,e} = \left(\frac{dv}{de}\right)_{T,p}$, waar dv is de volumeverandering van het systeem bij doorgang van een hoeveelheid electriciteit de . Om deze berekening te kunnen toepassen moet men dus kennen de waarde van het electrochemisch equivalent der reageerende stoffen, bij den druk waarbij men de proeven uitvoert. Daar men alleen de waarde van het electrochemisch equivalent bij 1 atmosfeer kent, en deze voor de berekening gebruikt werd, deed zich de vraag voor, of het electrochemisch equivalent bij hoogen druk dezelfde waarde heeft als bij gewonen druk.

Om deze vraag te beantwoorden bepaalde spreker de hoeveelheden zilver, die door een zelfde hoeveelheid electriciteit worden afgescheiden uit een oplossing van zilvernitraat bij 1 atmosfeer en 1500 atmosferen. Het vroeger gebezigde drukapparaat werd voor deze en andere proeven van een automatische drukregelaar voorzien, die maakte, dat de druk op ongeveer 0.001 van zijn waarde konstant gehouden kon worden. De gebruikte coulomb-meter bestond uit een geplatiniseerd glazen vat, dat als kathode diende, een met filtreerpapier omwikkelde zilverstaaf diende als anode. De coulombmeter was gesloten met een deksel van een zoodanige constructie, dat de olie uit den bom de oplossing van zilvernitraat niet kon verontreinigen. Voorts werden alle voorzorgen genomen, die bij vroegere onderzoekingen omtrent het electrochemisch equivalent van zilver noodzakelijk gebleken waren. In 't bijzonder werd er gezorgd voor een niet te groote stoomdichtheid. Twee van deze coulombmeters werden nu in denzelfden stoomkring geplaatst, een bij 1 atmosfeer, de andere bij 1500 atmosferen, en de hoeveelheden afgescheiden zilver vergeleken. Daarbij bleek, dat, indien de coulombmeter bij 1 atm. in aanraking was met de lucht er in deze ongeveer 0.05% zilver minder werd afgescheiden dan bij 1500 atm. Wanneer echter de Coulombmeter bij 1 atmosfeer afgesloten werd met olie, dan waren de hoeveelheden zilver gelijk.

De verschillen waren n.l. in dat geval niet grooter dan 0.01 % van de hoeveelheid afgescheiden zilver. Het blijkt dus, dat het electrochemisch equivalent van zilver bij drukkingen van 1 tot 1500 atm. dezelfde waarde heeft.

Vervolgens hield Prof. Dr. A. F. HOLLEMAN een voordracht over: eenige schijnbare uitzonderingen op de wet van het behoud van het substitutietype.

Voor eenige jaren werd door spreker den regel gegeven, dat een substituent, die in een benzolkern intreedt, waarin reeds een oftwee waterstof-atomen vervangen zijn, altijd op een plaats komt, die bepaald wordt door de reeds aanwezige groepen, en onafhankelijk is is van den aard der intredende groep. In de literatuur zijn enkele opgaven te vinden, die met dezen regel in tegenspraak zijn. Spreker heeft nu nagegaan of men hier met werkelijke of schijnbare uitzonderingen te doen heeft.

Een van deze uitzonderingen wordt aangetroffen bij o-jood-toluol. Bij het bromeren zou, volgens HIRTZ, ontstaan $\text{CH}_3. \text{I. Br.} = 1.2.4$, bij de nitratie daarentegen volgens REVERDIN, $\text{CH}_3. \text{I. NO}_2 = 1.2.5$. Hierbij had men echter niet streng bewezen, dat Br. hier op de plaats 4 komt.

De directe bromering van o-jood-toluol werd nu herhaald door Dr. VAN DER LINDEN. Het verkregen lichaam was een mengsel, dat overging bij $240^\circ - 275^\circ$. Voorts werd het lichaam $\text{CH}_3. \text{I. NO}_2 = 1.2.5$ gemaakt, dat gereduceerd werd tot de overeenkomstige amidoverbinding, en daarna door diazoteeren omgezet werd in $\text{CH}_3. \text{I. Br.} = 1.2.5$. Kp. $262^\circ - 265^\circ$. Om nu het door directe bromering verkregen produkt met dit laatste te vergelijken, werden beide door koking met salpeterzuur omgezet in dinitroverbindingen. Uit het door diazoteeren verkregen bromide ontstond op deze wijze $\text{CH}_3. \text{NO}_2. \text{Br. NO}_2 = 1.2.5.6$. Smp. 104° .

Uit het produkt van de directe bromering ontstond een dinitrobroom joodtoluol, smp. 181° , in geringe hoeveelheid, naast een lichaam, dat weinig Br en I bevatte, en dat bij 93° smolt. Deze laatste stof bleek nu te zijn een eutektisch mengsel van het bij 104° smeltende lichaam en het bij 181° smeltende lichaam. Dit eutektisch mengsel bevat grootendeels $\text{CH}_3. \text{NO}_2. \text{Br. NO}_2 = 1.2.5.6$, waaruit volgt, dat het door direkte bromering van o-jood-toluol verkregen produkt in hoofdzaak $\text{CH}_3. \text{I. Br.} = 1.2.5$ is.

De regel van het behoud van het substitutietype is hier dus bevestigd, Br treedt op dezelfde plaats in als NO_2 .

Een tweede uitzondering bestaat hierin, dat bij het bromeren van o-chloortoluol het broom op de metaplaats van chloor komt, terwijl bij het nitreeren de NO_2 -groep de p-plaats zou innemen. Nu ontstaan bij het chloreeren van o-chloortoluol verschillende isomeren, evenzoo bij het bromeren van o-joodtoluol. Het is dus zeer waarschijnlijk, dat ook bij het bromeren van o-chloor-toluol een mengsel van verschillende isomeren ontstaat.

WITGERODT en SALZMANN, die deze reactie bestudeerden, hebben de chloorbroomtoluolen omgezet in chloorbroombenzoëzuren, en deze door gefractioneerde kristallisatie trachten te scheiden. Ze vonden daarbij slechts de zuren $\text{COOH. Cl. Br.} = 1.2.4.$ en $1.2.6.$ Aangezien echter de scheiding van deze zuren buitengewoon moeilijk is, bewijst dit geenszins, dat er geen andere zuren aanwezig zijn.

Als derde uitzondering noemde spreker de chloreering van o. chloor-nitrobenzol, met antimoonchloride als katalysator, waarbij $\text{Cl. NO}_2.$ Cl. 1.2.4, 1.2.6, en $1.2.5.$ zouden ontstaan. Dit laatste lichaam smelt bij $31^\circ - 32^\circ$. Een herhaling van deze proeven leverde wel is waar een lichaam, dat bij $31^\circ - 32^\circ$ smolt, maar dit was niet anders dan een eutektisch mengsel van de isomeren $1.2.4$ en $1.2.6.$

Toevallig valt het smeltpunt van dit eutektikum samen met dat van het isomeer $1.2.5.$ Het blijkt dus, dat het isomeer $1.2.5,$ niet gevormd wordt, wat volkomen in strijd zou zijn met den substitutie regel, daar hier de intredende groep op de meta-plaats ten opzichte van chloor, en op de para-plaats ten opzichte van NO_2 zou komen. Ten slotte vermeldde spreker, dat GRIESS, bij de nitratie van m-oxybenzoëzuur, de isomeren $\text{COOH. OH. NO}_2, = 1.3.5, 1.3.2,$ en $1.3.4,$ meende verkregen te hebben. JUNGIUS heeft deze zuren bereid, maar ze niet identiek gevonden met de zuren, die door direkte nitratie ontstaan, zoodat ook deze uitzondering vervalst.

Spreker besluit dus, dat de uitzonderingen op den substitutieregel, die men in de literatuur vindt, bij nader onderzoek blijken geen uitzonderingen te zijn.

De Secretaris A. H. W. ATEN.

Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam.
 Verslag van de Vergadering van Zaterdag 30 November 1912.

E. COHEN, „*Het evenwicht tetragonaal \rightleftharpoons rhombisch tin.*”

Schr. maakt opmerkzaam op eenige onjuistheden in de critiek, welke SMITS en DE LEEUW in hun verhandeling over „*het stelsel Tin*” (zie dit Weekblad 1912, blz. 232) hebben geleverd op zijn vroegere onderzoekingen betreffende het overgangspunt tetragonaal \rightleftharpoons rhombisch tin.

A. SMITS, J. W. TERWEN en H. L. DE LEEUW, „*Over het stelsel fosfor.*”

Het onderzoek leert, dat het pseudo-stelsel van den fosfor tot het type aether-antrachinon moet behooren. De lijn voor het innerlijk evenwicht van den gesmolten *witten* fosfor is *niet* het verlengde van de overeenkomstige lijn van den *rooden* fosfor. Experimenteel worden namelijk verschijnselen waargenomen, die op het bestaan van een kritisch punt van den gesmolten *witten* fosfor wijzen ver beneden de smelttemperatuur van den *rooden*. Een en ander kon worden bevestigd door aan te toonen, dat de *dampspanningslijnen* van witten en rooden gesmolten fosfor niet tot dezelfde kromme behooren. Terwijl bij de tripelpuntstemperatuur van *rooden* fosfor (610°) voor den druk van dezen 30 atm. gevonden wordt, zou bij dezelfde temperatuur de dampspanning van den *witten* fosfor ongeveer 350 atm. bedragen, indien men zich — de kritische verschijnselen buiten beschouwing latend — de dampspanningslijn van den witten fosfor tot aan die temperatuur verlengd denkt.

L. VAN ITALLIE en J. J. VAN ECK, „*Over het voorkomen van metalen in de lever.*”

Het onderzoek van een 24-tal levers, afkomstig van op zeer uiteenloopenden leeftijd gestorven personen, leverde de volgende uitkomsten op. Terwijl arsenicum geen normaal bestanddeel is van de menschelijke lever, schijnen koper en zink daarin regelmatig voor te komen en er reeds gedurende het foetale leven te worden afgezet. De gevonden hoeveelheid koper varieert tusschen 2.9 en 30.0 mgr. per kilo lever; bij zink zijn deze waarden 17.7 en 86.8. Een verband tusschen Cu- en Zn-gehalte met leeftijd, geslacht, beroep en woonplaats schijnt niet te bestaan.

H. J. WATERMAN, „*De kringloop der stikstof bij Aspergillus niger.*”

Leent zich niet voor een kort referaat. De verhandeling is een vervolg op de in „*Folia Microbiologica 1912, Bd. I, p. 422*” verschenen publicatie: H. J. WATERMAN, *Beitrag zur Kenntnis der Kohlenstoff-nahrung von Aspergillus niger.*

PH. KOHNSTAMM en J. TIMMERMANS, „*Experimenteele onderzoekingen omtrent de mengbaarheid van vloeistoffen bij drukken tot boven 3000 atmosferen.*”

Het gelukt den schrijvers, een toestel te construeeren, waarmee het mogelijk is verschijnselen, die direct zichtbaar moeten zijn (bepaling van plooi punten), te bestudeeren bij drukken van 3000 atmosferen en hooger. Hiermede werd een aantal binaire systemen onderzocht, wat betreft het beloop hunner plooi puntlijnen. Bij het systeem nitrobenzol-dekaan bleek een minimum plooi punttemperatuur experimenteel realiseerbaar te zijn.

L. S. ORNSTEIN, „*Over de thermodynamische functies voor mengsels met reageerende componenten.*”

Met hulp van de statistisch-mechanische methode van GIBBS worden de condities voor chemisch evenwicht afgeleid.

F. A. H. SCHREINEMAKERS, „*Evenwichten in ternaire stelsels. II.*”

De in de vorige mededeeling (zie *Chem. Weekblad 1912, blz. 981*) behandelde verzadigingslijnen onder eigen dampdruk en de daaraan analoge kookpuntlijnen der met een ternaire vaste verbinding verzadigde oplossingen worden in deze verhandeling langs meer mathematischen weg afgeleid en hare eigenschappen nader besproken.

J. J. P.

Boekaankondigingen.

Die binären Metallegierungen von Dr. K. BORNEMANN, Professor an der Technischen Hochschule Aachen. Mit 38 Tafeln, enthaltend etwa 400 Abbildungen, und einem Ableselineal. Teil II (Seiten 57–111) mit den Text-Figuren 23–25 und den Tafeln 9–21, enthaltend die Legierungskurven 72–219. Halle a. S., WILHELM KNAPP, 1912, M. 9.60.

Van dit nuttige werk, van groot belang voor iedereen, die – hetzij uit een theoretisch, hetzij uit een practisch oogmerk – met alliajes te maken heeft, is 3 jaren geleden deel I verschenen. Thans zijn behandeld de legeringen van magnesium, calcium, zink, cadmium, kwik, aluminium, indium, thal-

lium, tin en lood. Ook een aantal na het afdrukken verschenen waarnemingen is in een naschrift vermeld. De figuren, grootendeels op 13 uitslaande platen verzameld, laten aan duidelijkheid weinig te wenschen over. Men moet den schrijver dankbaar zijn voor de zorg, waarmede hij de omvangrijke literatuur heeft verzameld en bewerkt. De tijd, dien hij daarmede anderen bespaard heeft, is niet gering.

Hopen wij, dat ook de ternaire alliages op dergelijke wijze een bewerker zullen vinden.

W. P. J.

Grundzüge der pharmazeutischen Chemie von HEINRICH BECKURTS.
I Band: Anorganischer Teil. Leipzig, 1912, Verlag von S. HIRZEL;
386 p.p., M. 10.—, geb. M. 11.—.

Reeds eerder wees ik erop, dat Deutsche leerboeken over pharmaceutische chemie tal van onderwerpen behandelen, welke feitelijk tot de elementaire scheikunde dienen gerekend te worden en in werken, handelende over speciale, ten deele toepaste chemie, minder op hun plaats zijn en zeker in ons land, in verband met de universitaire opleiding, gevoegelijk kunnen gemist worden, ja, beter vervangen zouden zijn door dieper gaande bespreking der technische bereidingsmethoden van de geneeskrachtige chemicaliën.

Echter, indien dit principieele bezwaar wordt ter zijde gesteld, kan ik niet anders zeggen, dan dat het mij voorkomt, dat dit werk een eenvoudige, zakelijke en helder geschreven boek is, dat én als leidraad bij de studie én als raadsman in de practijk zeker velen tot nut zal kunnen zijn. Daar het tevens tal van theoretische beschouwingen bevat, die op duidelijke wijze zijn uiteengezet, wint 't boek van BECKURTS daarmede nog aan waarde.

W. C. DE G.

Personalia, vacatures, industriële mededeelingen, enz.

Tot tijdelijk leeraar in de scheikunde aan de 2e H.B.S. met 5-j. c. te Amsterdam, is voor den cursus 1912/13 benoemd de Heer A. SLINGERVOET RAMONDT, scheik. ing., die echter, in verband met zijn benoeming te Helder, eerstgenoemde niet heeft aangenomen.

Met ingang op 16 November j.l. tot einde Aug. 1913 is benoemd tot assistent van den Hoogleraar Dr. A. SMITS aan de anorganisch-chemische afdeling van het scheikundig laboratorium der Universiteit van Amsterdam, de Heer F. ZERNIKE.

De Minister van Landbouw, Nijverheid en Handel heeft met ingang van den datum, waarop hij zijn betrekking zal aanvaarden, tot en met 31 December 1913 benoemd tot leeraar aan de Rijkszuivelschool te Bolsward Dr. I. J. RINKES te Apeldoorn.

De Minister van Binnenlandsche Zaken heeft voor het jaar 1913 benoemd tot assistent aan de Rijksuniversiteit te Groningen bij de organische chemie de Heer S. F. VAN HASSELT; bij de anorganische chemie Dr. H. S. VAN KLOOSTER en den Heer A. J. VIERDAG; bij de artseneerbereidkunde den Heer J. J. HANSMA.

Voor den tijd van één jaar is opnieuw benoemd tot keurmeester-technoloog bij de centrale magazijnen van militaire kleeding en uitrusting te Amsterdam de Heer A. TEN BRUGGENCATE, scheik. ing.

Leidsche Chemische Kring. Vergadering van 19 December. Dr. G. C. A. VAN DORP deelde eenige belangwekkende herinneringen mede aan het laatste internationale congres voor toegepaste scheikunde en de Amerikaanse chemische wereld, toegelicht door brochures, afbeeldingen, enz. Dr. P. A. DRIESSEN demonstreerde den „Dionic-Meter” (N. V. Electr. Maatsch. H. Doyer & Co., Rotterdam), een toestel voor het zeer snel vergelijken van watersoorten en andere verdunde oplossingen door weerstandsbe-paling. Dr. H. J. BACKER deelde een en ander mede over gesensibiliseerde platen voor spectrum-fotografie, waarbij hij het gesprokene toelichte door eenige proeven en foto's, o.a. van spectra. Buiten de vergadering toonde de Heer W. C. DE GRAAFF nog een gevoelige reactie op broom (van DÉNGÈS): violetkleuring van door zwaveligzuur ontkleurde fuchsine; gevoeligheid $\frac{1}{100}$ mgr.

Als leden werden aangenomen Mej. H. H. DE WOLFF, gemeente-apotheker, en Prof. Dr. P. EHRENFEST.

Genootschap ter bevordering van melkkunde. Zaterdag 14 December j.l. hield bovengenoemd genootschap zijn gewone najaarsver-gadering, waarop tot nieuwe leden benoemd werden de heeren J. BOERSMA, afdelingschef aan de Rijksseruminrichting te Rotterdam, H. W. VAN HAASELEN, veearts te Amersfoort, H. W. DE KRUIJFF, technoloog te Leeuwarden en Prof. Dr. H. P. WIJSMAN, buitengewoon hoogleeraar aan de Rijks-universiteit te Utrecht.

Tot bestuurslid werd gekozen in de plaats van Prof. Dr. J. POELS, wiens beurt van aftreden het was, Prof. Dr. D. A. DE JONG.

De heer W. C. DE GRAAFF, lector aan de Rijksuniversiteit te Leiden, hield een voordracht over de onderzoekingen door hem en Mej. A. SCHAAP verricht aangaande de bepaling van het formaldehyde-additiegetal der melk, terwijl de heer Dr. A. GORTER, privatdocent aan de Rijksuniversiteit te Leiden, een mededeeling deed aangaande de methode van melkpasteurisatie volgens het systeem van BUDDE.

Naar het „Weekbl. v. gymn. en middelb. onderw.” mededeelt, is Prof. LORENTZ voornemens op Zondagen 1, 8 en 15 Maart a.s. des namiddags in de Geheerzaal van Teyler's Stichting te Haarlem, drie voordrachten te houden over het relativiteitsbeginsel. Verdere bijzonderheden zullen later bekend worden gemaakt.

Als bijlage bij de St.-Ct. No. 296 (18 Dec.) is verschenen het verslag van het behandelde in de zevende zitting van de Internationale Commissie voor de Uniformiteit van Suikeranalyse, op Dinsdag 10 September 1912 te New-York, uitgebracht door den gedelegeerde voor Nederland en de Nederlandsche Koloniën, den Heer H. C. PRINSEN GEERLIGS.

Bevordering van de Nederlandsche Nijverheid.

De Minister van Binnenlandsche Zaken heeft aan de Ged. Staten der verschillende provinciën het verzoek gericht om in het vervolg bij de aan-schaffing van goederen ten behoeve van de onder hun beheer staande inrichtingen de gedragslijn te volgen als vervat in een schrijven van den Minister van Landbouw, Nijverheid en Handel aan de verschillende onder diens departement ressorteerende takken van dienst. In dit schrijven merkt minister Talma op, dat zijn aandacht er voor eenigen tijd op werd gevestigd, dat bij de bestellingen ten behoeve van een onder zijn departement ressorteerenden tak van dienst niet voldoende rekening werd ge-houden met de belangen van de Nederlandsche nijverheid. Op een tot den betrokken dienst gerichte vraag om inlichtingen ter zake werd o. m. ge-

antwoord, dat de eventueel daarvoor in aanmerking komende fabrikanten geen aanbod hadden gedaan, om artikelen, als waarvan sprake was, te doen vervaardigen. Voorts werd daarbij opgemerkt dat eerst, wanneer de Nederlandsche nijverheid bewezen heeft bepaalde artikelen even goed en goedkoop als het buitenland te kunnen vervaardigen, de regeering verplicht zou zijn haar door bestellingen te steunen.

Naar aanleiding van dit antwoord heeft de minister aan de betrokken takken van dienst medegedeeld, dat er bij hem twijfel was gerezen, of bij deze wijze van optreden tegenover de Nederlandsche nijverheid een juist standpunt werd ingenomen. Het kwam den minister toch voor, dat de regeering, en over het algemeen staatsinstellingen, zich niet mogen vergenoegen met een passieve houding, als volgens de bovenomschreven zionswijze blijkbaar zou zijn aan te nemen. Wanneer een artikel hier te lande vervaardigd wordt, dan dient naar 's ministers opvatting de ambtenaar, die bestellingen te doen heeft, zich door onderzoek ervan te vergewissen of zijn aanvankelijke meening juist is. Om inlichtingen deswege kan men zich steeds wenden tot de afdeling Handel van zijn departement.

Blijkt het, dat het artikel niet hier te lande vervaardigd wordt, doch wel nauw verwante artikelen en dat een industrie bestaat, die de vervaardiging van het gevraagde artikel wellicht zou kunnen ter hand nemen, dan dient met industriëelen, die hiervoor in aanmerking komen, overleg te worden gepleegd, en dienen zij te worden aangemoedigd om met de fabricatie te beginnen. Die aanmoediging kan ook hierin bestaan, dat men bij wijze van proef een order opdraagt, zonder al te streng een parallel te trekken met het vreemde voortbrengsel, noch wat den prijs noch wat de uitvoering betreft. Wat dit laatste aangaat, natuurlijk op zulk eene wijze, dat aan de eischen van den dienst niet te kort wordt gedaan. Wanneer het Nederlandsche artikel reeds aanvankelijk aan de te stellen eischen voldoet, behoeft in zulk een geval niet van het verleenen van een order te worden afgezien, omdat het buitenland wellicht een meer volmaakt product oplevert.

Naar 's ministers meening valt in het algemeen in het oog te houden, dat bestellingen ten behoeve van een tak van staatsdienst zoo moeten worden gedaan, dat van deze zooveel mogelijk opvoedende kracht voor de Nederlandsche nijverheid uitgaat.

De minister verzoekt in het vervolg met het bovenstaande wel de noodige rekening te willen houden.

(N. R. Ct.)

Ingekomen verhandelingen.

J. J. BLANKSMA, Bestanddeelen van Lycoperdon borista L.
J. J. BLANKSMA, Derivaten van p-xylool.

Erratum.

Blz. 869, regel 12 v.b. staat: 2. chloor-3.6. dibroom-4. aminobenzaldehyd,
lees: 2. chloor-3.5. dibroom-4. aminobenzaldehyd.

Correspondentie.

N. te M. Een onzer lezers raadt U aan: BERTELSMANN'S „Die Erzeugung und Verwendung des Leuchtgases, 1911" (2 deelen, aangekondigd in dit Weekblad 1912, 872; een ander de methoden, vermeld door den Heer J. RUTTEN, in Scheikundig Jaarboekje 1902, 137—165; een derde A. J. VAN EYNDHOVEN'S „De gasfabrikant in het laboratorium, 1889", hoewel dit wel wat verouderd is.