

# CHEMISCH WEEKBLAD.

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

Nr. 12.

22 Maart 1913.

10<sup>e</sup> Jrg.

INHOUD: Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — S. H. BERTRAM, chem.-stud., Over een nieuwe bepaling van glycerine. — A. J. KLUYVER, scheik. ing., De nieuwere onderzoekingen op het gebied der alcoholgisting. — Personalialia, vacatures, industriële mededeelingen, enz. — Octrooien. — Ingekomen verhandeling. — Correspondentie.

## Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging.

### *Aangenomen als Lid:*

W. STURM, cand. scheik. ing., Nieuwe laan 58, Delft.

Dr. J. J. L. VAN RIJN, Rijkslandbouwconsulent, London, Ealing, 50 Mount Park Road.

\* \*

De N.V. Chemische Fabriek „Naarden” te Naarden is donateur geworden der N. C. V.

\* \*

### *Candidaat-Lid:*

J. C. RUDER, scheikundige a. d. Nederl. Gist- en Spiritusfabriek te Delft, voorgedragen door Dr. H. P. BARENDRECHT en Dr. W. P. JORISSEN.

\* \*

### *Adresveranderingen:*

Dr. H. J. PRINS, T., Zaandam, Gedempte Gracht 27.

J. PH. PFEIFFER, T., Semarang, Karang Tengal 23.

J. MANSCHOT, T., Fabricage-chef suikerfabriek Brangkol, Modjokerto (Java).

\* \*

Teneinde de Statutenwijzigingen, besproken in de Alg. Vergadering van 21 Dec. 1912 te Rotterdam (zie Chem. Weekbl. 1913, blz. 16), tot stand te kunnen brengen, moet, daar het door art. 27 der Statuten vereischte aantal leden in de buitengewone Algemeene Vergadering, 22 Maart te Utrecht gehouden, niet aanwezig was, volgens art. 27 der Statuten nog eene **Buitengewone Algemeene Vergadering** worden gehouden. Deze zal plaats vinden:

**Donderdag 27 Maart 1913, des voormiddags te 11 uur,  
in de collegekamer voor org. chemie te DELFT.**

A g e n d a :

1. Opening door den Voorzitter.
2. Voorstel tot wijziging van enkele art. der Statuten :
 

Het Alg. Bestuur stelt voor:

Art. 5 te lezen: De Vereeniging bestaat uit: *a.* Leden, *b.* Leden-Donateurs, *c.* Eereleden, *d.* Donateurs.

Art. 6 te lezen: Om lid of lid-donateur te worden enz.

\* „ bij te voegen achter candidaat-lid: candidaat-lid-donateur.

„ 7 bij te voegen: Vereenigingen, al of niet rechtspersoon en van welken aard ook (maatschappen en vennootschappen inbegrepen), kunnen niet dan donateur zijn.

Art. 8 te lezen: Leden, leden-donateurs, eereleden en donateurs hebben gelijkelijk het recht de Algemeene Vergaderingen bij te wonen.

De leden, leden-donateurs en eereleden hebben aldaar eene gelidige stem.

Art. 9, den laatsten zin te lezen: Eereleden verliezen die hoedanigheid alleen door bedanken of overlijden; leden-donateurs of donateurs door bedanken enz.

Art. 10 bij te voegen achter lid: lid-donateur.

Art. 12 „ „ „ in de 1<sup>e</sup> alinea achter leden: leden-donateurs, en de 2<sup>e</sup> alinea te lezen: De jaarlijksche bijdrage en het entreegeld der leden en het minimum van het door de leden-donateurs en donateurs jaarlijks enz.
3. Wat verder ter tafel zal worden gebracht.
4. Sluiting der Vergadering.

Namens het Algemeen Bestuur:

Dr. P. A. MEERBURG, *Secretaris*,

Drift 14, Utrecht.

---

# OVER EEN NIEUWE METHODE TER BEPALING VAN GLYCERINE.

DOOR

Š. H. BERTRAM.

Van de talrijke methoden ter bepaling van glycerine, welke tot nu toe bekend zijn, zijn feitelijk alleen de acetin-methode en de oxydatie-methoden nog in gebruik. Beide hebben haar bezwaren: de acetin-methode is zeer omslachtig en tijdroovend, terwijl het feit, dat glycerine reeds bij 100° met waterdamp merkbaar vluchtig is<sup>1)</sup> een bron wordt voor fouten; de oxydatie-methoden hebben het nadeel, dat noch de organische stof, die de glycerine altijd begeleidt, noch de alcohol noodig bij het verzeepen der vetten en het extraheeren der zeepen, geheel te verwijderen is. Daardoor wordt een te hoog glycerine-gehalte gevonden.

Een en ander heeft mij doen zoeken naar een nieuwe methode ter bepaling van glycerine, waarin ik meen te zijn geslaagd.

De methode berust op de vorming van een oplosbare koperglycerine-verbinding, wanneer kopersulfaat in de koude bij een alkalische glycerine-oplossing wordt gevoegd. Zij wordt als volgt uitgevoerd:

Voor vetten en zeepen verkrijgt men de glycerine-oplossing op gelijke wijze als bij de oxydatie-methoden: ongeveer 20 gr. vet worden met alcoholische kaliumhydroxyde verzeept, hierna met azijnzuur de vetzuren afgescheiden, waarna afgefiltreerd en uitgewasschen wordt. Het filtraat wordt met kaliumhydroxyde neutraal gemaakt, waarna de organische stof met lood-acetaat wordt neergeslagen, tot een nieuwe druppel geen neerslag meer geeft. Dit neerslag wordt daarna afgefiltreerd, uitgewasschen en het filtraat tot 1 Liter aangevuld. 100 c.c. van het filtraat worden nu alkalisch gemaakt met een grooten overmaat 2n. KOH-opl.; daarna wordt in de koude toegevoegd een 10-proc.  $\text{CuSO}_4$ -opl., totdat een blijvend neerslag van koperhydroxyde ontstaat. Nu wordt direct afgefiltreerd en het filter eenige malen nagewasschen.<sup>2)</sup> Het filtraat is blauw gekleurd door

1) Zie: Zeitschr. f. anal. Chemie 23, 323.

2) Wil men het lastige filtrereen en uitwasschen voorkomen, dan kan men in een maatkolf het  $\text{CuSO}_4$  toevoegen tot een zeer weinig blijvend neerslag is ontstaan (zoodat de fout, die gemaakt wordt door het volumen hiervan te verwaarloozen, zeer gering is) en dan een evenredig deel affiltrereen.

de daarin aanwezige koper-glycerine-verbinding. Met azijnzuur wordt nu zuur gemaakt, overmaat KJ toegevoegd en het afgescheiden jodium getitreerd met 0,1 n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -opl.

Allereerst werd de methode getoetst aan een zuivere glycerine-oplossing van 9,60% (bereid door glycerine op te lossen in water, pyknometrisch het S.G. en daaruit met behulp van den tabel het gehalte te bepalen).

Achtereenvolgens werd gevonden :

9,60%                      9,56%                      en 9,60%,

wanneer tenminste wordt aangenomen, dat de koper-glycerine-verbinding gevormd is uit 1 atoom Cu en 2 mol. glycerine.

Dus  $1 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 1 \text{ J} = 1 \text{ Cu} = 2 \text{ C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ .

Vervolgens werd de methode gebruikt ter bepaling van het glycerine-gehalte van Chineesche houtolie en Walvischtraan, waarbij ik tevens vermeld de cijfers gevonden met behulp der andere methoden.

Oliesoort	Acetinmeth.	Bichromaatmeth.	Cu-methode
Chin. houtolie	12,5	14,3	12,55
	12,4	14,5	12,5
Walvischtraan	13,6	14,5	14,3
	13,8	14,8	14,4

Zoals na de bovenstaande beschouwingen verwacht kon worden, geeft de bichromaat- hoogere, de acetin-methode lagere resultaten. De nieuwe methode is natuurlijk, behalve voor zuivere glycerine en vetten, ook te gebruiken voor zeepen, benevens voor mengsels van oliën en was, omdat Cu zich niet verbindt met de in was aanwezige eenwaardige alcoholen. Dit is een groot voordeel, omdat daarvoor de andere methoden niet kunnen worden gebruikt; de oxydatie-methode niet, omdat naast de vetten veel organische stof aanwezig is, de acetin-methode niet, omdat in was stoffen met OH-groepen voorkomen.

Toen ik de methode had uitgewerkt, werd ik erop gewezen, dat het principe reeds gepubliceerd was door JOHN MUTER <sup>1)</sup>. Het verschil in uitvoering bestaat hierin, dat MUTER uitgaat van een glycerineopl. van bepaalde sterkte -- en deze is zeer lastig te verkrijgen -- en het koper op een minder nauwkeurige wijze bepaalt, terwijl naast de bepaling een blanco proef noodzakelijk is.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anal. Chemie 21, 130.

Om het aannemen, dat de koper-glycerine-verbinding 1 Cu op 2 glycerine bevat, waartoe de gevonden cijfers dwongen, ook experimenteel te bewijzen, heb ik getracht de verbinding te isoleeren. Dit gelukte door glycerine, kali en een geconcentreerde kopersulfaat-oplossing bij elkaar te brengen, en de gevormde kristallen snel af te filtreeren. De stof, zoowel als haar oplossing, ontleden snel, vooral bij hogere temperatuur. In die kristallen is de verhouding van koper tot glycerine gevonden door in de oplossing het koper jodometrisch en de glycerine met de permanganaat-methode te bepalen. Gevonden werd op 1 Cu 1,98 resp. 1,95 glycerine, zoodat mag worden aangenomen een verhouding van 1 Cu op 2 mol. glycerine.

Ook in dit opzicht bestaat verschil tusschen mijn arbeid en die van MUTER, die van eene zuivere glycerine-oplossing van bekende sterkte uitgaat.

In hoeverre deze Cu-glycerine-verbinding stabiel is en zich quantitief vormt bij verschillende temperaturen en concentraties, is nog in onderzoek.

Later hoop ik gelegenheid te hebben te onderzoeken, op welke wijze deze Cu-glycerine-verbinding is samengesteld.

*Delft*, Tech.-Chem. Laboratorium der  
Techn. Hoogeschool, Maart 1913.

## DE NIEUWERE ONDERZOEKINGEN OP HET GEBIED DER ALCOHOLGISTING <sup>1)</sup>.

DOOR

A. J. KLUYVER.

Het feit, dat een suikerhoudende vloeistof, die men aan de lucht laat staan, veelal een bepaalde verandering ondergaat, die men thans met den naam van gisting bestempelt, is reeds van oudsher bekend. Dat zich hierbij koolzuur en „wijngeest” vormt, werd eveneens reeds aan het einde der 18<sup>de</sup> eeuw vastgesteld. Den langen lijdensweg, dien men echter nog heeft moeten afleggen, alvorens men in het bij deze omzetting optredende neerslag, de gist, het eigenlijk werkzame agens zag, mag hier wel bekend verondersteld worden. Evenmin wil ik trachten den jarenlangen strijd te schilderen die zich

<sup>1)</sup> Naar een voordracht, gehouden in het Delftsch Natuurwetenschappelijk Gezelschap op 7 Februari 1913.

afspeelde tusschen hen, die de leer voorstonden, dat de alcoholgisting onafscheidelijk gebonden zou zijn aan het levensproces der gist, en hen, die een zuiver chemische verklaring der suikerontleding aannamen.

Hoe vermakelijk, tenminste voor ons tegenwoordig, deze kamp ook gevoerd werd en hoe ingenieus de proeven ook waren, die achtereenvolgens verricht werden, hierover wil ik niet in bijzonderheden treden en liever alleen nog een kort overzicht geven van de omstandigheden, die voerden tot de ontdekking in 1897 der „zymase" door EDUARD BUCHNER, d. i. dus van een stof, die in staat was in oplossingen, die geheel vrij waren van intacte cellen, alcoholgisting te bewerken.

Hierdoor droeg de hardnekkig verdedigde, doch experimenteel volkomen ongegronde hypothese, door MORITZ TRAUBE reeds in 1858 uitgesproken, tenslotte de overwinning weg.

Hoewel deze, uit analogie aan de toen langzamerhand meer bekend wordende enzymprocessen, opgestelde hypothese bijna 40 jaren lang allen experimenteelen steun miste, heeft het aan pogingen ter verkrijging hiervan niet ontbroken; maar zelfs een PASTEUR had hier geen succes.

De geschiedenis van de ontdekking der „zymase" is dan ook zeer merkwaardig en wordt dikwijls in een onjuist daglicht geplaatst; daarom wil ik ze hier beknopt weergeven <sup>1)</sup>.

HANS BUCHNER hield zich in 1893 bezig met het bereiden van werkzame extracten uit verschillende bacteriënsoorten en wel voornamelijk in aansluiting met de proeven, die KOCH genomen had ter bereiding van tuberculine uit tuberkelbacillen. Hij kwam hierbij tot de overtuiging, dat het vóór alles noodig was den cel- en protoplasma-wand te verscheuren en in overleg met EDUARD BUCHNER besloot hij te trachten dit langs mechanischen weg te bewerkstelligen. Zij slaagden hierin door de bacteriën met fijn zand te wrijven en gebruikten het aldus verkregen praeparaat voor injecties bij dieren. Bij de voorloopige proeven deed een gebrek aan een voldoende hoeveelheid materiaal zich storend gevoelen. Om deze reden werd besloten de proeven allereerst voort te zetten met uit gist langs dezen weg verkregen sap. Een laatste moeilijkheid, n.l. de zuivering van het extract van fijn zand en ongescheurde cellen werd door HAHN overwonnen, door aan de fijngewreven massa infusoriën toe te voegen en de hierdoor ontstaande deeg bij een hoogen druk uit te persen.

1) Zie o. a. München. Med. Wochenschr. 1908, 342 en 515.

Het aldus verkregen sap werd uitsluitend voor proeven bij dieren gebruikt, doch had nu nog één bezwaar: het bedierf vrij spoedig. Juist in verband met de injecties, konden de gewone antiseptica niet worden toegepast: het gelukkige denkbeeld kwam op, om als zoodanig een sterke suikeroplossing toe te voegen — en de „zymase” was ontdekt!

Het langs dezen weg verkregen gistperssap is een dikke, geelbruine vloeistof, die behalve het eigenlijke de alcoholgisting bewerkende agens, door BUCHNER zymase genoemd, nog vele andere enzymen bevat, als invertase, maltase, glycogenase, geringe hoeve. diastase, katalase en verder vooral een sterk proteolytisch werkend enzym, de endotrypsine. De aanwezigheid van dit laatste is vrij zeker de oorzaak, dat gistperssap, hetwelk men gedurende eenigen tijd bewaart, vrij snel in gistkracht achteruit gaat.

Door ALBERT en door RAPP werden spoedig nog andere methoden gevonden om tot een dood maar gistkrachtig materiaal te geraken, waarvan vooral het procédé, waarbij gist achtereenvolgens met aceton en met aether wordt behandeld, een zeer bruikbaar praeparaat oplevert. Deze praeparaten, die men onder verschillende benamingen zooals „Acetondauerhefe”, hefanol, zymin, in den handel aantreft, zijn wel een bewijs voor de opvatting, dat de gisting in dergelijke gevallen geheel zonder medewerking van wat wij tot op heden onder „levend protoplasma” verstaan, verlopen. Met water kan men uit dergelijke praeparaten geen zymase uittrekken: hiertoe moet men ook eerst de celmenbramen weer met zand fijn wrijven.

BUCHNER en verschillende medewerkers onderzochten in een reeks van zeer zorgvuldige proeven het gedrag der zymase onder zeer verschillende conditiën, en hun waarnemingen werden spoedig door vele anderen volledig bevestigd <sup>1)</sup>.

Voor de nadere bestudeering der zymase moet, gezien de vrij groote experimenteele bezwaren die de bereiding van het gistperssap volgens BUCHNER met zich brengt, de ontdekking door A. VON LEBEDEV <sup>2)</sup> van een veel eenvoudiger werkwijze, om tot een gisting-actieve vloeistof te komen, zeer zeker van buitengewoon groot belang geacht worden. Hoewel hiermede de geschiedenis van onze nadere kennis van het gistingproces ver vooruit geloopt wordt, moge hier

<sup>1)</sup> Voor verdere bijzonderheden zie: EDUARD BUCHNER, HANS BUCHNER en M. HAHN, Die Zymasegärung, München (1903) en ook A. HARDEN, Alcoholic Fermentation, London, 1911, waaraan hier verschillende gegevens ontleend zijn.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem. 73, 447 (1911); Compt. rend. 151 (1911).

een korte beschrijving van zijn werkwijze, die door iedereen gemakkelijk te herhalen is, volgen.

Een groote hoeveelheid biergist wordt goed met water gewasschen en daarna met een gewone handpers geperst. Daarna wordt de gist in een dunne laag op filtreerpapier uitgespreid en gedurende twee dagen bij 25—30° C. gedroogd <sup>1)</sup>. Wil men hieruit het werkzame sap bereiden, dan wrijft men het materiaal met de drievoudige hoef. water op en plaatst de massa gedurende 6 uur <sup>2)</sup> bij 35°. Gedurende dezen tijd en vermoedelijk ook al bij de voorafgaande droging, heeft een sterke autolyse der gist plaats en de protoplasmawand wordt blijkbaar gemacereerd en doorlaatbaar voor de in het inwendige der cel aanwezige stoffen d. i. dus ook voor de zymase. Men behoeft de massa nu slechts op een vouwfilter te filtreren en verkrijgt dan een gistingsactieve vloeistof, die wat gistkracht aangaat BUCHNER's perssap meestal overtreft. In vergelijking met dit laatste heeft het nog het groote voordeel dat het nagenoeg glycogeenvrij is en dus practisch geen zelfgisting vertoont. Bovendien kan men de gedroogde gist geruimen tijd onveranderd bewaren en kan men zoo over een lang tijdsverloop voor vergelijkende proeven een praeparaat van constante activiteit verkrijgen.

Dit zoog. „maceratiesap” van von LEBEDEV bezit verder in hoofdzaak dezelfde eigenschappen als het Buchner'sche perssap en wordt tegenwoordig veelal in plaats van dit laatste gebruikt. Keeren wij daarna terug tot het jaar 1903, om de beteekenis na te gaan, die de ontdekking der zymase heeft gehad voor het inzicht in het verloop van het gistingproces.

In den aanvang was deze zeer gering, maar voortgezette proeven met het perssap brachten de belangrijke rol aan het licht, die men ongetwijfeld aan de phosphaten bij de gisting moet toekennen.

De geschiedenis van deze ontdekking is weer zeer merkwaardig en ook hier waren het proeven op het dierlijk physiologisch gebied, die tot geheel andere waarnemingen leidden, dan waarnaar gezocht werd. Steunende op proefnemingen van ALLAN MACFAYDEN, vond HARDEN <sup>3)</sup> in 1903 al, dat als men bloedserum aan een zymasegisting toevoegde er een veel sterkere gisting intrad dan bij afwezigheid hiervan. Hij verklaarde dit uit het feit, dat het er in het serum

<sup>1)</sup> Een dergelijk praeparaat (Trockenhefe n. v. LEBEDEV) is ook in den handel verkrijgbaar.

<sup>2)</sup> v. LEBEDEV geeft aan 2 uur; ik verkreeg echter betere resultaten bij langeren duur.

<sup>3)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. 36, 715 (1903).



een stof aanwezig zou zijn, die de werking der endotrypsine op de zymase remde. Hij vermoedde, dat evenals in zooveel gevallen ook de eindproducten der trypsine-werking dit zelfde gedrag zouden vertoonen. Hij liet daarom perssap staan, tot de eiwitten verdwenen waren, kookte deze vloeistof op en verkreeg inderdaad, als hij dit aan een perssapgisting toevoegde, een versnelde koolzuurproductie.

Later bleek echter ook gekookt versch perssap deze werking uit te oefenen. Inderdaad is ook nog door onderzoekingen uit den laatsten tijd <sup>1)</sup> vastgesteld, dat gekookt perssap een sterk anti-proteolytische werking uitoefent, maar al spoedig bleek dat hieraan de versnelling toch niet toe te schrijven was, maar dat twee andere factoren in het spel waren.

HARDEN en YOUNG <sup>2)</sup> toonden in 1904 namelijk aan, dat deze verhoogde gistingssnelheid toe te schrijven was: 1° aan de aanwezigheid van phosphaten en 2° aan de aanwezigheid van een van de eigenlijke zymase verschillend coferment in het gekookte perssap.

De waarneming, dat de phosphaten een versnellenden invloed uitoefenen, was niet nieuw, maar aan HARDEN en YOUNG komt ongetwijfeld de eer toe, het eerst op de fundamenteele beteekenis der phosphaten bij de gisting gewezen te hebben.

Zij vonden namelijk (en onafhankelijk van hen ook L. IWANOFF) dat phosphorzuur bij de gisting in een organisch gebonden, met magnesiमितuurstof niet te praecipiteeren vorm overgaat.

Omtrent den aard der verbinding verkeerde men aanvankelijk in het duister, tot in 1907 IWANOFF <sup>3)</sup> er in slaagde ze te isoleeren. Met phenylhydrazine gaf de verbinding een stof, die hij voor een osazon van een triosephosphorzure ester aanzag. YOUNG <sup>4)</sup> bereidde kort hierop het loodzout van de phosphorverbinding en stelde daarvoor voorloopig de formule  $C_3H_5O_3PbPO_4$  op.

Een grooten vooruitgang bracht echter het onderzoek van von LEBEDEV <sup>5)</sup>, die een zeer eenvoudige, door iedereen gemakkelijk na te volgen bereidingsmethode aangaf, namelijk de toevoeging van aceton aan het resulterende gistingsmengsel van suiker, phosphaat en „Trockenhefe”. Hij stelde vast dat glucose, fructose en mannose

1) BUCHNER en HAEHN, *Biochem. Zeitschr.* **26**, 171 (1910).

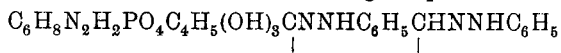
2) *Proc. Chem. Soc.* **21**, 189 (1905).

3) *Zeitschr. f. physiol. Chemie* **50**, 281 (1907); *Centr. bl. f. Bakt.* **II**, 241 (1909).

4) *Proc. Chem. Soc.* **23**, 213 (1910).

5) *Biochem. Zeitschr.* **28**, 213 (1910); *Ibid.* **36**, 248 (1911).

dezelfde verbinding opleverden en wel een verbinding van een hexose met phosphorzuur. Het bewijs hiervan werd geleverd door de isoleering van een goed gekarakteriseerd osazon, dat moest worden opgevat als en waarvan de samenstelling klopte met



d. i. dus een phenylhydrazinezout van een phosphorzuur-hexosazon. YOUNG <sup>1)</sup> die eerst het bestaan van dit osazon ontkende, moest tenslotte hierin toegeven en slaagde op zijn beurt er in een verdere bijdrage te leveren tot de kennis van de phosphorzure ester. Het bleek hem, dat zich bij de gisting een verbinding vormt van twee moleculen phosphorzuur + één molecuul hexose, maar dat bij de osazonvorming zich één molecuul phosphorzuur afsplitst.

Door inwerking van verdunde natronloog op het v. Lebedew'sche osazon wordt phenylhydrazine afgesplitst en verkrijgt men het Na-zout van het hexosephosphorzuur-osazon, dat evenals verschillende andere zouten geanalyseerd kon worden. Ook werden verbindingen zooals het phenylhydrazine-zout van het hexosediphosphorzure hydrazon en het overeenkomstige p. Br. phenylhydrazine-derivaat geïsoleerd, zoodat men de waarschijnlijkheid dat inderdaad bij de gisting een verbinding van één mol. hexose + twee mol. phosphorzuur zich vormt, vrij groot mag noemen.

Het laat zich begrijpen dat het merkwaardige verschijnsel van de phosphaatbinding spoedig behalve de genoemde, nog vele andere onderzoekers tot zich trok. Vermeldenswaard zijn een groot aantal onderzoekingen, die door EULER met verschillende medewerkers verricht zijn. EULER <sup>2)</sup> neemt aan, dat de vorming van de hexosephosphorzure ester verloopt onder invloed van een enzym, dat hij in verband met zijn voorstel om in het algemeen synthetisch werkende enzymen met den uitgang „ese” aan te duiden den naam van phosphatase geeft. Hij beschrijft nu gevallen waarin hij riet-suiker met „Trockenhefe” eenigen tijd liet vergisten, filtreerde en bij het filtraat phosphaat-oplossing toevoegde en dan een vrijwel volledige verestering verkreeg. Uitdrukkelijk vermeld hij, dat gedurende dit tweede proces (wat na von LEBEDEW's ontdekking van het maceratiesap mogelijk geweest zou zijn) geen gisting waar te nemen was. De phosphatase is dus hier van de eigenlijke zymase gescheiden.

<sup>1)</sup> Biochem. Zeitschr. **32**, 177 (1911).

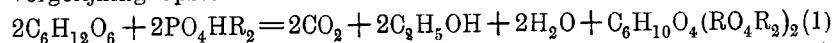
<sup>2)</sup> E. en KULLBERG, Zeitschr. f. physiol. Chem. **74**, 15 (1911); E. en OHLSEN, Ibid. **76**, 468 (1912); E. en JOHANSSON, Ibid. **80**, 205 (1912).

Men moet, wat tot dusver nog niet opgehelderd is, eerst suiker laten vergisten. Maakt men dadelijk een extract en voegt hieraan suiker toe, dan heeft geen verestering plaats.

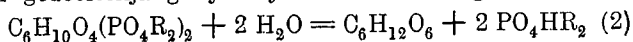
Gaan wij nu de rol na die wij aan de fosphaatbinding bij het verloop der gisting moeten toekennen, dan zijn m. i. de onderzoeken door HARDEN en YOUNG hiervoor van het grootste belang<sup>1)</sup>.

Het bleek hun namelijk, dat als men een passende hoeveelheid van een oplosbaar fosphaat (met koolzuur geneutraliseerd  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , of een neutraal reagerend mengsel van  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  en  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) toevoegt aan een gistend mengsel van glucose, fructose of mannose en perssap, de gistingssnelheid snel toeneemt, soms tot het 20-voudige der oorspronkelijke waarde, om dan spoedig weer tot nagenoeg de beginsnelheid te dalen. Zorgvuldige quantitative bepalingen leerden, dat gedurende de periode van verhoogde snelheid er juist een extra hoeveelheid koolzuur en alcohol gevormd wordt, die aequivalent is met de hoeveelheid toegevoegd fosphaat. Voegt men daarna opnieuw fosphaat toe, dan herhaalt zich hetzelfde verschijnsel.

Daar nu, zooals wij boven zagen, het fosphaat een verbinding  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4(\text{PO}_4\text{R}_2)_2$  vormt, kunnen wij voor deze omzetting dus de vergelijking opstellen:



Het feit, dat na de binding van het vrije fosphaat de gisting weer met ongeveer gelijke snelheid als oorspronkelijk plaats vindt, kunnen we verklaren, door aan te nemen dat het hexosefosphaat ook weer gedeeltelijk gehydrolyseerd wordt volgens:



waarbij het vrijkomende fosphaat zich dan weer volgens (1) onder gelijktijdige koolzuur- en alcohol-productie bindt.

De snelheid van een gewoon verloopende gisting wordt dus eigenlijk beheerscht door de snelheid, waarmede volgens (2) fosphaat wordt afgesplitst. Deze afsplitsing moet men zich dan weer denken te verlopen onder den invloed van een enzym, de phosphatase, en de hoeveelheid van dit enzym zou dan eigenlijk de gistingssnelheid bepalen en tevens de oorzaak zijn, dat de totale hoeveelheid hexosebiphosphorzuur betrekkelijk een slechts geringen invloed op deze snelheid uitoefent.

Men zou dus bij de gisting een voortdurenden kringloop van het fosphaat moeten aannemen, iets wat, gezien de aanmerkelijke

1) Proc. Roy. Soc. B 77, 405 (1906).

hoeveelheid fosphaat, die men in gist steeds kan aantoonen <sup>1)</sup> niet onwaarschijnlijk geacht kan worden.

Hoewel niet ontkend kan worden, dat deze hypothese van HARDEN en YOUNG ons in vele opzichten onbevredigd laat, geeft zij in overeenstemming met de feiten weer, dat de organische phosphorzure ester voor de eigenlijke koolzuurproductie *nevenproduct* en geen *tusschenproduct* is, iets wat bij de andere opgestelde verklaringen niet het geval is.

Het hydrolyseerende enzym, de phosphatase, heeft men kunnen aantoonen in door dialyse gistingsinactief gemaakt perssap.

Dit brengt ons er toe even in te gaan op den tweeden factor, die verantwoordelijk is voor de verhoogde gistwerking bij toevoeging van gekookt perssap. Het bleek HARDEN en YOUNG <sup>2)</sup> namelijk, dat als men perssap aan dialyse onderwierp of onder hoogen druk door een Martin's gelatinefilter perste, een scheiding bewerkt werd in twee deelen, die ieder afzonderlijk gistingsinactief waren, maar tezamen gebracht sterke gisting bewerkten. Men moet dus naast de eigenlijke thermolabiele zymase een diffundeerbaar, zooals nader bleek thermostabiel, coferment aannemen, dat niet, zooals men zou kunnen verwachten, identiek met een of ander oplosbaar fosphaat was.

De aard van het geheimzinnige coferment ligt nog vrijwel geheel in het duister; vermeld moge nog slechts worden, dat men zich op eenvoudige wijze van zijn aanwezigheid kan overtuigen, n.l. door het handelspraeparaat zymin eenige malen zorgvuldig met water uit te wasschen. De zymin vergist dan nog alleen suikers, als men weer wat van het waschwater toevoegt.

Onafhankelijk van de resultaten van HARDEN en YOUNG waren reeds vroeger andere schema's opgesteld, die het verloop van het gistproces weergaven. Bekend is in dit opzicht de voorstelling gegeven door A. v. BAYER, later uitgewerkt door BUCHNER en MEISENHEIMER, WOHL en SCHADE, waarbij melkzuur als intermediair product gevormd wordt.

Deze zoog. *melkzuurtheorie* ontleende haar belang in de eerste plaats aan de waarneming van BUCHNER <sup>3)</sup>, dat bij vergisting met perssap steeds geringe hoeveelheden melkzuur waren te constateeren, die dan bij het verdere proces soms gedeeltelijk verdwenen. De

1) LINDET, Compt. rend. 155 (1912).

2) l. c.

3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 37, 417 (1904); 38, 620 (1905); 39, 3201 (1906).

onderzoekingen van SLATOR <sup>1)</sup> toonden echter de onhoudbaarheid van deze opvatting aan.

Uitgaande van de redeneering, dat als melkzuur bij de gisting gevormd wordt, de omzettingssnelheid minstens even groot moest zijn als die van de suikers, daar anders ophooping van melkzuur zou plaats vinden, onderzocht deze de vergistingssnelheid van het melkzuur en wel in concentraties die, zooals hij daarnaast aantoonde, geen schadelijken invloed op de suikergisting uitoefenen. Het bleek hem nu dat melkzuur praktisch niet vergist wordt, terwijl later ook BUCHNER en MEISENHEIMER <sup>2)</sup> bij gisting met levende gist onder zeer bijzondere steriliteitsconditiën geen melkzuur konden aantoonen, en evenmin na toevoeging een verbruik konden vaststellen.

Men zou nu denken, dat de melkzuurtheorie hiermede van de baan was, maar toch zijn er nog steeds onderzoekers die haar gaarne in eer hersteld zagen. In een zeer uitvoerig en zorgvuldig onderzoek gelukte het namelijk FRANTZEN en STEPPUHN <sup>3)</sup> aan te toonen, dat gedurende de gisting een vorming en later een verbruik van mierenzuur plaats heeft. Hierbij werd tevens speciaal overwogen in hoeverre het mogelijk was, dat het mierenzuur zijn oorsprong dankte aan een naast de eigenlijke alcoholgisting verloopend proces. Immers door de fraaie onderzoekingen van FELIX EHRLICH <sup>4)</sup> is het gebleken, dat naast de suikergisting steeds ook verloopt een vergisting van aminozuren. Het gelukte hem hierdoor het ontstaan van de fozel, dus der hoogere alcoholen, bij de gisting te verklaren. Ook voor het barnsteen-zuur, dat reeds door PASTEUR als constant bij-product was aangetoond, kon EHRLICH den herkomst uit aminozuren aantoonen. Voor deze omzetting, n.l. van glutamine-zuur tot barnsteen-zuur, stelde hij een schema op, waarbij inderdaad mierenzuur vrij komt; nieuwere onderzoekingen van NEUBAUER en FROMHERZ <sup>5)</sup> doen echter aan deze verklaring twijfelen en maken een ontleding zonder mierenzuurvorming waarschijnlijker.

Hoe dit ook zij, FRANTZEN toonde aanmerkelijk grootere hoeveelheden mierenzuur aan, dan aan de aminozuurgisting toe te schrijven was, en men mag zeggen, dat de mogelijkheid van vorming en verbruik van mierenzuur geenszins van de hand te wijzen is. Een

1) Journ. Chem. Soc. **93**, 217 (1908).

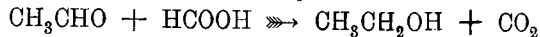
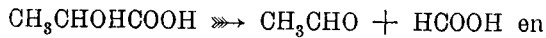
2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **43**, 1773 (1910).

3) Zeitschr. f. physiol. Chem. **77**, 129 (1912).

4) Men vergel. o. m. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40**, 1027 (1907); Biochem. Zeitschr. **18**, 391 (1909).

5) Zeitschr. f. physiol. Chemie **70**, 326 (1911).

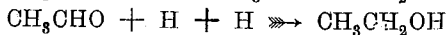
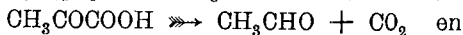
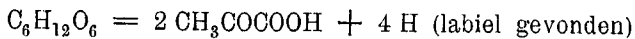
en ander brengt FRANTZEN er toe het Schade'sche schema der melkzuur-ontleding volgens:



in eer te herstellen.

Hiertoe moet echter tevens een optreden en verwerking van acetaldehyd worden aangenomen. Merkwaardig is nu dat KOSTYTSCHEW <sup>1)</sup> geheel onafhankelijk van deze beschouwingen tot een dergelijk resultaat is gekomen, hoewel hij zich overigens het verloop der gisting geheel anders voorstelt. Tegen zijn werkwijze zijn echter wel bezwaren aan te voeren, zoodat men hieraan niet te veel waarde moet toekennen voor zoover het de vorming van acetaldehyd betreft. Belangrijker zijn zijn waarnemingen aangaande de reductie van acetaldehyd tot alcohol, die onder invloed van persgist, hefanol, zymin, maceratiesap, zeer duidelijk plaats had.

In verband met het Schade'sche schema werd dit ook onderzocht bij aanwezigheid van mierenzure zouten, doch deze bleken geen duidelijke bevordering te bewerken. KOSTYTSCHEW heeft, steunende op het reeds vroeger aangetoonde parallel gaan van gistkracht en reductievermogen (t. o. van methyleenblauw), de volgende onderstelling uitgesproken:



Naast het acetaldehyd wordt dus aan het pyrodruivenzuur een voorname rol bij de gisting toegekend. Nu heeft NEUBERG met verschillende medewerkers onder de betiteling van „Zuckerfreie Hefegärungen” een reeks verhandelingen gepubliceerd <sup>2)</sup>, waarin aangetoond werd dat verschillende organische zuren en speciaal  $\alpha$ -keto-zuren met gist een sterke  $\text{CO}_2$ -afscheiding geven, die niet op een verhooging der zelfgisting is terug te voeren.

In ieder geval is het voor het pyrodruivenzuur, dat in 1-proc. oplossing even snel „vergist” wordt als een 1-proc. glucose-opl., vastgesteld, dat het bij de reactie verbruikt wordt en volgens de vergelijking  $\text{CH}_3\text{COCO}^-\text{OH} \ggg \text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{CHO}$ , dus onder acetaldehydvorming, gesplitst wordt.

Ook de alkalizouten geven een overeenkomstige omzetting, waarbij

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chemie 79, 130 (1912); 79, 359 (1912).

<sup>2)</sup> Biochem. Zeitschr. 31-47; vooral 36, 68 (1911); 43, 494 (1912) en 47, 413 (1912).

dan een zeer aanmerkelijke alkalische reactie, tengevolge van de vorming van  $K_2CO_3$ , optreedt, waardoor dan het gevormde aldehyd een aldolcondensatie ondergaat.

NEUBERG vestigt er nog den aandacht op, dat wij hier een geheel ander geval hebben dan bij de bovengenoemde vergisting der aminozuren, die alleen plaats heeft onder medewerking van de bij een gelijktijdig verloopende suikergisting vrijkomende energie. De  $CO_2$ -afsplitsing uit het pyrodruivenzuur wordt door een enzym bewerkt, waaraan NEUBERG den naam van carboxylase geeft, en gezien den innigen samenhang, die er ongetwijfeld tusschen de alcoholgisting en het ademhalingsproces der hoogere planten bestaat, is het ongetwijfeld een steun voor de algemeene beteekenis van bovenvermelde ontleding, dat ZALESKI en MARX <sup>1)</sup> de carboxylase ook in erwten konden aantonen. Ook bij de stofwisseling der hoogere dieren is de mogelijkheid, dat het pyrodruivenzuur een belangrijke rol zou spelen, zeer groot. Zoo vond PAUL MAYER <sup>2)</sup>, dat als men konijnen met pyrodruivenzuurnatrium voedde er steeds hyperglykaemie en suikerafscheiding in de urine optrad, terwijl bij uitgehongerde exemplaren glycogeenvorming plaats had. TSCHERNORUTZKY <sup>3)</sup> vond verder dat lever en spieren pyrodruivenzuur onder gelijke verschijnselen als bij de zoog. glycolyse aantasten, wat, daar er tusschen de glycolyse in de alcoholgisting reeds meerdere overeenkomst was geconstateerd, zeer zeker van belang geacht mag worden. Tenslotte hadden EHRLICH en RONA reeds vroeger de gelijkwaardigheid van pyrodruivenzuur en glucose als energie- en koolstofbron voor verschillende gistsoorten vastgesteld.

Ondanks al deze overwegingen, en ondanks het feit, dat de hypothese, dat de glad verloopende koolzuurafsplitsing bij de gisting uit een carboxylgroep zou plaats vinden, zeer aantrekkelijk is, heeft NEUBERG met bewonderingswaardige objectiviteit KOSTYTSCHEW's resultaten aan een zeer ernstige kritiek onderworpen. Het bleek hem namelijk dat de acetaldehydvorming bij de celvrije gisting geheel onafhankelijk van suikertoevoeging optreedt en dus niet een product der eigenlijke gisting is. Daar evenmin pyrodruivenzuur kon worden aangetoond, is dus de hypothese, dat deze stof een tusschenproduct der gisting zou zijn, voorloopig nog van allen experimenteelen steun ontbloot.

1) Biochem. Zeitschr. 47, 184 (1912); 48, 175 (1913).

2) Biochem. Zeitschr. 40, 441 (1912).

3) Biochem. Zeitschr. 43, 486 (1912).

Toch verdienen deze onderzoekingen volle aandacht, ook al hebben zij aan de andere zijde ongetwijfeld tot excessen aanleiding gegeven <sup>1)</sup>.

Van de andere stoffen, die men wel als tusschenproduct bij de alcoholgisting heeft beschouwd, is in den laatsten tijd vooral het dioxyaceton op den voorgrond getreden.

Reeds BERTRAND toonde voor het door hem langs biochemischen weg bereide dioxyaceton aan, dat dit langzaam vergist werd, maar eerst BOYSEN-JENSEN, gaf aan de opvatting, dat deze verbinding ook bij de suikervergisting gevormd zou worden, een zekere actualiteit.

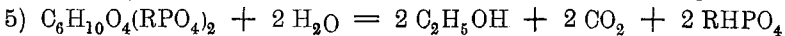
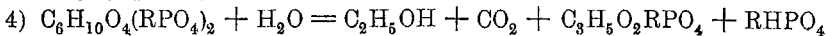
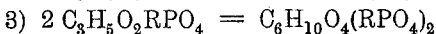
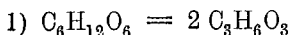
In zijn dissertatie <sup>2)</sup> beschreef hij proeven, waardoor het hem gelukt was, niet alleen in glucose (Kahlbaum) 0.22 % dioxyaceton als methylphenylglycerosazon aan te toonen, maar tevens een toename van het dioxyacetongehalte na de vergisting tot 0.67 %. Hij nam nu aan een splitsing van de glucose in twee moleculen dioxyaceton, die dan verder tot koolzuur en alcohol zouden uiteenvallen.

Het laat zich denken dat IWANOFF, die het eerst de organische phosphorverbinding isoleerde en deze als een triosephosphaat beschouwde, deze opvatting dadelijk overnam en eenigszins gewijzigd wil ook v. LEBEDEV aan het dioxyaceton een belangrijke rol toekennen.

JENSEN's onderzoekingen zijn echter door verschillende personen herhaald en niet bevestigd. Een zorgvuldig onderzoek is dat van CHICK <sup>3)</sup> die met methylphenylhydrazine wel een gekristalliseerd product verkreeg, maar dat volstrekt niet identiek was met glycerosazon.

Ook KARAUSCHANOW <sup>4)</sup> en EULER en FODOR <sup>5)</sup> verkregen een negatief resultaat.

Maar ook om andere redenen hebben HARDEN en YOUNG <sup>6)</sup> terecht kritiek uitgeoefend op de dioxyacetontheorie en in het bijzonder op het schema, zooals dit door v. LEBEDEV <sup>7)</sup> onlangs gegeven is.



1) KAROZAG, Biochem. Zeitschr. **43**, 44 (1912).

2) Zie ook: Ber. d. deutsch. bot. Ges **26**, 666 (1908).

3) Biochem. Zeitschr. **40**, 479 (1912).

4) Ber. d. deutsch. bot. Ges. **29**, 322 (1911).

5) Biochem. Zeitschr. **36**, 401 (1911).

6) Ibid. **40**, p. 458 (1912).

7) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **44**, 2932 (1911).



Dit berust op de waarnemingen, dat volgens von LEBEDEW inaceratiesap dioxyceton glad vergist en dat men, als men fosphaat toevoegt, er een verestering plaats grijpt, waarbij in ieder geval een kleine hoeveelheid van hetzelfde hexosebiphosphorzuur gevormd wordt als uit glucose onder die omstandigheden ontstaat.

Ter bestrijding beroepen HARDEN en YOUNG zich op het door hen bestudeerd snelheidsverloop bij fosphaattoevoeging; immers de snelheid is aanvankelijk het grootst; is al het fosphaat gebonden, dan is de snelheid weer op de waarde, die ze voor de toevoeging had, terug gezonken. Neemt men nu het hexosephosphaat als tusschenproduct aan direct voor de koolzuur- en alcoholvorming, dan zou men verwachten, dat de snelheid aan het einde der fosphaatbinding, dus bij de maximale hexosephosphaatconcentratie, het grootst was.

Dat dit laatste niet in hooge concentratie schadelijk op de gisting zou gaan werken, zooals v. LEBEDEW ter verklaring aannam, blijkt wel uit het feit, dat bij vernieuwde fosphaattoevoeging hetzelfde verschijnsel zich herhaalt.

Verder bestudeerden zij zorgvuldig het verloop der vergistings-snelheid van het dioxyceton, dat als tusschenproduct even snel als de suiker zou moeten worden ontleed.

Dit bleek nu volstrekt niet het geval te zijn, ook niet in concentraties, die op een gelijktijdige suikervergisting niet in het minst een vertragende werking uitoefenen, terwijl ook verder het geheele verloop een van dat der suikers afwijkend karakter vertoonde, dat mogelijk door een langzame polymerisatie van dioxyceton tot suiker zou kunnen worden verklaard.

Zoo zien wij dus tenslotte alle hypothesen, die ons een beeld willen geven van de eigenlijke splitsing van het suikermolecuul omvergeworpen en rest ons alleen de overtuiging, dat de fosphaten bij de gisting een alleszins belangrijke factor zijn, ook al verkeerren wij over den aard hunner werking nog grootendeels in het duister.

Het is niet onwaarschijnlijk, dat de nadere bestudeering van de vormingsconditiën en van het chemisch gedrag van de thans betrekkelijk eenvoudig te bereiden hexosebiphosphorzure ester <sup>1)</sup>, ons hierin eenig licht zal brengen.

---

<sup>1)</sup> Nog moge opgemerkt worden, dat men er tot dusver niet in geslaagd is, deze verbinding langs zuiver chemischen weg te bereiden; het door NEUBERG en POLLAK (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 43, 2060 (1910) bereide glucosephosphorzuur is een geheel andere verbinding, wordt bijv. niet vergist.

Op het groote belang hiervan behoeft, gezien ook den vooral door de onderzoekingen van PALLADIN, KOSTYTSCHEW en ZALESKI, steeds duidelijker wordenden samenhang tusschen de alcoholgisting en het ademhalingsproces der hoogere planten, wel niet gewezen worden!

### Personalia, vacatures, industriële mededeelingen, enz.

Aan de Universiteit te Jena is, op proefschrift „Zur Stoffwanderung in ablebenden Blättern”, magna cum laude tot doctor phil. bevorderd de heer N. L. SWART, scheikundig ingenieur te 's Gravenhage.

Bij Kon. besl. van 5 Maart is de Heer H. J. N. H. KESSENER, scheik. ing., adjunct-inspecteur van den arbeid te 's Gravenhage, met ingang van dien datum benoemd tot scheikundig ingenieur bij de arbeidsinspectie.

Tot tijdelijk leeraar in de scheikunde aan de 2e H. B. S. met 5-j. c. te Amsterdam, is benoemd de Heer S. POSTMA, chem. doct., tijdelijk leeraar in de scheikunde aan de 1e H. B. S. met 5-j. c. aldaar.

Te rekenen met ingang op 1 Februari j.l. tot het einde van den loopenden cursus, is de heer S. C. BOKHORST, chem. doct., benoemd tot assistent van den hoogleeraar Dr. A. SMITS, aan het anorganisch-chemisch laboratorium der Universiteit van Amsterdam.

Tot Directeur van den Gemeentelijken Keuringsdienst te Deventer is benoemd de Heer H. W. DE KRUYFF, technoloog b. d. Bond v. Coöp. Zuivel-fabrieken in Friesland, te Leeuwarden.

Door den Gemeenteraad van 's Hertogenbosch is, voor den tijd van 3 jaren, de keuring van eet- en drinkwaren en gebruiksartikelen opgedragen aan den Heer VAN DEN DRIES, apotheker aldaar. Zijn salaris zal f 2500.— bedragen. Hij zal minstens 1020 monsters melk onderzoeken en 680 monsters van andere waren, en mag voor particulieren geen onderzoekingen verrichten van artikelen, die onder den keuringsdienst vallen. De gemeente stelt een keurmeester aan en draagt de kosten van monsterneming, drukwerk en dergelijke. Wenscht de gemeente na afloop van de drie jaren van stelsel te veranderen, dan neemt zij de voor den dienst aangeschafte instrumenten over voor 90 % van den kostprijs.

In het Laboratorium van Prof. EYKMAN te Groningen heeft een ernstige brand plaats gevonden. Vele zijner toestellen, o. a. zijn bekende refractometer, zijn vernield.

Volgens de „Hamburger Nachrichten” zou een lid van den Senaat van Chili hebben voorgesteld, een prijs van 500.000 dollars uit te loven voor een bruikbare toepassing van het „caliche”, dat bij het winnen van het Chilisalpeter achterblijft. Men zou dan n.l. kunnen overgaan tot het verwerken van de onzuivere nitraatlagen, die tot nu toe onverwerkt blijven. Wellicht zullen er Nederlandsche chemici gevonden worden, die eventueel willen mededingen.

Ter gelegenheid van het 11e Internationaal Congres voor pharmacie zal in een der zalen van het Kurhaus te Scheveningen een tentoonstelling worden gehouden van fotografieën en afbeeldingen, betrekking hebbende op de inrichting van pharmaceutische laboratoria en apotheken. Reeds van verschillende zijden is een toezegging gedaan omtrent inzendingen op dit gebied en verwacht wordt, dat van de Ecole Supérieure de Pharmacie te Parijs, van het Instituut te Marburg, van de School of Pharmacy te Londen, van het Laboratoire de Pharmacie te Rijssel, van het Instituut te Straatsburg, van de Polytechnische school te Zurich en van de Universiteit te Bern belangrijke inzendingen zullen komen.

De verschillende hoogleeraren aan onze Nederlandsche universiteiten hebben hunne medewerking aan deze tentoonstelling toegezegd en zullen een geheel bijeen trachten te brengen om de vreemde bezoekers van dit congres een beeld te geven van het pharmaceutisch onderwijs aan onze universiteiten.

(N. R. Ct.)

Reorganisatie van de Rijkslandbouwproefstations. De Minister van Landbouw, Nijverheid en Handel heeft een supplettoire begrooting voor 1913 ingediend betreffende een reorganisatie van de rijkslandbouwproefstations. Hij stelt in zijne memorie van toelichting de noodzakelijkheid van de voorgenomen reorganisatie in het licht en hij deelt mede, dat hij, geheel in overeenstemming met het advies van de commissie van advies voor de proefstations en van zijn adviseerende ambtenaren, tot de slotsom is gekomen, dat moet worden overgegaan tot een centralisatie en specialisatie van den arbeid van de proefstations in dier voege dat worden verkregen:

1. een station voor landbouwkundige onderzoekingen op het gebied van den akkerbouw;
2. een station voor idem op het gebied van zuivelbereiding en veevoeding;
3. een station voor het contrôle-onderzoek van meststoffen;
4. een station voor het contrôle-onderzoek van veevoeder-middelen, waarin het chemisch en botanisch-microscopisch onderzoek weder worden saamgebracht;
5. een station voor het contrôle-onderzoek van zaaizaden;
6. een station voor het onderzoek van landbouwproducten en hulpmiddelen.

Het aantal proefstations wordt dus niet vermeerderd, alleen de daaraan verrichte arbeid wordt verdeeld.

Ten einde bij de uitvoering van de voorgestelde reorganisatie zoo voordelig mogelijk te werk te gaan, zonder de belangen van den dienst te schaden, is rekening gehouden met de beschikbare gebouwen en met hetgeen thans reeds door de verschillende stations is gepresteerd.

Het station te Groningen heeft zich reeds ontwikkeld en is door zijn inrichting en de plaats van vestiging aangewezen voor landbouwkundige onderzoekingen op het gebied van den akkerbouw, terwijl het station te Hooru met zijn bacteriologische afdeling en zijn proefzuivelboerderij zoo goed als pasklaar is voor het verrichten van landbouwkundige onderzoekingen op het gebied van zuivelbereiding en veevoeding.

Het station te Maastricht, een voormalig klooster, beschikt nog over een zoodanige ruimte, dat, wanneer de bovenverdieping slechts in orde is gebracht, daaraan alle thans ter onderzoek ingezonden meststoffen gemakkelijk kunnen worden onderzocht, ook dan nog, wanneer het aantal monsters met 50 % vermeerdert. Bij nog meer behoefte aan ruimte kan deze zonder veel bezwaar worden verkregen.

Het groote gebouw te Maastricht wijst deze plaats aan voor de vestiging van het station voor meststoffen-controle.

Het te Wageningen bestaande gebouw, dat thans twee stations huisvest, is met geringe kosten, ± f 5000, in te richten als station voor zaadcontrole.

Voor het onderzoek van veevoedermiddelen zal te Wageningen een nieuw gebouw moeten worden gesticht, waarvan de kosten op ongeveer f 100.000 worden geraamd.

Het onderzoek van de landbouwproducten en hulpmiddelen zal aanvanke-lijk van bescheiden omvang zijn. Het zal waarschijnlijk in het bestaande gebouw te Goes gedurende de eerstvolgende jaren voldoende ruimte vinden, terwijl de inrichting geen groote kosten zal behoeven te vergen.

Om uitvoering te kunnen geven aan deze voorstellen, zal het allereerst noodig zijn, dat het proefstation te Maastricht wordt ingericht voor de meststoffencontrole. Dit zal, met inbegrip van den aanleg eener centrale verwarming, blijkens de gemaakte raming, een uitgave vorderen van f 42.000.

Het zijn deze gelden, welke thans bij supplettoire begrooting worden aangevraagd.

Zoodra het station te Maastricht geheel is ingericht, kan de meststoffencontrole daarheen worden overgebracht, waardoor alle stations, die thans met controlewerkzaamheden overladen zijn, binnen den kortst mogelijken

tijd ontlast worden van een belangrijk gedeelte van hun arbeid. Tegelijkertijd kan het onderzoek van landbouwproducten en hulpmiddelen, voor zoover dat te Maastricht plaats vindt, naar Goes worden overgebracht. De stations te Groningen en Hoorn kunnen hun landbouwkundige onderzoekingen uitbreiden, onderscheidelijk het nog te analyseeren materiaal, hetwelk onafgewerkt is blijven liggen, onderzoeken.

Voor de begroting voor 1914 zal zijn te rekenen op den eersten termijn van de gelden, noodig voor den bouw van het station voor voedermiddelcontrole te Wageningen.

Zoodra dit gebouw gereed is, wordt de geheele voederstoffencontrole, met inbegrip van het botanisch-microscopisch onderzoek van voederstoffen, daarheen overgebracht en de bestaande opsporingsdienst van vervalschingen van veevoedermiddelen uitsluitend aan dit station verbonden.

Het proefstation voor zaadcontrole zal dan in plaats van over een deel, over het geheele gebouw te Wageningen kunnen beschikken en de huur van de thans in gebruik zijnde woningen kan worden opgezegd.

Te Goes is dan ook het onderzoek van landbouwproducten en hulpmiddelen geconcentreerd; de stations te Hoorn en Groningen kunnen zich geheel wijden aan landbouwkundige onderzoekingen.

### Aangevraagde Octrooien <sup>1)</sup>.

(Openbaarmakingen van 10 Maart 1913).

*Klasse 8c. No. 499 Ned.*, ingediend 20 Juni 1912. Machine voor het bedrukken van kettingdraden. OTTO HALLENSLEBEN, Hanau a. M.

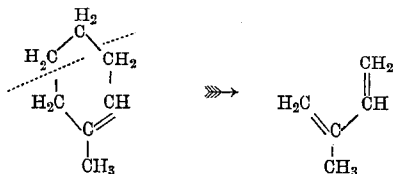
*Klasse 12i. No. 171 Ned.*, ingediend 3 Juni 1912. Werkwijze ter algeheele verwijdering van kooloxyde uit waterstof. Badische Anilin- & Sodafabrik, Ludwigshafen a. d. R.

Wanneer waterstof, die direct of indirect met behulp van kool bereid is, gezuiverd wordt door vloeibaarmaking, of door het gas te leiden over verhit kalkhydraat blijft er altijd nog een kleine hoeveelheid CO in. Daardoor is zulk gas voor sommige doeleinden niet, en voor vele minder goed bruikbaar, dan electrolytisch bereide waterstof.

Volgens de onderhavige werkwijze wordt nu al het CO verwijderd, door het gas, bij een druk van minstens 10 atm. en bij een temp. van minstens 170° C. te leiden door een geconcentreerde oplossing van een bijtend alkali. De methode is eenvoudig en niet kostbaar, en daardoor van belang, vooral voor de synthetische bereiding van ammoniak.

*Klasse 12o. No. 294 Ned.*, ingediend 7 Juni 1912. Werkwijze ter bereiding van  $\alpha$ - $\gamma$  butadieën en zijne derivaten. Badische Anilin- & Sodafabrik, Ludwigshafen a. d. R.

Gevonden is, dat koolwaterstoffen, die niet tot de klasse der terpenen behoren, en wel in het bijzonder de gehydreerde koolwaterstoffen der benzolreeks, welke tenminste een dubbele binding bevatten, bij verhitting uiteenvallen in  $\alpha$ - $\gamma$  butadieën. Is aan het koolwaterstofatoom met dubbele binding een  $\text{CH}_3$ -groep gebonden, dan ontstaat isopreen; en uit hooger gealkyleerde verbindingen homologen van isopreen. De splitsing heeft plaats volgens het schema:



Op dezelfde wijze als de gehydreerde benzolderivaten gedragen zich de analoog geconstitueerde cyclopenten.

Gaat men uit van 1-Methyl- $\Delta_2$  cyclopentaaen, dan ontstaat een kool-

1) Bewerkt door E. C. SUTHERLAND.

waterstof, die waarschijnlijk tot formule heeft.  $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2$  (piperyleen van THIELE).

De reactie wordt uitgevoerd door de dampen van de uitgangsubstanties, al of niet gemengd met indifferenten gassen, in geschikte toestellen te verhitten op donkerrood tot roodgloei-hitte. De eindproducten worden door fractioneerde destillatie geïsoleerd. Gewerkt kan worden bij gewonen druk, doch beter onder vacuum.

Bekend was reeds een gelijksoortige ontleding van b.v. cyclohexanol, waarbij de reactie echter anders verloopt.

*Klasse 13 b. No. 221 Ned.*, ingediend 4 Juni 1912. Toestel voor het zuiveren van water, dienende voor ketelvoeding en voor andere doeleinden. LEONCE SAVARY-CARLIER, Bapaume.

*Klasse 13 d. No. 370 Ned.*, ingediend 11 Juni 1912. Uit dubbelpijpen bestaande stoomoververhitter voor vlampijpketels. RICHARD BERTHOLD BECKER, Ottensen (Duitschland).

*Klasse 16 No. 128 Ned.*, ingediend 3 Juni 1912. Werkwijze ter bereiding van fosfaatmeststoffen uit phosphoriet of fosfaatgesteenten.

Voor de omzetting in citraat oplosbaar fosfaat worden geringere hoeveelheden zuur toegepast, dan tot nu toe gebruikelijk was. Fijn gemalen fosfaatgesteente wordt innig gemengd met 15 % kamerzuur (van 50° Bé en ca. 30 % water, terwijl gebruikelijk was ongeveer 50 % aan kamerzuur te nemen. Daarentegen wordt bij hogere temperatuur, n.l. bij witgloei-hitte gecalcineerd.

*Klasse 21 b. No. 384 Ned.*, ingediend 12 Juni 1912. Galvanische primaire elementen. H. D. P. HUIZER, 's Gravenhage.

*Klasse 22 a. No. 228 Ned.*, ingediend 5 Juni 1912. Werkwijze ter bereiding van nieuwe bruine kleurstoffen. Farbenfabriken vorm. FRIEDR. BAYER & Co., Elberfeld.

Twee moleculen van een tusschenproduct, verkregen door inwerking van één molecule van een tetrazoverbinding van diaminen, b.v. van benzidine, tolidine, p. fenyleendiamine op één molecule m-fenyleen- of tolydeendiamin-sulfonzuur of m-aminofenol-zulfonsuur worden gekoppeld met één molecule m-diaminodifeny lureum of met één molecule m-diamoinditylureum.

*Klasse 22 h. No. 54 Ned.*, ingediend 1 Juni 1912. Verplaatsbaar teerkook-toestel. J. TH. MITCHELL JOHNSTON, Londen.

*Klasse 23 b. No. 317 Ned.*, ingediend 7 Juni 1912. Werkwijze voor het fraktioneren van paraffine en mengsels hiervan met olie. Triester Mineraloel-Raffinerie, te Triest en KARL OPL, Triest.

Tijdens het afkoelen wordt de gesmolten paraffinemassa zoodanig geroerd, dat ze slechts horizontaal bewogen wordt, zonder dat de massadeeltjes ten opzichte van elkaar van ligging veranderen. Daardoor krijgt men groote, vaste kristallen, die zich gemakkelijk afzetten, en zoodoende zeer volkomen van de vloeibare olie bevrijd kunnen worden.

*Klasse 26 d. No. 1007 Ned.*, ingediend 17 Augustus 1912. Werkwijze voor de reiniging van lichtgassen en dergelijke. OSCAR GUILLET, Clermont-Ferrand.

Ter verwijdering van  $\text{CS}_2$  e. d. wordt het gas in tegenwoordigheid van ijzeroxyde verhit.

*Klasse 28 a. No. 248 Ned.*, ingediend 5 Juni 1912. Werkwijze om leder te harden en waterdicht te maken, door impregneeren. ADOLPHE WIGAND, Kaatsheuvel.

Splithuiden, gelooid met plantaardige looistoffen, zijn te zacht en te poreus om voor buitenzolen dienst te kunnen doen.

Volgens onderhavige werkwijze wordt het leder gehard, door het eerst onder druk of onder vacuum te impregneeren met eene oplossing van hars in b.v.  $\text{CS}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}_2\text{HCl}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$  enz., en daarna het geïmpregneerde leder gedurende 1 à 2 uur bij ca. 50° C te leggen in een oplossing van aluminiumzouten van 1 à 1½ %. Er vormen zich dan op de ledervezels resinatën, die het leder zeer hard en waterdicht maken.

*Klasse 32 b. No. 452 Ned.*, ingediend 17 Juni 1912. Werkwijze voor het vervaardigen van troebel glaswerk, emaille en dergelijke. Dr. HEINRICH KRETZER, Wallersheim bij Coblenz.

Bij het gebruik van antimoniumpyde of meta-antimoonzure natrium voor de vervaardiging van emailles heeft men het bezwaar, dat eenerzijds een deel van de antimoonverbinding door het kiezelzuur of het boorzuur van het smeltende glas opgelost wordt, waardoor de troebeling onvolkomen

wordt; terwijl anderzijds de emaille niet bestand is tegen zwakke zuren; vooral verdund wijnsteenzuur. Zulke emailles waren dus niet geschikt voor keukengereedschap. Het gebruik van tinoxide of tinhydroxide heeft het bezwaar van de hooge prijs dezer stoffen. Om hieraan tegemoet te komen, wordt volgens de onderhavige uitvinding gebruik gemaakt van gegloeide verbindingen van antimoon of tin met zuurstof en een der elementen barium, strontium, calcium, magnesium, of aluminium.

Voor de bereiding van de emaille kan men deze verbindingen niet maken, door oplossingen van antimoonzure of tinzure zouten neer te slaan met oplossingen van zouten van barium, strontium enz., daar de aldus verkregen producten te zwaar zijn.

Ze worden dus gemaakt o. a. door gloeiing van zouten van antimonium of tin, welke een in de hitte vluchtig zuurvormend oxyde bevatten en bij gloeiing hunne oxyden achterlaten, te zamen met zouten van barium, strontium, calcium, magnesium en aluminium, welke een in de hitte vluchtig zuurvormend oxyde bevatten, en die bij verhitting hunne oxyden achterlaten.

De aldus vervaardigde emailles zijn zeer gelijkmatig en wit en vrij goed bestendig zelfs tegen sterke zuren.

*Klasse 55 d. No. 515 Ned.*, ingediend 21 Juni 1912. Viltwalsen voor papiermachines. HARRY BOSSELL, Dusseldorf.

*Klasse 82 a., No. 82 Ned.*, ingediend 1 Juni 1912. Toestel tot het drogen en steriliseeren van lucht. DR. REINDER PIETERS VAN CAIJCAR, te Oegstgeest, JAN ELLERMAN, te 's Gravenhage, en HENDRIKUS JOHANNES MARTIJN, te 's Gravenhage.

*Klasse 89 c. No. 857 Ned.*, ingediend 26 Juli 1912. Werkwijze ter bereiding van superieure suiker. NIELS BREINHOLT BACH, te Modjokerto.

Bij de gewone zuivering van rietsuikersap voegt men aan het ruwsap toe gemiddeld 10 liter kalkmelk van 15° Bé per 1000 L. Daarna wordt gecarbonateerd of gesulfiteerd, men laat bezinken en dampst het dunsap in. Het verkregen diksap is gewoonlijk vrij donker gekleurd en steeds dof. Om helderder diksap te verkrijgen moet men de kalktoevoeging vergrooten b. v. tot 12 à 15 L.

Volgens de onderhavige werkwijze wordt licht gekleurd en helder diksap verkregen, zonder gebruik te maken van meer kalk.

Daartoe wordt aan het ruwsap slechts zooveel kalk toegevoegd als noodig is voor het bezinken, b. v. 6 liter kalkmelk op 1000 L. sap. Men heeft dan 4 Liter kalkmelk beschikbaar, of, bij een concentratieverhouding van dunsap tot diksap van 1:4, 16 Liter kalkmelk op 1000 Liter diksap. Deze hoeveelheid wordt na de gewone bewerkingen aan het diksap toegevoegd, dat men daarna sulfiteert en filtreert.

De kalktoevoeging aan het ruwsap geschiedt bij lage temperatuur, echter zoo vroeg mogelijk, opdat de duur van inwerking lang kan zijn. De kalktoevoeging aan het diksap kan bij hoogere temperatuur plaats hebben; echter wordt dadelijk daarna gesulfiteerd.

### Ingekomen verhandelingen.

C. H. KETNER, Uit de verslagen der Keuringsdiensten.

### Correspondentie.

J. te Z. Voor het opruimen van boomstronken in het Haagsche bosch heeft men gebruik gemaakt van Ammon-cahücit der firma Louis SAHUC te Neurenburg. Deze explosiefstof bestaat uit minstens 65 % ammoniumnitraat, hoogstens 10 % kalium-, natrium- en bariumnitraat, hoogstens 15 % nitronaphtaline, hoogstens 2 % koolstof en verder meel; ten minste volgens de mededeeling in het Tijdschr. der Nederl. Heidemaatsch. Zeer nauwkeurig is deze opgaaf niet.

F. te 's G. Van andere zijde werd ons reeds opgemerkt, dat bedoelde firma, die belangstelde in de bereiding van kunstmatige stearine door middel van waterstofperoxyde, wellicht bedoelde het „hard” maken van vloeibare vetten door katalytische hydreeing met waterstof. Zie dit Weekblad blz. 231. Eerstdaags wordt over dit onderwerp een opstel opgenomen.