CHEMISCH WEEKBLAD.

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

No. 26. 24 Juni 1916. 13e Jrg.

INHOUD: Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Verzoek van den Redacteur. — Conferentie voor voedingsmiddelscheikunde: Dr. F. H. VAN LEENT, T. Geharde vetten. — Prof. Dr. C. A. PEKELHARING en Dr. W. SCHUT, Onderzoek naar de voedingswaarde van geharde vetten. — Boekaankondigingen. — Personalia, vacatures, industriëele mededeelingen, enz. — Dr. A. J. C. DE WAAL, Octrooien. — Vraag en aanbod. — Ontvangen boeken. brochures, enz. — Ingekomen verhandeling. — Correspondentie. — G. DE CLERCQ, Quod corrigendem.

Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Candidaat-Leden :

JOH. GÖBEL, chem. cand., Goudastraat 37, Wormerveer, voorgedragen door H. VIXSEBOXSE en Dr. C. A. LOBRY DE BRUYN.

W. J. TH. AMOUNS, scheik. ing., Proefstation voor de Javasuikerindustrie, Pekalongan,

J. G. SMITS, scheik. a/h. Proefstation voor de Javasuikerindustrie, Pekalongan, beiden voorgedragen door L. G. LANGUTH STEUERWALD en Dr. T. VAN DER LINDEN.

Adresveranderingen:

J. TER HORST, scheik. ing. b/d. Bataafsche Petroleum-Mij., Lassusstraat 3, Amsterdam.

J. F. CARRIÈRE, scheik. ing., Oostsingel 54, Delft.

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

Verzoek van den Redacteur.

In den laatsten tijd is het aantal der boeken, die ter recensie werden ingezonden, gering geweest. Daarom wordt tot de lezers van het Chemisch Weekblad het verzoek gericht, een bespreking te willen inzenden van boeken, die bijv. in de laatste twee of drie jaren op chemisch of verwant gebied zijn verschenen en die niet in dit weekblad zijn aangekondigd. De registers der jongste jaargangen vermelden de reeds daarin besproken boeken. Wat den loopenden jaargang betreft, geeft de redacteur gaarne inlichtingen. De medewerking van velen zal zeer op prijs worden gesteld.

* * *

Het is in het belang van vele lezers van het Chem. Weekbl., dat de oproepingen voor het vervullen van chemische vacatures zooveel mogelijk daarin worden opgenomen. Het zal daarom stellig gewaardeerd worden, indien chemici, die een betrekking verlaten, hem, die met de zorg voor het vervullen der vacature belast is, wijzen op de wenschelijkheid de oproeping te plaatsen in het Chem. Weekbl.

Nederlandsche Chemische Vereeniging.
Nederlandsche Maatschappij ter bevordering der Pharmacie.

ZEVENDE CONFERENTIE OVER VOEDINGSMIDDELSCHEIKUNDE.

GEHARDE VETTEN

DOOR

F. H. VAN LEENT.

I. Chemische technologie.

Verschillende takken van industrie hebben altijd meer behoefte gehad aan vaste vetten dan aan de vloeibare. In den laatsten tijd is de behoefte aan allerlei vetten bijzonder gestegen en juist in hooge mate aan vaste vetten. Nu is het een feit, dat vloeibare vetten en vetzuren belangrijk goedkooper en in veel grootere hoeveelheid te verkrijgen zijn dan de vaste vetten, naar welke laatste juist de meeste vraag bestaat. Wij behoeven slechts te herinneren aan de industrieën der spijsvetten, de zeepfabrikatie, kaarsenfabrikatie en leerlooierij, die alle groote behoefte hebben aan vetten en vetzuren met een tamelijk hoog smeltpunt, veel meer dan aan de bij de gewone temperatuur vloeibare stoffen.

Spijsvetten. Om hierbij even stil te staan, merken wij op, dat de margarine als basis heeft een vast vet; vroeger was dit de oleomargarine verkregen uit rundvet, nu komen er allerlei andere vaste vetten voor in aanmerking en in den laatsten tijd juist de geharde.

Zeep. Zien wij een recept voor de bereiding van harde zeep na, dan blijkt, dat de vaste vetten hierin een hoofdbestanddeel vormen en dat alleen de zachte zeep voor het grootste deel met vloeibare vetten kan worden bereid.

Kaarsen. Van de kaarsenindustrie is bekend, dat zij als grondstof alleen kan gebruiken vetzurenmengsels van hoog smeltpunt, alleen of gemengd met paraffine, en dat het vloeibaar bijproduct, de oleïne, die grootendeels uit oliezuur bestaat, meermalen veel moeite veroorzaakt.

Men zoude dus voor de kaarsenindustrie veel van de geharde vetten kunnen verwachten, maar op het oogenblik is hier het uitzicht niet

zoo groot, dat deze industrie veel geharde vetten gaat gebruiken. De oleïne vindt thans, in tegenstelling met vroeger, gemakkelijker een plaats als grondstof voor zeep en als invettingsmiddel bij het spinnen van wol. Het prijsverschil tusschen de vaste „stearine" en de „oleïne" is nu niet zoo groot, dat er veel voordeel in gelegen zoude zijn het oliezuur tot stearinezuur te harden. De kaarsen moeten bovendien een goed uiterlijk en een helderen klank hebben, hetgeen alleen te bereiken is bij een bepaalde verhouding tusschen palmitine- en stearinezuur. Om dit met de zuren uit de geharde vetten te bereiken, schijnt bezwaren te hebben. Maar zeker kunnen de omstandigheden zoodanig worden, dat ook de kaarsenindustrie veel belang krijgt bij de vetverharding.

Leerlooierij. Behalve van traan van verschillende herkomst maakt de lederindustrie gebruik van groote hoeveelheden talk, die tot nog toe niet of moeilijk door andere vetten te vervangen was. Nu is juist de vraag naar talk voor allerlei takken van bedrijf groot; de looierij had er dus evenals de reeds genoemde industrieën veel belang bij, dat het vraagstuk van het verkrijgen van voldoende hoeveelheden vaste vetten bevredigend werd opgelost.

Als regel kan men zeggen, dat de vetzuren en hunne glyceriden, behoorende tot de verzadigde reeks, tot de vaste lichamen behooren, die van de onverzadigde reeksen tot de vloeibare. Deze laatste zijn in voldoende hoeveelheid voorhanden; het lag nu voor de hand, dat, zoo men er in slaagde, uit de vloeibare vetzuren vaste te maken, of m. a. w. uit de onverzadigde verbindingen verzadigde, aan al deze industrieën groote dienst zoude zijn bewezen.

De voornaamste in de vetten voorkomende zuren zijn:

palmitinezuur,	$C_{16}H_{32}O_2$,	smeltpunt	62°,
stearinezuur,	$C_{18}H_{36}O_2$,	„	69°.2,
oliezuur;	$C_{18}H_{34}O_2$,	„	14°,
linolzuur.	$C_{18}H_{32}O_2$,	„	$<0°$,
linoleenzuur,	$C_{18}H_{30}O_2$,	„	$<0°$,
clupanodonzuur,	$C_{19}H_{28}O_2$,	„	$<0°$.

De eerste twee der genoemde zuren behooren tot de verzadigde reeks en zijn vast, de andere tot de onverzadigde reeksen en zijn vloeibaar. Men ziet verder in, dat, als men die zuren twee of meer atomen waterstof kan laten addeeren, zij moeten overgaan in stearinezuur.

Het eerst heeft men getracht uit het oliezuur verbindingen met hooger smeltpunt te bereiden. Men heeft dit willen bereiken, door

het oliezuur om te zetten in het isomere elaïdinezuur (smeltp. 51°-52) door behandeling met salpeterzuur of zwaveldioxyde onder druk. Het product is echter gebrekkig, daar de reactie niet quantitatief verloopt en het zuur zeer moeilijk te reinigen is. Bovendien branden de kaarsen slecht.

FRÉMY ontdekte in 1855, dat de zwavelzuursplitsing van de vetten meer kaarsenmateriaal opleverde dan de verzeeping met alkaliën. De oorzaak hiervan is, dat het gevormde oleïnezwavelzuur bij de behandeling met water gedeeltelijk iso-oliezuur oplevert, dat bij 45° smelt. Een verzadigde verbinding werd zoodoende niet verkregen. In 1841 bereidde VARRENTRAPP uit het oliezuur door alkalische smelting palmitinezuur; als nevenproducten treden azijnzuur in den vorm van natriumzout en waterstof op. FOURNIER deed ook onderzoekingen in deze richting; het procédé werd door RADISSON te Marseille in het groot toegepast. De reactie verloopt volgens de formule:

$$C_{18}H_{34}O_2 + 2NaOH = C_{16}H_{31}O_2Na + C_2H_3O_2Na + H_2$$

Het voordeel is, dat een zuur van vrij hoog smeltpunt wordt verkregen, maar het nadeel, dat 10 % van het materiaal verloren gaat, zoodat het procédé op den duur geen stand heeft gehouden.

Betere resultaten verkrijgt men, wanneer door waterstofadditie het oliezuur of de verder onverzadigde vetzuren met 18 koolstofatomen tot stearinezuur worden. In 1875 reeds heeft GOLDSCMIEDT oliezuur door middel van joodwaterstofzuur en amorphen phorphorus bij 200° tot stearinezuur gehydreerd [1]). WILDE en REYCHLER verhitten het oliezuur met 1 % jodium op 280° en kookten daarna met aangezuurd water, waarbij 70 % van de stof tot stearinezuur werd. In 1897 voerde TISSIER de reductie uit door verhitting met water en zinkstof in een autoclaaf. Van al deze procédé's kan men zeggen, dat zij, fabriekmatig toegepast, niet het gewenschte gevolg hadden, zoodat in 1897 LEWKOWITSCH zich nog zeer ongeloovig uitliet over de technische uitvoerbaarheid der reductie.

Evenals zoovele andere reactiën heeft men ook getracht de reductie langs electrischen weg te verkrijgen, zoowel door electrolytische ontwikkeling van waterstof in de zuurgemaakte alkoholische oplossingen van de vetzuren of hunne esters, waarop de octrooien PETERSEN en BÖHRINGER berusten, dan wel door middel van stille electrische ontlading in een waterstofatmospheer volgens DE HEMPTINNE. Het nuttig effect van den electrischen stroom is volgens deze werkwijze slechts

[1]) Eerst ontstaat hierbij n.l. monojood-stearinezuur, dat later door reductie met waterstof in status nascens in stearinezuur overgaat.

gering, daar niet meer dan 20 % van het oliezuur in stearinezuur wordt omgezet en er veel condensatieproducten ontstaan.

WÄSER behandelt de inwerkingsproducten van zwavelzuur op oliezuur of oleïne, opgelost in kokend water, met den electrischen stroom. Deze vloeistof omgeeft de kathode, de anode staat in verdund zwavelzuur. De opbrengst zoude hierbij beter zijn dan bij andere electrolytische processen, daar gezegd wordt, dat de opbrengst aan stearinezuur 60—70 % van het uitgangsmaterieel is.

De harding der vetten is echter eerst technisch in 't groot mogelijk geworden door toepassing van een katalysater, die oorzaak is, dat de waterstof zich verbindt met de onverzadigde vetzuren. Deze katalytische processen hebben ook hun voorgeschiedenis, vooral wat betreft de reductie van andere lichamen. In 1871 reduceerde SAYTZEFF nitrobenzol tot aniline door den damp gemengd met waterstof over palladiumzwart te leiden, maar de aandacht op deze reactiën werd vooral gevestigd door de onderzoekingen van SABATIER en SENDERENS, die omstreeks 1896 begonnen zijn. In 1900 verkregen zij cyclohexaan door den damp van benzol gemengd met waterstof over verwarmd fijnverdeeld nikkel te leiden. Het voeren van oliezuur in dampvorm gemengd met waterstof over een metalen katalysator heeft echter weinig resultaat, daar de verbinding een hoog kookpunt heeft en er daardoor licht ontleding optreedt. Alleen het octrooi van SCHWÖRER berust hierop, volgens hetwelk de damp van oliezuur gemengd met waterstof geleid wordt in een kolomvormig toestel waarbinnen zich een schroefvlak bevindt, aan de onderzijde bedekt met de katalysatormassa bestaande uit nikkel fijnverdeeld over asbest. Door de hooge temperatuur is ook hier de kans op ontledingen groot. Op de glyceriden kan de methode niet worden toegepast, omdat deze niet in dampvorm kunnen worden verkregen, zoodat nog geen sprake is van de eigenlijke vetverharding, waarbij de olie in vloeibaren toestand met den katalysator gemengd en bij niet al te hooge temperatuur behandeld wordt met waterstof.

Men kan de procédés in twee groepen verdeelen. Eene, die als katalysator een metaal gebruikt en de andere, waarbij metaaloxyden, -hydroxyden of -zouten worden toegepast. De eerste groep vervalt dan nog in twee goed te onderscheiden afdeelingen, waarvan de eene werkt met nikkel, de andere met een der metalen van de platinagroep.

Hoe de katalysatoren werken, is nog niet goed opgehelderd. De definitie van OSTWALD, hierin bestaande, dat de rol van een katalysator zoude zijn, dat hij reeds plaatsgrijpende reactiën versnelt, is geen

verklaring. SABATIER neemt aan, en met hem verscheidene andere onderzoekers, dat er bij katalytische reactiën mogelijk gemakkelijk ontledende tusschenproducten zouden ontstaan. SABATIER neemt die echter nog niet als werkelijk bestaande aan. De veronderstelde mogelijkheid van de vorming is echter wel een richtsnoer bij zijn onderzoekingen geweest. In het geval van de vettenverharding zou men derhalve instabiele metaalhydriden moeten aannemen. Nu is het bekend, dat fijnverdeeld platina en vooral palladium groote hoeveelheden waterstof kunnen absorbeeren en hierdoor wordt van zelf de voorstelling eenigszins aannemelijk, dat zulke hydriden inderdaad de rol van waterstofoverbrenger spelen. Bij het gebruik van nikkel als katalysater zoude het de verbinding NiH_2 zijn of naar omstandigheden andere combinatiën van nikkel met waterstof. Het oppervlak van den katalysator is van grooten invloed; zoo zijn nikkelvijlsel en nikkelblik weinig actief, terwijl het nikkel, zoo fijn verdeeld, dat het pyrophoor is, een groote activiteit vertoont. Hoe verleidelijk de tusschenproducten-theorie ook is, zoo heeft zij toch groote bezwaren; het voornaamste is wel, dat men in 't algemeen bij katalytische processen slechts hoogst zelden een tusschenproduct heeft kunnen isoleeren. Bij het palladium heeft men gemeend een bepaald hydride te hebben gevonden; aan HOITSEMA is echter gebleken, dat tusschen 20° en 200° geen gedefinieerde verbindingen van waterstof met palladium bestaan. Vooral op grond van hunne onderzoekingen omtrent de synthese van FRIEDEL-CRAFT verwerpen BÖESEKEN [1]) en zijne medewerkers, w. o. PRINS [2]) en OLIVIER, verder ook MONTAGNE [3]) het bestaan van actief werkende tusschenproducten. Vormen zich werkelijk tusschenverbindingen, dan wordt hierdoor een deel van den katalysator onwerkzaam; alleen het vrijblijvende deel vertoont nog werking. In elk geval zal de katalytische werking zich het beste openbaren, hoe losser de verbinding is; de katalyse heeft plaats, wanneer de verbinding zich juist nog niet of niet meer kan vormen, m.a.w. als er een activeering door concentratie van de reageerende stoffen plaats heeft. Dit is nu het geval bij de vettenreductie. De metaalhydriden zijn op het punt zich te vormen, maar zij ontstaan nog niet of reeds niet meer. Hierdoor geraakt de waterstof in een uiterst actieven vorm, waardoor zij in staat is zich te addeeren aan de onverzadigde bindingen der vetzuren. De activeering van de waterstof komt tot stand door de *neiging* tot vorming van eene verbinding tusschen de reageerende

1) Rec. trav. chim. Pays-Bas **33**, 195—203 (1914).
2) Chem. Weekbl. 1914, 117, 418. 3) Ibid. 1914, 308—323.

stof en den katalysater. Volgens deze stelling beschouwt VERKADE [1]) de reactiën met colloïde katalysatoren in het bijzonder de palladiumsol van PAAL. De palladiumdeeltjes binden zeer energisch de waterstof en zijn omgeven door dit element in geactiveerden toestand, dat met het palladiumwaterstof in dissociatie-evenwicht verkeert. De gebruikte waterstof wordt aangevuld uit de gasphase. Het maximum-waterstofgebruik wordt dan beheerscht door de oplossingssnelheid, in het dispersiemiddel. Deze is constant, daar de sol vrijwel niet verandert en de waterstofdruk ook dezelfde blijft. De reactie bestaat dus uit:

1e. H_2 gas $\Longrightarrow$ (Pd H_2) $\Longrightarrow$ geact. H;

2e. de eigenlijke reactie.

Verloopt 2e sneller dan 1e, dan zal per tijdseenheid een constante hoeveelheid waterstof worden gebruikt. Het kan echter ook zijn, dat, vooral bij de katalyse door middel van edele metalen, drukverschijnselen een rol spelen. Inderdaad moet men aannemen, dat vooral de waterstof geabsorbeerd door palladium onder een hoogen druk staat, daar bekend is, dat het metaal verscheidene honderden malen zijn volume aan waterstof absorbeert. FOKIN [2]) vestigde er de aandacht op, dat de in metalen geöccludeerde waterstof de eigenschappen heeft van een vloeibaar gemaakt gas. Bij hoogen druk en relatief lage temperaturen verloopen de reductiën onder toepassing van zulke waterstof intentiever dan anders, zooals reeds IPATIEFF waarnam. Nikkelmetaal verkregen door reductie van het oxydule absorbeert 160 volumina waterstof. Een verdere grond is, dat ook bij het nikkelprocédé verhooging van den waterstofdruk de reductie vergemakkelijkt. De proeven van KALNIN, die een oplossing van alkalioleaat bij een druk van 30 atmosferen met waterstof bij 300° geheel in stearaat deed overgaan, zonder gebruik van een katalysator, geven ook een aanduiding in deze richting.

SHAW [3]) onderzocht de reductie van oliezuur in dampvorm bij verminderden druk en in vloeibaren toestand onder verhoogden druk. De dampen of het vloeibare zuur werden hierbij geleid over op puimsteen gereduceerd nikkel. Bij verminderden druk gaat de reductie tot een zeker bedrag, afhankelijk van den druk; bij den laagsten druk is de reductie het kleinst. Het ééns behandelde product, bij denzelfden druk weder met waterstof over den katalysator geleid, vertoont geen verdere reductie. Schijnbaar bestaat er voor iederen druk een evenwicht tusschen oliezuur, stearinezuur en waterstof. Stearinezuur was echter

1) VERKADE, Chem. Weekbl. 1915, 596.
2) Chem. Ztg. 1906, II, 793.
3) Journ. Soc. Chem. Ind. 1914, 771.

niet op die wijze in dezelfde bestanddeelen te splitsen; voorloopig is er dus geen verklaring voor het verschijnsel te vinden. Bij atmosferischen druk en vloeibaar oliezuur had het product na 9 uren een smeltpunt 50° en een joodgetal 46, m. a. w. het was tot ± 45 % gereduceerd. Verhooging van druk vermeerderde de reductie.

Behalve de metalen heeft men ook een groot aantal metaalverbindingen onderzocht op hun vermogen om als katalysator bij de waterstofoverbrenging te werken. In de eerste plaats het nikkeloxyde, welke methode door de groep BEDFORD-ERDMANN-WILLIAMS wordt toegepast en een ernstige concurrent is van die fabrieken, welke metalen gebruiken. Het oxyde zoude dan gereduceerd worden tot een suboxyde, dat geen verdere reductie ondergaat, maar als katalysator werkt. Dat deze opvatting tot veel strijd aanleiding heeft gegeven, zullen wij bij de behandeling dezer procédés zien.

Metalen als katalysator.

Nikkel. De eerste, die vloeibaar oliezuur tot stearinezuur reduceerde en als katalysator hierbij fijn verdeeld nikkel gebruikte, was NORMANN, die in 1902 deze bereiding vond, waarop in 1903 door de Herforder Maschinenfett- und Oelfabrik van LEPRINCE en SIVEKE octrooi werd genomen om oliezuur of oliën en vetten te behandelen met waterstof in contact met fijn verdeeld *nikkel*, kobalt of ijzer. De octrooirechten gingen over op JOSEPH CROSFIELD & SONS Ltd. te Warrington en later eveneens op ANTON JURGENS' Vereenigde fabrieken te Oss, die onder andere ook de bekende Oelwerke Germania te Emmerik in 1911—'12 oprichtten.

In groote trekken is het proces als volgt: De olie wordt gemengd met den katalysator. [1]) De bereiding hiervan is een van de moeielijkste deelen van de fabrikatie, daar de reductie van het nikkelhydroxyde of -carbonaat bij zoo laag mogelijke temperatuur moet plaats hebben, in ieder geval niet boven 360°. Men laat afkoelen in den waterstofstroom; hierna laat men den gereed zijnden katalysator in de olie vallen zonder dat het metaal met de lucht in aanraking mag komen, daar het pyrophoor is. Het mengsel van olie en nikkel komt in den hydrogenator, waarin het bij 175—190° met waterstof onder druk wordt behandeld, totdat een vet van voldoend hoog smeltpunt is verkregen. Is dit geschied, dan filtreert men uit het gesmolten vet den katalysator met filterpersen af. Deze laatste is nog herhaaldelijk te

[1]) ELLIS, The Hydrogenation of Oils, 1914, 191.

gebruiken, maar wordt ten slotte onwerkzaam door verontreinigingen. Natuurlijk bestaan verschillende methoden om deze resten weder te verwerken. Behalve vetzuren gaan de oliën zelf bij deze behandeling over in vetten van vrij hoog smeltpunt. Olijfolie, traan en lijnolie worden talkachtige massa's, katoenolie wordt in $^1/_4$ uur bij 180° tot een vast vet met een smeltpunt 61°. Van den katalysator is slechts 1 % van het gewicht van het vet noodig om een goede reductie te verkrijgen. De producten bevatten een geringe hoeveelheid nikkel, maar dit kan door raffineering verwijderd worden, zoodat de geraffineerde eetbare producten slechts hoogst geringe sporen of in 't geheel geen nikkel meer bevatten.

Deze wijze van fabricatie werkt intermitteerend; men heeft getracht het proces continu te maken, hetgeen het beste schijnt te slagen volgens de werkwijze van WILBUSCHEWITSCH. Deze gebruikt als katalysator eveneens fijn verdeeld nikkel, neergeslagen op porceleinaarde, puimsteen of diatomeënaarde. Het metaal moet verkregen zijn in pyrophoren toestand door reductie bij betrekkelijk lage temperatuur. De olie, met dezen katalysator gemengd, wordt gespoten in elkaar opvolgende autoclaven met een temperatuur van 100—160° Tegen dezen stroom van fijnverdeelde olie in, wordt waterstof gevoerd onder een druk van 9 atmosfeeren. Beneden vloeit het geharde vet af, zoodat het proces voortdurend in werking kan zijn.

Ook andere voortdurend werkende procédés zijn nog beschreven, bijv. die van ELLIS, BEDFORD en WILLIAMS, welke op soortgelijke wijzen werken.

Metalen van de platina-groep. Het lag voor de hand, dat men de metalen van de platina-groep als katalysatoren zoude aanwenden en wel voornamelijk palladium en platina. Van deze toch is bekend, dat zij zeer werkzame katalysatoren zijn en bovendien, dat zij aan den eenen kant aanzienlijke hoeveelheden waterstof kunnen absorbeeren en aan den anderen kant dit ook weder gemakkelijk loslaten. FOKIN gebruikte palladiumspons als katalysator om oliezuur in aetherische oplossing met waterstof te reduceeren; dit geschiedt bij de gewone temperatuur, WILLSTÄTTER gebruikte platinaspons voor hetzelfde doel. FOKIN [1]) verrichtte ook een vrij uitgebreid onderzoek omtrent de hoeveelheid waterstof, die onder den invloed van verschillende katalysatoren door onverzadigde verbindingen gebonden wordt en stelde voor, hieruit een waarde af te leiden, die hij „waterstofgetal" noemt en die

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1909, 1496.

in de plaats zou kunnen treden van de bepaling van het joodgetal. In den laatsten tijd zijn deze onderzoekingen hervat door KOREVAAR [1]).

In 1902 verkreeg PAAL colloïdale oplossingen van de platinametalen, die zeer bestendig zijn gemaakt door als beschermend colloïd protalbinezuur- of lysalbinezuur-natrium toe te voegen. Deze zuren zijn afbrekingsproducten van albumine, hieruit bereid door verwarming met verdunde natronloog. Een alkalische oplossing van deze stoffen, gemengd met een platina- of palladiumzout, beschermt het colloïdale metaal, dat door reductie met hydrazinehydraat wordt verkregen. Natriumoleaat in oplossing gaat door waterstof met dezen katalysator in stearaat over, vetten worden tot zoo harde stoffen gereduceerd, dat zij tot poeder kunnen worden gewreven. Ricinusolie wordt tot een kristallijne massa met een smeltpunt 77—81° en een joodgetal 0.6. De reductie geschiedt in alkoholische oplossing. Andere oliën worden gereduceerd in den vorm van waterige emulsiën. De palladiumsol, bereid volgens PAAL en GERUM, absorbeert 1000—3000 malen haar volume aan waterstof. Het nadeel van dit procédé is, dat de katalysator zoo hoog in prijs is en het verlies betrekkelijk groot. JURGENS gebruikt het palladium in blikvorm en vermijdt zoodoende verliezen. Platina en palladium worden, althans in sommige vormen, bij 60°—100° C. gebruikt.

Metaalverbindingen als katalysator.

Nikkeloxyde. Gebruikte men bij de tot nog toe vermelde werkwijzen alleen een of ander metaal als katalysator, bij de nu volgende wordt een oxyde, in 't bijzonder nikkeloxyde toegepast. Deze methode van de groep BEDFORD-ERDMANN-WILLIAMS is een ernstige concurrent van die, welke metalen gebruiken. Het procédé is gevonden door ERDMANN [2]), het nikkeloxyde wordt bereid in zoodanigen vorm, dat het zoo volumineus mogelijk is, door een met suiker gemengde oplossing van nikkelnitraat te droppelen in een op zwakke roodgloeihitte verwarmden moffel. In gemeenschap met BEDFORD [3]) werd de hydrogenisatie uitgewerkt. De inwerking verloopt bij 250° onder gewonen druk. Er vormt zich eerst in de olie een zwarte of groene colloïdale oplossing van een nikkelsuboxyde, ontstaan uit het nikkeloxyde door reductie met de waterstof. Dit suboxyde zoude dan als katalysator de overbrenging van de waterstof bevorderen. Geringe bijmengselen van

1) Chem. Weekbl. 1916, 98.
2) Zeitschr. f. angew. Chem. 1913, I, 606.
3) Journ. Soc. Chem. Ind. 1913, 611.

andere metalen, als Ag, Al, Zr, Mg, verhoogen de katalytische werking. Zoolang de reductie duurt, blijft de katalysator in colloïdalen vorm. Is het vet geheel met waterstof verzadigd, dan scheidt hij zich in vlokkigen vorm af. Wordt het proces vóór de geheele verzadiging afgebroken en de katalysator door centrifugeeren afgescheiden, dan kan hij door middel van benzol slechts zeer moeilijk van vet worden bevrijd. ERDMANN besluit hieruit, dat zich met den katalysator en het vet tusschenverbindingen vormen, die door de waterstof ontleed worden. De ontvette katalysator bevat eenige procenten als carbide gebonden koolstof en bestaat in hoofdzaak uit een mengsel van nikkelsuboxyde, dat magnetisch is en met zuren waterstof ontwikkelt. De gang van zaken is bij dit proces nog niet goed verklaard; zelfs over de samenstelling van het nikkelsuboxyde zijn de meeningen verdeeld. Volgens ERDMANN wordt het nikkeloxyde gereduceerd tot suboxyde, dat dan als katalysator zoude werken. Dit suboxyde is identisch met de verbinding, door MOORE gevonden. BELLUCI en CORELLI schrijven hieraan de formule Ni_2O toe. Voor de overbrenging van de waterstof kan men aannemen, dat zich vormt: H-Ni-O-Ni-H met zeer los gebonden waterstof, die overgedragen wordt op de olie of wel men kan zich voorstellen, dat het volgende gebeurt: $Ni_2O + H_2O = 2\,NiO + H_2$, welk NiO telkens weder door de waterstof tot Ni_2O wordt gereduceerd onder vorming van water. Het vet zoude zich dan voortdurend met de waterstof in staat van wording verbinden. ERDMANN is van oordeel, dat de reductie niet verder gaat dan tot Ni_2O, omdat hij vond, dat de katalysatormassa de electriciteit niet geleidt en met kooloxyde geen nikkelcarbonyl oplevert, dus geen nikkelmetaal bevat.

SABATIER en ESPIL schrijven aan het nikkelsuboxyde de samenstelling Ni_4O toe, terwijl BERGER van oordeel is, evenals ERDMANN en de reeds genoemde onderzoekers, dat de samenstelling beantwoordt aan de formule Ni_2O.

MEIGEN en BARTELS verklaren de opvatting van ERDMANN en BEDFORD voor onjuist en zijn van oordeel, dat oxyden eerst tot metaal moeten worden gereduceerd willen zij als katalysator werkzaam zijn. De vorming van nikkelmetaal leiden zij af uit het nikkelgehalte in den katalysator, dat hooger is dan overeenkomt met de formule Ni_2O, uit het geleidingsvermogen voor electriciteit en uit de vorming van nikkelcarbonyl met kooloxyde. NORMANN en PUNGS [1]) komen tot dezelfde conclusie en meenen in den katalysator 4—7 pCt. nikkel-

1) Chem. Ztg. 39, 29—31, 41—42 (1915).

metaal te hebben gevonden. ERDMANN komt weder op tegen de bevindingen van MEIGEN en BARTELS, die hij toeschrijft aan het gebruik van onzuivere olie met reduceerende eigenschappen, te hooge temperatuur, het gebruik van een overmaat aan katalysatoren of het te ver voortzetten van het hardingsproces. De vorming van nikkelcarbonyl kan door onjuist inrichten van de proef veroorzaakt zijn, door voorafgaande reductie door het kooloxyde. De meest voldoende verklaring voor het hydreeringsproces door middel van NiO is gelegen in de vorming van een hydroxyverbinding H.Ni.O.NiOH als tusschenproduct, dat bij verdere reductie HNiONiH oplevert, dat dan de waterstofdrager is.

SIEGMUND en SUIDA vinden, dat de hydrogenisatie van vetten sneller plaats heeft met nikkelsuboxyde dan met metallisch nikkel; zij werkten zonder verhooging van druk. Nikkel als metaal kon in den katalysator niet gevonden worden vóórdat het vet geheel gehydrogeniseerd is; uit de proeven wordt besloten, dat een lager oxyde van het nikkel als waterstofdrager werkt en dat water ook een rol speelt bij de reductie. Volgens ERDMANN [1]) zoude het voordeel van nikkeloxyde als katalysator zijn, dat deze veel minder gevoelig is tegenover katalysatorvergiften dan metallisch nikkel. In het bijzonder zijn hiervoor schadelijk sporen lucht, chloor en zwavelverbindingen. Het behoeft geen betoog, dat de onderzoekers in deze niet onpartijdig zijn en dat de groep NORMANN c.s., die werkt met de metalen, er belang bij heeft om aan te toonen, dat de concurrenten, die oxyden gebruiken, een procédé volgen, dat in beginsel niet van het hunne verschilt.

Deze strijd wordt nog steeds voortgezet, zonder dat het vraagstuk nader tot oplossing schijnt te komen.

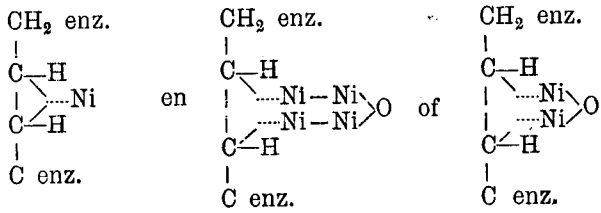
Volgens de verklaring, die BÖESEKEN van het verloop der katalytische processen geeft, kan zoowel de werking van metallisch nikkel als van het suboxyde begrijpelijk zijn. Het kan zeer goed zijn, dat ERDMANN gelijk heeft, dat de reductie van het oxyde niet verder gaat dan tot een suboxyde en dat toch hydreering door katalyse mogelijk is. Onderstelt men met BÖESEKEN, dat de katalysator de waterstofmoleculen splitst of losmaakt en zoodoende de concentratie van de actieve deelen vermeerdert, dan is men nader tot de verklaring van de katalyse door een suboxyde. Wanneer het nu juist niet komt tot verdere reductie van het suboxyde Ni_2O of Ni_4O, dan zullen de waterstofmoleculen toch reeds in de atomen uiteengevallen zijn of in elk

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1914, II, 386.

geval zal hunne binding losser zijn geworden, zoodat de concentratie aan actieve waterstofdeelen grooter is en de additie aan het vet kan plaats vinden. Het is dus niet noodig met NORMANN enverscheidene anderen aan te nemen, dat alleen katalyse plaats heeft, als een deel van het oxyde geheel tot metaal gereduceerd is. Zij vonden in elk geval slechts kleine hoeveelheden metaal er in, hetgeen niet overeen te brengen is met het snelle verloop der reductie volgens het procédé van ERDMANN, dat toch meer katalysator vereischt dan de kleine hoeveelheden metaal, slechts enkele procenten, die NORMANN er in vond.

Het kan zijn, dat de vetten zelf ook geactiveerd worden door een neiging om additieproducten aan de onverzadigde bindingen te vormen, die nog juist niet tot stand komen, zoodat de dubbele bindingen losser worden en dan meer geschikt tot opneming van waterstof:



De meest onverzadigde vetten zouden dan op de meeste punten neiging tot vorming van deze additieproducten vertoonen; deze moeten dan het meest actief en daardoor het eerst gehydreerd worden en de oliezure verbindingen met slechts één dubbele binding het moeilijkst, hetgeen de praktijk ook bevindt als juist. Tevens dat direct uit de hoogst onverzadigde vetten niet eerst oliezuurverbindingen zullen ontstaan maar direct verzadigde vetten, hetgeen eveneens met de praktijk in overeenstemming is. De waterstof en het vet kunnen dus beide door den katalysator worden geactiveerd.

Andere metaalverbindingen, zouten, enz.

Het is niet te verwonderen, dat men naar allerlei andere katalysatoren heeft gezocht dan de metalen en de oxyden en ook wel hier en daar met andere verbindingen succes heeft gehad. Om eerst bij de nikkelverbindingen stil te staan. WIMMER en HIGGINS raden aan om formiaten, acetaten of lactaten van verschillende metalen, vooral nikkel, te gebruiken. Een kleine hoeveelheid mierenzuur zoude de reductie der vetten versnellen. Volgens ERDMANN kan men ook nikkelcarbonaat of hydroxyde gebruiken. Het nikkelzout wordt volgens

ERDMANN [1]) eerst werkzaam, wanneer het door de waterstof gereduceerd is. Bij 210° ontstaat suboxyde en bij 250° metaal. De olie wordt daarbij zwart door de vorming van colloïdaal suboxyde, dat door centrifugeeren kan worden afgescheiden.

MÜLLER en SCHÖNFELD [2]) bevelen nikkelboraat aan en beschrijven dezen katalysator als zeer gevoelig voor vergiften.

De vetverharding geschiedt bij gewonen druk bij 160—170° en overtreft in werkzaamheid de andere katalysatoren van zware metalen en hunne oxyden.

Naar het oordeel van ERDMANN en RACK [3]) vormt zich uit het boraat nikkelsuboxyde, dat dan als katalysator dienst doet; het boraat heeft echter geen voordeelen boven het oxyde, daar het boorzuur niets dan een ballast is, die niets met de harding te maken heeft.

NORMANN [4]) meent, dat zich in al deze gevallen als werkzame stof slechts metallisch nikkel vormt; zoodra er hydreering van de olie plaats heeft, is er in den katalysator ook vrij metaal te vinden. Geen der genoemden heeft volgens NORMANN bewezen, dat metallisch nikkel afwezig was. Verder worden nog als katalysatoren aanbevolen nikkelcarbonaat of silicaat door FUCHS en BYROM; het laatste zoude dezelfde eigenschappen als het boraat hebben.

Van meer belang dan de genoemde verbindingen schijnt het gebruik van nikkelcarbonyl te zijn, hetwelk toegepast wordt in de fabrieken van SHUKOFF te Petrograd en van LESSING te Londen [5]). De werking van kooloxyde op nikkel en de vorming van een vluchtig carbonyl $Ni(CO)_4$ werd in 1890 beschreven door MOND en zijne medewerkers. Het is een kleurlooze vloeistof, die bij 46° kookt en bij 17° een s.g. heeft van 1.3185 [6]). Bij —25° wordt het vast tot een kristalmassa. Het ontleedt bij 180° in nikkel en kooloxyde. Voor de bereiding van het carbonyl in 't groot worden verschillende wijzen beschreven.

LESSING voert den damp van het nikkelcarbonyl met de waterstof in de op 200°—240° verhitte olie, waarin de verbinding ontleedt en zich zeer fijn verdeeld nikkel afscheidt. De hoeveelheid nikkel, noodig voor de reductie in dezen vorm, is zeer gering; 0.1 % zoude voldoende zijn. ELLIS bevestigt deze gegevens en vermeldt, dat hij katoenolie bij gewonen druk snel in een vast vet kon veranderen

---

1) Journ. Soc. Chem. Ind. 1913, 611 (referaat).
2) Zeitschr. f. angew. Chem. 1914, II, 449 en 601.
3) Ibid. 1915, II, 188 en 220.
4) Ibid. 1915, II, 220.
5) Journ. Soc. Chem. Ind. 1913, 917; E. P. No. 18998 van 1912.
6) ELLIS l.c., p. 20, 41, 97.

met een smeltpunt 47°.6. Ook verbindingen van de edele metalen zijn als katalysator te gebruiken, in de eerste plaats die van palladium en platina. Zoo vermeldt SKITA [1]) dat 1 d. palladiumchloruur een voldoende hoeveelheid katalysator is om 50000 d. vet beneden 100° onder een gasdruk van 2 – 3 atmosfeeren in een vast vet te veranderen. Ook gebruikt hij de hydroxyden der platinametalen in colloïdale oplossing, door een zout met natriumcarbonaat te ontleden in tegenwoordigheid van arabische gom. Als voorbeeld haalt hij de reductie aan van 50 g. aardnotenolie met 60 g. der colloïdale oplossing van palladiumhydroxyde bevattende 0.07 g. hydroxyde bij 60°. JURGENS vindt, dat behalve Pd-verbindingen ook platinahydroxyde bruikbaar is en vermeldt als drager van den katalysator verschillende metalen of indifferente verbindingen. LEHMANN vond, dat osmiumdioxyde zeer werkzaam is. De olie wordt gemengd met eenig osmiumtetroxyde, bijv. in 10 g. olijfolie 0.05 g. OsO_4. Onder verwarmen wordt bij den gewonen druk waterstof ingeleid, waarbij het dioxyde uit het tetroxyde ontstaat en als colloïd in olie oplost. Het osmiumdioxyde kan later door filtreeren over dierlijke kool worden verwijderd. De olie was in $1^1/_2$ uur overgegaan in een vet met een smeltpunt 39°.

Volgens NORMANN en SCHICK wordt het tetroxyde niet tot dioxyde maar tot metaal gereduceerd en heeft de reactie bij 100° plaats. De proef zoude geschikt zijn om de vetverharding als collegeproef te vertoonen.

De katalysator en de waterstof.

De bereiding van den katalysator schijnt op verscheidene zwarigheden te stuiten. Is het nikkel niet zuiver genoeg, te weinig verdeeld of bij te hooge temperatuur gereduceerd, dan is er weinig of geen werking te bespeuren.

Volgens CROSFIELD [2]) is de beste katalysator degene, die bereid wordt uit zuiver nikkelhydroxyde gereduceerd met waterstof. Nikkeloxyde, gereduceerd met waterstof, is weinig werkzaam. Neemt men nikkelsulfaat als grondstof dan blijft licht zwavel terug en de katalysator is hierdoor niet goed.

ELLIS zegt dat de versch bereide katalysator vooral niet met de lucht in aanraking mag komen en beschrijft een inrichting om het nikkel direct zonder bijkomen van lucht met de olie te mengen.

Het metallische nikkel is zeer gevoelig voor de z.g. katalysator-

1) TIELROOY, Chem. Weekbl. 1913, 379.
2) Engineering 12 Febr. 1915.

vergiften en meer bijzonder voor sporen Cl, Br, I of S. Het oxyde of hydroxyde moet daarom vrij zijn van chloride of sulfaat. Nikkelsuboxyde zoude volgens ERDMANN een katalysator zijn, veel minder gevoelig voor vergiften. Naar andere berichten van de Oelwerke Germania [1]) is de nikkelkatalysator evenmin als het suboxyde bijzonder gevoelig voor vergiften en lucht en behoeven noch de waterstof noch de olie bijzonder zuiver te zijn.

Vele procédés worden ook beschreven, waarbij als katalysator een mengsel wordt gebruikt van nikkel, gereduceerd op een indifferente stof, bijv. diatomeënaarde of puimsteen. De edele metalen vertoonen zeer sterke katalytische werkingen, maar zij schijnen in elk geval nog weinig in de praktijk gebruikt te worden, daar de katalysator zeer hoog in prijs is en het verlies betrekkelijk groot. JURGENS wil het palladium in den vorm van blik gebruiken, om zoodoende verliezen te vermijden.

Waterstof. Voor de harding verlangt men zeer zuivere waterstof, die in 't bijzonder vrij moet zijn van sporen Cl, S, As en P en zooveel mogelijk van O en CO.

De waterstof wordt in het groot bereid volgens verschillende methoden. Volgens SIEMENS en SCHUCKERT door electrolyse van natronloog; het gas bevat na zuivering slechts 0.2 % zuurstof. De gefractioneerde destillatie van vloeibaar gemaakt watergas geeft volgens LINDE, FRANK, CARO en de Société de l'air liquide een waterstof met een gehalte van 97—98 %, dat door zuiveren met natronkalk bij 180° tot 99.5 % op te voeren is. Het procédé van LANE, door stoom over gloeiend ijzer te voeren, geeft waterstof met een zuiverheid tot 98 %. Ook het RINCKER-WOLTER-procédé, door bereiding uit petroleum, vindt toepassing. Overigens vindt men in het werk van ELLIS een vrij uitvoerige beschrijving van de methoden om waterstof op groote schaal te bereiden [2]). Dat deze inrichtingen vrij kostbaar zijn, blijkt wel hieruit, dat die volgens LINDE, FRANK, CARO ± *f* 96000 kost, die volgens het contactprocédé der B. A. S. F. ± *f* 180.000. De kosten van waterstofbereiding bedragen 24—72 ct. per 10 M³.

Productie van geharde vetten.

Het is opmerkelijk, dat in den beginne de vetverharding in een land met zoo sterk ontwikkelde chemische industrie als Duitschland zoo weinig waardeering vond, ofschoon nog wel het eerste octrooi

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1915, I, 184.
[2]) Vergelijk ook Chem. Weekbl. 1911, 625.

door LEPRINCE en SIVEKE op de bereidingswijze van NORMANN daar genomen is. In Engeland heeft men de harding dadelijk meer waarde toegekend. Te Warrington begonnen JOSEPH CROSFIELD & Sons in 1903 proeven te nemen en verkregen in 1905 op hun bereidingswijze octrooi; reeds in 1906 bewerkte de fabriek groote hoeveelheden vet. De Duitsche octrooirechten gingen over aan ANT. JURGENS' Vereenigde fabrieken te Oss, die in 1911–'12 te Emmerik de Oelwerke Germania oprichtten. Hier te lande zijn in werking de fabrieken te Oss van de fa. JURGENS en te Zwijndrecht van de fa. v. D. BERGH. De firma DEKKER te Wormerveer is met de installatie van een fabriek bezig. Per ton olie of vet heeft men noodig voor een harding van kokosolie 7.8 M^3., talk 33.57 M^3., olijfolie 68.8 M^3., oliezuur 88.8 M^3., papaverolie 143,75 M^3. waterstof. Het spreekt van zelf, dat men meer waterstof noodig heeft, naarmate de olie sterker onverzadigd is. Minder dan 50 ton olie per dag harden is geen voordeelig bedrijf. Hoezeer in deze zaak gewerkt is, bewijst wel het feit, dat in 1913 in verschillende landen reeds 183 octrooien, alle op vetverharding betrekking hebbende, waren genomen.

De oliën, die veel voor de bereiding van gehard vet gebruikt worden, zijn walvischtraan en lijnolie n.l. voor vetten, die als grondstoffen dienen voor zeep- en kaarsenfabrikatie. De producten, door de firma JURGENS hieruit bereid, heeten voor de traan „talgol" en „candelite", voor de lijnolie „linolith". Voor de bereiding van eetbare vetten zijn bruikbaar aardnoten-, sesam-, sojaolie en in den laatsten tijd vooral katoenolie. De fabrieken van JURGENS en v. D. BERGH harden deze olie voor gebruik in margarine. In de V. S. van Amerika bereidt men het daar veel gebruikte spijsvet „lard compound", dat vroeger uit 80 % katoenolie en 20 % oleostearine bestond, welk laatste bestanddeel nu vervangen is door geharde katoenolie.

In 1913 produceerde de Europeesche fabrieken ± 125.000.000 K.G., maar zij waren ingericht op het dubbele van deze productie. In de V. S. was de opbrengst ± 91.000.000 K.G. bij een snel toenemende fabrikatie. Naar een opgave van de Seifensieder-Zeitung zijn er nu 24 firma's, die de vetverharding uitoefenen, waarvan 6 in de V. S. Van de 18 Europeesche fabrieken zijn er eenige nog niet in werking. Er zijn in Duitschland 6, Engeland 3, Nederland 2 (nu 3), Noorwegen 2, Rusland 2, Oostenrijk 2 en Zwitserland 1. In Frankrijk is met de vetverharding begonnen te Lyon en te Marseille volgens de methode van CROSFIELD. De stearinefabriek van FOURNIER zoude een eigen methode hebben uitgewerkt.

BÖMER neemt als principe aan, dat men geen vetten voor consumptie moet harden, die niet reeds in hun oorspronkelijken toestand daarvoor in aanmerking komen. Ook de Nederlandsche fabrieken huldigen dit beginsel. Men moet dus geen eetbare vetten door harding willen maken uit tranen, paardenvet, beendervetten en afvaloliën. Het gevaar, dat men het doen zal, bestaat anders wel, daar bij het harden de onaangename reuk van walvischtraan geheel verdwijnt en het product moeilijk van rundvet is te onderscheiden.

Verder mogen zij niet in schadelijke mate metalen gaan bevatten of uit de waterstof schadelijke bestanddeelen opnemen. In de producten, die nu gemaakt worden, treft men werkelijk slechts kleine hoeveelheden nikkel aan, meestal niet meer dan 6 m.g. per K.g. Dit is veel minder dan de hoeveelheid nikkel, die bij het koken van spijzen in nikkelen pannen kan worden opgenomen en volgens NORMANN en HÜGEL wel 127 mg. per Kg. kan bedragen.

Wat betreft de uit de geharde vetten bereide zeep, zoo is vrij algemeen het oordeel, dat, wanneer men deze grondstof alleen gebruikt, de zeepen niet goed schuimen en zich in dit opzicht gedragen als producten bereid uit enkel talk. Door geschikte samenstelling van het vettenmengsel voor de zeepbereiding is aan dit bezwaar te gemoet te komen. Toevoeging van kokosvet, katoenolie, gesulfoneerde ricinusolie of hars werken hier verbeterend. In het werk van ELLIS vindt men hieromtrent uitgebreide opgaven.

II. Chemische eigenschappen.

Zooals reeds herhaaldelijk gezegd is, berust het harden der vetten op het addeeren van waterstof aan de onverzadigde vetzuren, die hierdoor overgaan in verzadigde. Het oliezuur, linoleen- en isolinoleenzuur gaan over in stearinezuur; andere onverzadigde zuren, die in traan voorkomen, leveren arachine- en beheenzuur op; dit laatste zuur vormt zich ook bij het harden van raapolie uit het erucazuur. In geharde traan en raapolie vindt men dus, evenals in geharde aardnotenolie, het arachinezuur, zoodat geharde traan van deze geharde plantaardige olieën alleen te onderscheiden is door de sterineacetaatproef, vooropgesteld, dat de sterinen bij het harden onveranderd blijven.

Uit het feit, dat de onverzadigde zuren overgaan in verzadigde, kunnen de veranderingen in de chemische eigenschappen verklaard worden, in de eerste plaats, dat uit de bij de gewone temperatuur vloeibare olie een vast vet ontstaat.

Een uitgebreid onderzoek naar de eigenschappen werd verricht door BÖMER [1]). Zooals te verwachten was, werden door den overgang van de onverzadigde vetzuren in verzadigde het refractometer- en het joodgetal verlaagd; het verzeepingsgetal verandert weinig. De zuren gaan niet gelijkmatig over in stearinezuur of ander verzadigd vetzuur; het oliezuur wordt het minst gemakkelijk gereduceerd, hetgeen blijkt uit het joodgetal van de vloeibare vetzuren, hetwelk spoedig dat van het oliezuur nadert. Naar het uiterlijk hebben de producten veel gelijkenis met talk, terwijl ook tal van de chemische eigenschappen met die van dat vet overeenkomen. Volgens BÖMER blijven bij de harding de sterinen onveranderd, zoodat door afscheiding van deze lichamen nog altijd een geharde plantaardige olie van een dierlijk vet te onderscheiden zoude zijn.

Geharde katoenolie geeft niet meer de reactie van HALPHEN; blijkbaar wordt het bestanddeel, dat oorzaak is van het optreden der roode kleur met dit reagens, eveneens door de waterstof, geactiveerd door den katalysator, gereduceerd. Dit geschiedt niet met het bestanddeel van de sesamolie, waardoor de reactie van BAUDOUIN ontstaat, zoodat de geharde sesamolie nog steeds de genoemde reactie vertoont.

Trioleïne zoude bij de harding kunnen overgaan bij volledige reductie in tristearine, maar bij minder volledige in oleodistearine en dioleostearine. Andere bestanddeelen der vetten, bijv. dioleopalmitine, in distearopalmitine of in oleostearopalmitine. Verder zouden uit trioleïne nog de isomeren α-oleodistearine en β-oleodistearine, etc. etc. zich kunnen vormen. BÖMER verrichtte in deze richting een onderzoek door kristallisatieproeven.

KREIS en ROTH [2]) bevestigen de door BÖMER verkregen resultaten; ook zij bevonden, dat sesamolie na de harding nog de bekende kleurreactiën geeft.

GRIMME [3]) deelt mede, dat geharde traan niet meer de kleurreactiën geeft van de oorspronkelijke olie, wel andere, die echter niet meer met de vroegere overeenstemmen.

Ook NORMANN en HÜGEL [4]) kregen resultaten, die in hoofdzaak met die van de genoemde onderzoekers overeenkomen, maar vonden, dat zich bij het harden van traan arachine- en beheenzuur vormen tot een hoeveelheid, die 20 % kan bedragen van de vetzuren, zoodat een positieve uitslag van een onderzoek op arachinezuur nog niet de aanwezigheid van geharde aardnotenolie bewijst. Volgens deze twee on-

1) Chem. Rev. 1912, 218 en 247. 2) Ibid. 1913, 61. 3) Ibid. 1913, 129.
4) Chem. Rev. 1913, 195 en Chem. Ztg. 1913, No. 81.

derzoekers is de sterincacetaatproef beslissend om uit te maken, of het geharde vet bereid is met een plantaardige olie of met een dierlijke, wanneer de te onderzoeken stof n.l. geen mengsel van vetten is en men zeker is, dat de sterinen bij de harding geen verandering ondergaan.

Dit nu vonden MARCUSSON en MEYERHEIM [1]) dat dikwijls wel het geval is en dat het afhangt van de temperatuur, waarbij de reductie van het vet geschied is. Phytosterine verandert bij 200° nog niet noemenswaard, wel bij 250°; deze stof was bestendiger dan cholesterine. Volgens ADAMLA wordt cholesterine boven 170° door den nikkelkatalysator gehydreerd. MARCUSSON en MEYERHEIM vonden, dat bij 200° de cholesterine reeds voor 75 % wordt veranderd. Daarom konden uit talgol geen sterinen meer worden afgescheiden. BÖMER kon nog wel sterinen afscheiden, daar de door hem onderzochte vetten gehard waren volgens het procédé van WILBUSCHEWITSCH, dat bij hoogstens 150° werkt, zoodat de sterinen grootendeels behouden waren gebleven.

De gehalten aan sterinen nemen af bij harding, ten minste bij traan. Dat zij veranderingen ondergaan, blijkt uit het draaiend vermogen der uit het digitonid-neerslag afgescheiden verbindingen, hetwelk kleiner was geworden. Talgol en talgol-extra, gehard volgens NORMANN, bevatten geen cholesterinen meer ten gevolge van de hooge temperatuur, waarbij de reductie geschiedt. Oliën, gehard volgens WILBUSCHEWITSCH bij lagere temperatuur, bevatten nog wel phytosterine. Uit de sterinevrije onverzeepbare bestanddeelen uit tagol is octodecylalkohol verkregen met een smeltpunt 59°.3—59°.8. Uit het onverzeepbare van geharde lijnolie was geen phytosterine meer af te scheiden, wel een bij 75° smeltende alkohol, waarschijnlijk hydrophytosterine, (het acetaat daarvan smolt bij 62°.0—62°.5), bovendien een koolwaterstof met een smeltpunt 102°—105°.

In elk geval volgt uit deze resultaten wel, dat men door middel van de sterine-acetaatproef meestal niet zal kunnen onderscheiden, of de grondstof van een gehard vet een dierlijke dan wel een plantaardige olie was. Maar ook het onderscheiden tusschen de natuurlijke dierlijke vetten en geharde traan is moeilijk. Zoo gelijkt talgol, d. i. geharde traan, in zijne algemeen bepaalde getallen veel op rundertalk. Het joodgetal van de vloeibare vetzuren kan hier nog een aanwijzing geven, met welke van de twee stoffen men te doen had. Dit getal is

---

[1]) Chem. Rev. 1914, 112 en 139.

bij talk 89, bij geharde traan (talgol) nog 107. Een gevolg van het verzadigen der vetzuren is, dat geharde traan geen neerslag van bromiden meer geeft, wanneer men bij de aetherische oplossing van het vet droppelsgewijze bromium voegt, totdat een geringe overmaat aanwezig is. De voornaamste analytische getallen van rundertalk en talgol zijn:

	Rundertalk.	*Talgol.*
Spec. gew. (100°)	0.860	0.859
Smeltpunt	42–48°.5	43°
Stolpunt	36–38°	34°
Refractometer bij 40°	45–49°	49°.5
Verzeepingsgetal	193–198	193.4
Joodgetal	38–44	60.5
Titer	43.5–45°	36°.4

In joodgetal van het vet zelf en van de vloeibare vetzuren en in titer bestaan dus verschillen. Verder geharde traan wijkt hierin minder af, zoodat het zeer wel mogelijk is een traan zoover te harden, dat de getallen die van rundertalk nabij komen. Een aanwijzing omtrent het aanwezig zijn van geharde olie kan dan nog de tegenwoordigheid van geringe hoeveelheden nikkel zijn, die in de geharde oliën zelden ontbreken. Er bestaan echter goed geraffineerde producten, die volkomen nikkelvrij zijn.

HELLER [1]) geeft het volgende overzicht van de voornaamste analytische getallen der geharde vetten:

	Zuur-get.	Verzeep. get.	% onverzeepbaar	J-getal.	Smpt.	Vetzuren. Stolp.	Vetzuren. Zuur-get.
Talgol	3.5	190.7	0.33	63.9	38°.5	34°.6	199.7
„ extra	3.8	190.5	0.31	36.1	45°.0	43°.5	199.9
Candelite	3.8	190.4	0.41	18.4	48°.5	47°.4	198.9
„ extra	4.4	188.4	0.52	10.4	51°.8	50°.5	199.9

Van MELLANA [2]) zijn de volgende cijfers afkomstig:

Gehard vet:	Smpt.	Id. vetz.	Stolp. vetz.	Verz. get.	J-get.	Acetyl-get.	Refr. 60°
Katoenolie	59°	57°	50°.3	192.3	41	–	—
Soja-olie	68	66	61.2	190.9	15.2	—	—
Kapokolie	55	53	48	191	32	—	42
Walv. traan	52.5	49	44	169.5	28.8	—	39
Sperm. olie	50	48	39	131.7	17.3	—	29.5
Talgol	43	41	35.7	190.2	61.3	14	—
Candelite	55	54	50.4	191	4	—	—
Coryphol = geh. ricinusolie	81	75	68	180.5	18.5	125	—

1) Zeitschr. f. angew. Chem. 1913, 135.
2) Journ. Soc. Chem. Ind. 1914, 701.

Bij geharde katoen- en kapokolie waren de reactiën van HALPHEN en MILLIAU gewoonlijk negatief. Alle bevatten sporen nikkel.

ELLIS kwam tot analoge uitkomsten. Verzeepingsgetal, zuurgetal en gehalte aan onverzeepbare stoffen veranderen niet veel. Joodgetal en refractometergetal nemen af. Geharde aardnoten- en sesamolie kunnen in sommige gevallen niet van reuzel worden onderscheiden, geharde traan niet van talk door de gewone analytische bepalingen. Ook vermeldt hij een eetbaar product van boter-consistentie, bestaande uit een mengsel van geharde katoenolie en palmolie.

KLIMONT en MAYER [1]) geven een uitgebreid onderzoek over het gebruik van geharde traan in margarine en de middelen ter opsporing. Ook zij oordeelen, dat het nikkelgehalte te onbeduidend is, om in aanmerking te komen, maar naar hunne meening kan wel het smeltpunt van sommige der bestanddeelen zoo hoog zijn, dat de verteerbaarheid verminderd is. Geharde traan zal als zoodanig wel niet worden gegeten, maar in mengsels met andere vetten kan het hooge smeltpunt toch wel een bezwaar zijn. Er zijn margarinesoorten, die niet goed verteerbaar zijn en deze bevatten geperste talk of te hoog smeltende bestanddeelen uit het rundvet. Het is volgens hen niet hetzelfde, of het smeltpunt van de margarine bereikt is door toevoegen van plantaardige olie bij een vet van hoog smeltpunt, of dat reeds het uitgangsmateriaal de oleomargarine een behoorlijk smeltpunt had. De oleomargarine bestaat n.l. uit gemengde glyceriden; deze hebben bij eenzelfde joodgetal een lager smeltpunt dan een mengsel van trioleïne, -palmitine en -stearine. KLIMONT en MAYER scheiden uit de vetten de hoogsmeltende deelen af door kristallisatie uit een acetonoplossing en bepalen het smeltpunt en het joodgetal van het uitgekristalliseerde vet en van het in oplossing geblevene, benevens de hoeveelheid in procenten van het uitgekristalliseerde deel. Geharde traan gaf geen deelen met een smeltpunt hooger dan 60°, waarschijnlijk zijn er zuren in met minder dan 18 koolstofatomen.

Zij vonden volgens deze methode in oleomargarine 12.0—13.4 % vaste bestanddeelen, die bij ± 15° uit de acetonoplossing uitkristalliseerden. Deze hadden een smeltpunt 45—47°, het in de oplossing gebleven vet had een joodgetal 49.6—50.7. Geharde traan gaf bij dezelfde temperatuur 63.7 % vaste bestanddeelen met een smeltpunt 52—54°.

Twee margarinesoorten uit den handel gaven 16.2—18.2 % uit-

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1914, I, 645.

kristalliseerende bestanddeelen; het in oplossing gebleven vet had een joodgetal 72.3—80. De vaste deelen vertoonden een smeltpunt 51—52°.

Bij het onderzoek van mengsels van raapolie, geharde traan en oleomargarine bleek, dat toevoeging van de geharde traan de hoeveelheid uitgekristalliseerd vet met 12 - 16 % boven dat bij oleomargarine verhoogt; reeds bij 3.5 % geharde traan is het gehalte hooger dan bij gewone margarine, maar daar een toevoeging van minder dan 10 % wel niet voordeelig is, zoo kan men, wanneer de margarine werkelijk geharde traan bevat, een vrij hoog gehalte aan uitkristalliseerende vetten verwachten. Bedacht moet evenwel worden, dat geperste talk de vaste bestanddeelen eveneens verhoogt.

Uit de bovengemelde proeven is, evenals uit vroegere, het besluit te trekken, dat zich bij het harden uit de onverzadigde vetzuren der oliën vaste zuren, voornamelijk stearinezuur, vormen, waardoor het gehalte aan gemakkelijk uit oplossingen kristalliseerende vetten zeer wordt verhoogd.

III. Eigen onderzoek.

Voor het onderzoek dienden voornamelijk de producten en grondstoffen, die door de firma ANTON JURGENS' Vereenigde Fabrieken te Oss, welwillend werden afgestaan, n.l. katoenolie, lijnolie en walvischtraan en de geharde producten hieruit bereid, t.w. de geharde katoenolie in ongeraffineerden en in geraffineerden toestand, het linolith uit lijnolie en talgol en candelite uit walvischtraan. Aan de firma VAN DEN BERGH te Rotterdam hebben wij een monster geraffineerde geharde katoenolie te danken.

Grondstoffen. Van de grondstoffen werden bepaald: Specifiek gewicht bij 15°, de afwijking in den boterrefractometer van ZEISS bij 25° en bij 40°, het zuurgetal, verzeepingsgetal, joodgetal, zoowel van de olie zelf als van de onverzadigde vetzuren daaruit bereid en het smeltpunt van het sterineacetaat. Van de lijnolie en de traan werden de in aether onoplosbare vetzuurbromiden bereid [1]) (hexabromideproef) en hiervan het smeltpunt bepaald. De katoenolie werd op de reactie van HALPHEN onderzocht.

Omtrent de bepalingen is op te merken, dat het verzeepingsgetal werd bepaald door ± 3 g. van de olie warm te verzeepen met $^1/_2$ N. alkoholische kaliloog en de overmaat alkali terug te titreeren. De joodgetallen werden bepaald volgens de methode van WIJS.

De vetzuren, noodig voor de bereiding van de onverzadigde vet-

1) Chem. Weekbl. 1915, 91.

zuren en voor de hexabromideproef, werden bereid door 5—10 g. van de olie te verzeepen volgens de koude methode, door de oplossing van de olie in benzine ± 24 uren, gemengd met eenige overmaat N. alkaholische natronloog, te laten staan. Na afscheiden van de vetzuren met zoutzuur werd de benzine verdreven door een stroom kooldioxyde.

De onverzadigde vetzuren werden bereid door de loodzouten met aether uit te trekken, de in oplossing gegane loodzeep met verdund salpeterzuur te ontleden en ten slotte de aetheroplossing weder in een stroom kooldioxyde van aether te bevrijden. De vetzuren werden daarna nog in het luchtledige gedroogd. De bewerkingen werden op deze wijze uitgevoerd om oxydatie zooveel mogelijk te voorkomen.

De sterineacetaten [1]) werden bereid door de oliën eenige malen met alkohol van 96 vol. proc. uit te koken, het extract te verzeepen en de uit de aetheroplossing verkregen sterinen door koken met azijnzuuranhydride om te zetten in de acetaten, die daarna uit alkohol werden omgekristalliseerd. Te beginnen met de 3e kristallisatie werd dan het smeltpunt bepaald.

Het sterine-acetaat, bereid uit de katoenolie van JURGENS, vertoonde de eigenaardigheid, dat het, hoewel zeer goed en geheel wit kristalleerende, doch blijkbaar niet geheel zuiver werd bij herhaald omkristalliseeren. Bij de smeltpuntsbepaling wordt het bij ± 113° week om daarna te smelten, na de 3e kristallisatie bij 115°, na de 4e bij 117°.6, na de 5e bij 117°.4, hoewel niet geheel scherp.

Daarom werden eenige monsters van andere herkomst onderzocht, die bij analyse zuiver gebleken waren.

Een monster van Engelsche herkomst gaf een stearine-acetaat, dat na de 3e kristallisatie bij 127°.6 smolt, na de 4e bij 127°.8.

Een ander, vermoedelijk van Amerikaanschen oorsprong, gaf na de 3e kristallisatie 123°, na de 4e 122°.8.

Een derde monster gaf na de 3e kristallisatie 121°.6, na de 4e 121°.8.

De olie van JURGENS heeft een eenigszins aromatischen reuk, die bij de andere monsters niet werd waargenomen. Vermoedelijk bevat deze dus sporen van een vreemd lichaam. Uit het onderzoek blijkt echter wel, dat de smeltpunten van de sterine-acetaten uit katoenoliën uiteen kunnen loopen, vermoedelijk door geringe moeilijk te verwijderen onzuiverheden. De smeltpunten liggen echter nog steeds boven dat van chloresterine-acetaat, zoodat met de sterine-acetaatproef een bijmenging met deze plantaardige olie nog steeds te herkennen zal zijn.

[1]) Chem. Weekbl. 1915, 86.

Omtrent de andere bepalingen is niets op te merken, daar zij werden verricht op de gewoonlijk gevolgde wijzen. De resultaten van het onderzoek der grondstoffen zijn vereenigd in het volgend overzicht:

Oliesoort.	Spec. gew. 15°.	ZEISS-refr. 25°.	Zuurgetal.	Verzeepings-getal.	Joodgetal.	Joodgetal der onverz. vetzuren.	Smelpunt sterineacetaat 4e krist.	Hexabromideproef.	Reactie van HALPHEN.
Lijnolie . .	0.932	81	2.1	187.3	176.5	197.8	130°.2	Smeltpunt der bromiden 182–183°.	0
Katoenolie	0.925	68.3	0.4	189.4	104.5	138.9	117°.6	0	Positief
Walvischtraan . .	0.926	68.6	8.5	191.7	122.9	155.1	114°.4	De bromiden ontleden tusschen 200 en 250° zonder te smelten.	0

De gevonden waarden bewijzen, dat de grondstoffen technisch voldoende zuiver zijn. Het joodgetal van de lijnolie en van de vloeibare vetzuren daaruit bereid zijn aan den lagen kant. De getallen gevonden voor de traan duiden er op, dat het walvischtraan is. De katoenolie en de traan zetten in de koude vaste bestanddeelen af. Het smeltpunt der sterine-acetaten verschilde bij de 4e kristallisatie niet noemenswaard bij dat na de 3e of 5e. Het acetaat verkregen uit katoenolie vertoonde niet de reactie van HALPHEN, zoodat het bestanddeel, dat hierbij de roode kleur veroorzaakt, het sterine-acetaat niet verontreinigde.

Geharde vetten.

Het onderzoek van de geharde vetten zelf was omvangrijker dan dat van de grondstoffen. Van deze producten werden bepaald: smeltpunt, stolpunt, refractometergetal bij 40°, specifiek gewicht bij 100°. Verder het zuurgetal, verzeepingsgetal, joodgetal, de reactie van HALPHEN, het smeltpunt van het sterine-acetaat, de kleurreactie van TORTELLI en JAFFE, het gedeelte dat bij ± 15° uit aceton kristalliseert, hiervan het smeltpunt en in sommige gevallen het joodgetal van het in

oplossing gebleven vet. Ten slotte werd in elk der vetten de hoeveelheid nikkel bepaald en waargenomen, hoe zij uit aether kristalliseeren.

Uit de vetten werden de vetzuren bereid en hiervan onderzocht: het stolpunt, de hexabromideproef, het gemiddeld moleculair-gewicht, het joodgetal der onverzadigde vetzuren. Verder werden die uit traan onderzocht op de aanwezigheid van arachinezuur en in alle de hoeveelheid stearinezuur bepaald.

De bepalingen geven aanleiding tot de volgende opmerkingen:

Smeltpunt. Het smeltpunt der vetten werd bepaald volgens de methode van POLENSKE, zooals die beschreven is in den Codex Alimentarius, aflevering: spijsvetten en kaas, op blz. 52. Verder werd ook een smeltpuntsbepaling gedaan in een tamelijk wijd dunwandig buisje bevestigd aan een thermometer. De buisjes werden gevuld met gesmolten vet en bleven na stolling minstens 24 uren liggen, vóór dat de smeltpuntsbepaling werd gedaan. Als smeltpunt werd in beide gevallen die temperatuur aangenomen, waarbij het vet juist geheel helder werd. Het verschil tusschen de smeltpunten, bepaald volgens deze methoden, is niet groot. In het smeltpuntbuisje is het iets hooger n.l. 0°.1 – 1°.4.

Voor de smeltpunten werd gevonden:

	Methode POLENSKE.	Smeltpuntbuisje.
Geh. katoenolie v. D. BERGH	50°.2	—
„ „ JURGENS ongeraffineerd	50°.0	—
„ „ „ geraffineerd	51°.4	52°.8
Talgol	42°.9	42°.9
Candelite	50°.7	51°.1
Linolith	49°.0	50°.0

Stolpunt. Voor de bepaling van het stolpunt werd de methode gekozen, waarbij men het gesmolten vet laat afkoelen onder roeren met den thermometer en dan waarneemt, tot welke temperatuur deze weder stijgt, nadat een minimumtemperatuur bereikt was. Dit werd gedaan om zoowel bij de vetten als bij de vetzuren („titer") volgens eenzelfde methode te werken.

De stolpunten waren:

Geh. katoenolie v. D. BERGH	41°.3
„ „ JURGENS ongeraffineerd	42°.8
„ „ „ geraffineerd	44°.1
Talgol	34°.0
Candelite	43°.9
Linolith	36°.1

Refractometer. Het refractometergetal is bij 40° voor de geharde vetten nog goed waar te nemen, hoewel het smeltpunt dier stoffen meestal vrij wat hooger is. De zeer dunne laag gesmolten vet blijft tusschen de prismahelften door den toestand van oversmelting lang genoeg vloeibaar, om de aflezing te kunnen verrichten. Alleen candelite stolt zeer spoedig daarop. De refractometergetallen zijn geheel in overeenstemming met de joodgetallen van de vetten zelf en van hunne onverzadigde vetzuren in dier voege, dat alle parallel gaan.

De vetten gaven voor refractometergetallen:

Geh. katoenolie v. D. BERGH	47.7
„ „ JURGENS geraffineerd	47.2
Talgol	49.5
Candelite	44.0
Linolith	53.5

Spec. gew. 100°. Het specifiek gewicht bij 100° werd bepaald met een pyknometer, waarbij de vulling met water van 15° als eenheid werd aangenomen. Het waargenomen specifiek gewicht is dus een schijnbare waarde.

De specifieke gewichten bij 100° waren:

Geh. katoenolie v. D. BERGH	0.8586
„ „ JURGENS geraffineerd	0.8573
Talgol	0.8590
Candelite	0.8544
Linolith	0.8606

Zuur-, verzeepings- en joodgetal. Omtrent de bepalingen van het zuurgetal, verzeepings- en joodgetal zijn geen opmerkingen te maken.

Reactie van Halphen. De geharde producten, uit katoenolie bereid, vertoonden geen van alle meer de reactie van HALPHEN; het bestanddeel, dat de roode kleur met het reagens veroorzaakt, wordt dus bij de reductie met waterstof veranderd.

Sterine-acetaten. Wat betreft de sterine-acetaten, kan vermeld worden, dat de hoeveeiheid alkoholisch extract uit de vetten verkregen zeer is verminderd in vergelijking met dat uit de grondstoffen afgescheiden. Het bleek, dat in bijna alle gevallen de sterinen niet onveranderd zijn gebleven bij de harding. Een derde kristallisatie der met azijnzuuranhydride behandelde onverzeepbare stof was reeds moeilijk te verkrijgen; een vierde niet meer. Het smeltpunt van de 3e kristallisatie lag bij de geharde katoenolie nog bij 111 – 115° en was niet scherp waarneembaar, zoodat het product stellig geen sterine-acetaat was. Bij candelite en linolith was geen smeltpunt met eenige nauw-

keurigheid te bepalen, daar de hoeveelheid stof zeer gering was en reeds bij eenvoudige beschouwing onzuiver bleek te zijn. Alleen bij talgol kon een product met een smeltpunt 113°.6 verkregen worden, zoodat dit grootendeels uit cholesterineacetaat kan bestaan hebben. In elk geval bevestigt dit onderzoek wel de waarneming van MARCUSSON en MEYERHEIM, dat de sterinen bij de harding omzettingen ondergaan, en niet die van BÖMER, dat de geharde vetten nog als plantaardige te herkennen zouden zijn door de afscheiding van de sterinen.

Kleurreactie van Tortelli en Jaffé. Daar, zooals GRIMME reeds opmerkte, de geharde traan niet meer de kleurreactiën geeft van de grondstof, werd de reactie volgens TORTELLI en JAFFÉ beproefd, daar hier zoowel met de grondstof als met de geharde producten karakteristieke groene verkleuringen zouden ontstaan.

De reactie [1]) bleek echter, zooals zoovele kleurreactiën op vetten, niet bijzonder gevoelig te zijn en ook in meer of mindere mate eigen aan andere vetten, zoodat zij alleen bruikbaar is om de zuivere producten van elkander te onderkennen, doch bij het onderzoek van mengsels ons vrijwel in den steek laat. Sommige traansoorten vertoonen de verkleuring zelfs niet.

De uitvoering is als volgt: In een stopcylinder, bijv. een reageerbuis met ingeslepen stop, brengt men 5 cM³. olie of vet, lost deze op in 10 cM³. chloroform en 1 cM³. ijsazijn, voegt dan bij 2.5 cM³. eener 10 % oplossing van broom in chloroform en schudt. De resultaten zijn hier vermeld:

Lijnolie. Geelbruin met iets groene nuance, langzamerhand iets groener.

Katoenolie. Geelbruin.

Walvischtraan. Eerst geelbruin, dan sterk groen.

Lijnolie 9 d., walvischtraan 1 d. Eerst geelbruin, dan langzaam geelgroen.

Vischtraan. Donkerbruin, wordt niet groen.

Talgol. Groen, later donker blauwgroen.

Candelite. Groen, later donkergroen.

Geh. katoenolie. Geel met iets groene nuance.

Linolith. Geel met iets groene nuance; het groen wordt langzamerhand iets donkerder.

Rundvet. Geel met iets groene nuance, later geler.

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1915, II, 129; Chem. Zeitung 1913, No. 3; 1915, No. 39, 14–15.

De reactie slaagt goed bij walvischtraan en de geharde producten daaruit bereid. Zij is wel geschikt om bijv. geharde traan te onderscheiden van rundvet, doch is vrij duidelijk een reactie op een bijmengsel, zooals de meeste kleurreactiën.

Kristallisatie uit aceton. Daar het volgens KLIMONT en MAYER [1]) van belang is te weten hoeveel vetten van hoog smeltpunt in een mengsel aanwezig zijn, met het oog op de verteerbaarheid, werden deze bepaald van de geharde vetten, van een mengsel van geharde katoenolie en een eetbare olie, dat ongeveer de eigenschappen van reuzel vertoonde en ook van rundvet en reuzel zelf. De bepaling wordt uitgevoerd door 2–3 g. van het vet in een maatkolfje van 50 cM³. te smelten en op te lossen in aceton, waarop na bekoelen tot de streep wordt aangevuld; daarna blijft de oplossing minstens 12 uren bij ± 15° staan. De temperatuur is binnen matige grenzen vrij onverschillig. Vervolgens wordt afgefiltreerd op een gewogen filter, met de luchtpomp de oplossing afgezogen, het filter bij 100° gedroogd, teruggewogen en het resultaat in procenten berekend. Vóór het afzuigen vangt men 25 cM³. filtraat in een maatkolfje op, brengt deze in een flesch en spoelt na met iets aceton, waarna men de aceton op een waterbad met een stroom van kooldioxyde verdrijft. Het overblijvende vet dient voor de bepaling van het joodgetal. Ter berekening trekt men het gewicht van het uitgekristalliseerde van het oorspronkelijk afgewogene af en berekent naar de helft van de rest (aanwezig in 25 cM³.) het joodgetal. Van het uitgekristalliseerde bepaalt men het smeltpunt.

De geharde vetten bleken inderdaad veel bestanddeelen te bevatten, die uit de acetonoplossing kristalliseerden en wel meer, naarmate de harding verder was voortgezet. De volgende resultaten werden verkregen:

Geharde katoenolie V. D. BERGH.

Uitgekristalliseerd 55.8 %. Smeltpunt 53°.2.

Joodgetal van het opgelost gebleven vet 73.1.

Geharde katoenolie, geraffineerd, JURGENS.

Uitgekristalliseerd 57.3 %. Smeltpunt 56°.2.

Joodgetal van het opgelost gebleven vet 73.

Talgol	Uitgekristalliseerd	32.8 %	smeltp.	49°.5.
Candelite	„	64.0 „	„	53°.5.
Linolith	„	33.0 „	„	50°.3.
Rundvet I	„	29.8 „	„	55°.4.

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1914, I, 645.

Rundvet II	Uitgekristalliseerd	32.4 „	„	55°.
Reuzel	„	25.0 „	„	56°.2.
Mengsel [1])	„	38.4 „	„	54°.5.

De bovenstaande bepalingen bij talgol, candelite en linolith zijn gedaan bij een temperatuur van 15—20°. Bij een temperatuur van 12—15° werden iets hoogere cijfers verkregen:

Voor	talgol	34.3 %.
„	candelite	67.7 „
„	linolith	37.0 „

De conclusie blijft echter dezelfde.

Het mengsel vertoonde bij 40° een refractometergetal 50.6 en heeft ongeveer de consistentie van reuzel. Het joodgetal is 54.8, zoodat het met de gewoonlijk bepaalde cijfers niet van reuzel is te onderscheiden. Er kristalliseeren echter meer vaste vetten uit dan bij reuzel. Rundvet is echter door deze proef niet wel van talgol te onderscheiden.

Kristallisatie. De kristallen van de vetten werden verkregen door 40 droppels van het gesmolten vet in een reageerbuis op te lossen in 10 cM³. aether. De buis wordt gesloten met een wattenprop, waarna men rustig laat staan om de kristallen zich te laten vormen. In het algemeen geven de geharde vetten bundels kristallen, die van één punt uitgaan. Het zijn lange gekromde kristallen, die bij de verschillende vetten veel gelijkenis met elkander vertoonen maar bij nauwkeurige beschouwing toch wel van elkander blijken te verschillen. Het praeparaat werd gemaakt door een weinig van de vetkristallen te verdeelen in olie en te bedekken met een dekglaasje.

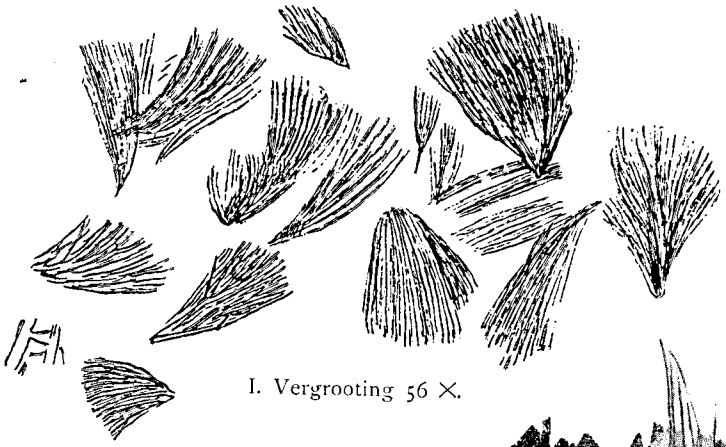
De kristallen uit geharde katoenolie hebben een aanzien, dat het midden houdt tusschen dat van de kristallen uit rundvet en boter. Talgol vertoont zeer fijne kristallen, candelite nog fijnere; deze zetten zich reeds af bij het afkoelen van de aetherische oplossing. Linolith geeft zeer sterk ineengegroeide kristalagglomeraten. Het meest komen de kristallen die nabij, welke men uit rundvet verkrijgt; op die uit reuzel gelijken ze niet. Dit laatste vet vertoont in zijne kristallen vormen met schuin afgesneden smalle kanten [2]). Alleen bij geharde katoenolie is bij sterke vergrooting iets van schuine afsnijding te bespeuren. Men vergelijke overigens de nevenstaande teekeningen.

Nikkel. Daar bij de reductie voornamelijk nikkel of nikkeloxyde wordt gebruikt, is het van belang te weten, of de geharde vetten nikkel in een hoeveelheid bevatten, die schadelijk kan worden geacht.

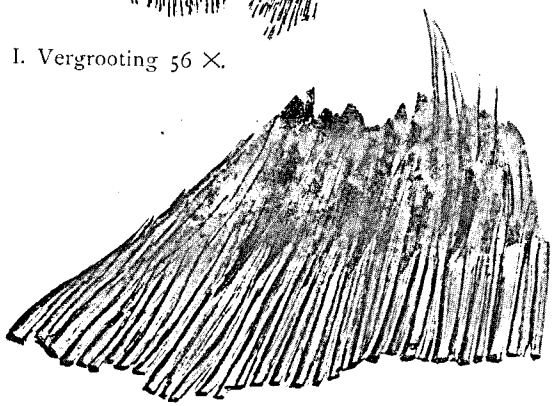
---

[1]) 6 d. olie + 9 d. geh. katoenolie.
[2]) Goske, Chem. Zeitung 1892, 1597.

GEHARDE KATOENOLIE.

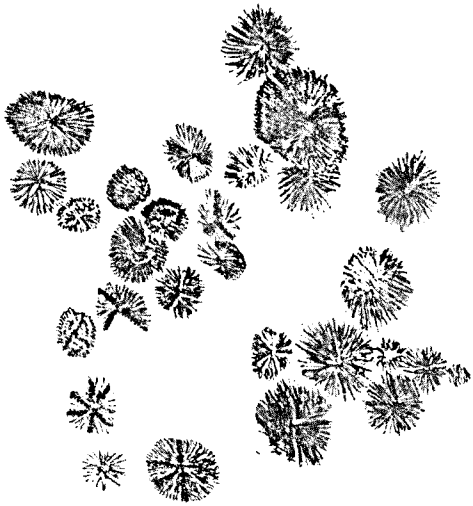


I. Vergrooting 56 ×.

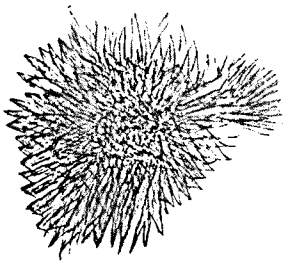


I*a*. Vergrooting 220 ×. Schuine kanten der kristallen.

TALGOL.

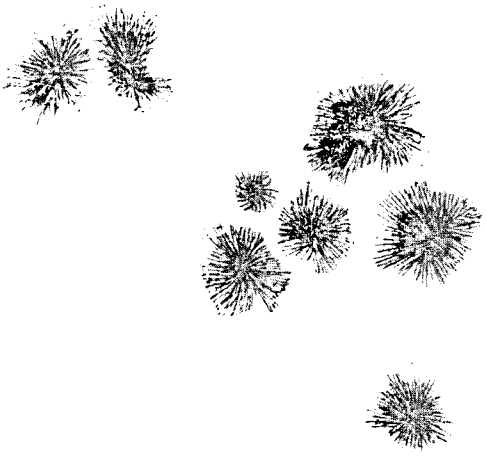


II. Vergrooting 56 ×

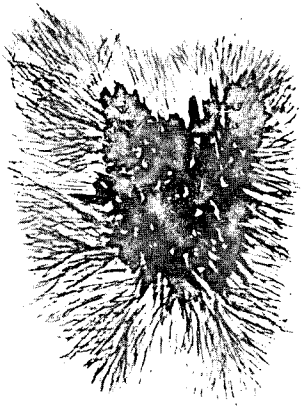


II*a*. Vergrooting 175 ×

CANDELITE.

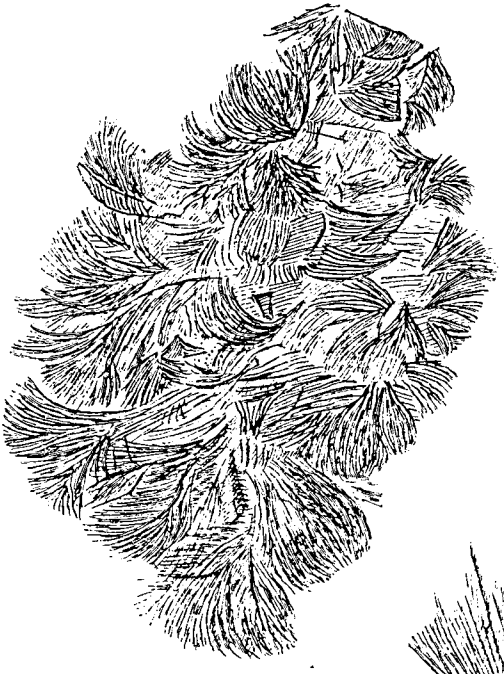


III. Vergrooting 56 ×.

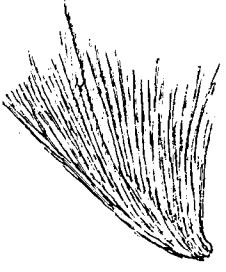


III*a*. Vergrooting 175 ×.

RUNDVET.



V. Vergrooting 56 ×.



V*a*. Vergrooting 175 ×

LINOLITH.

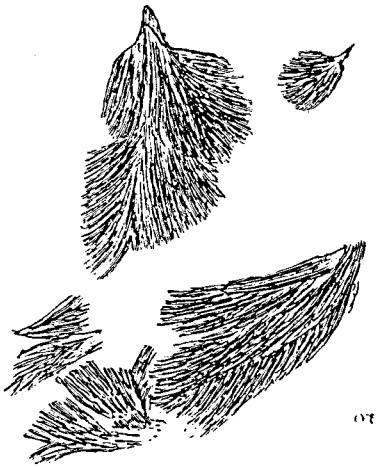
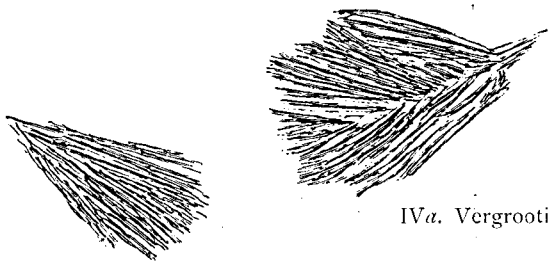
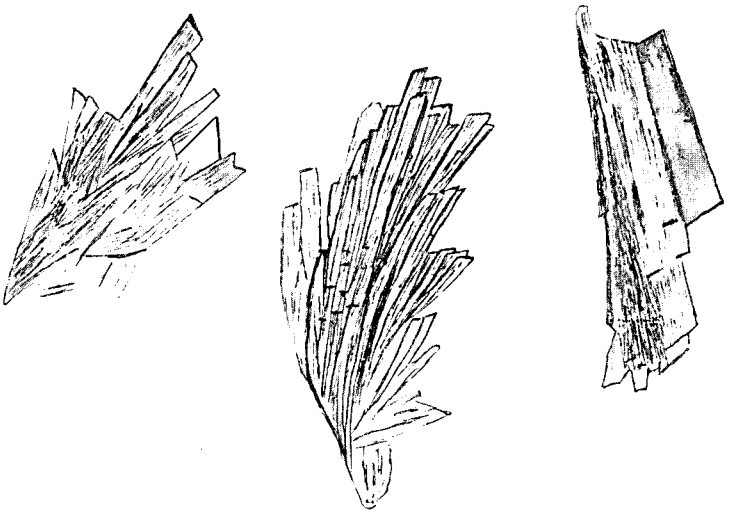


Fig. IV. Vergrooting 56 ×.

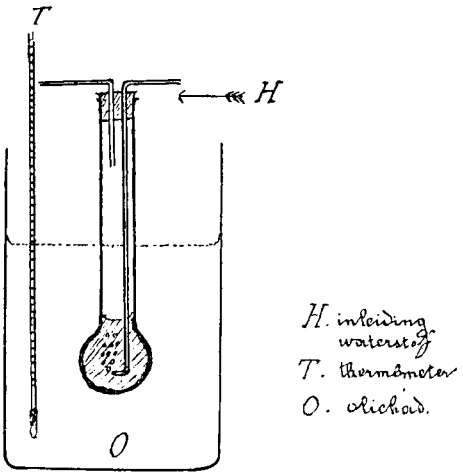


IV*a*. Vergrooting 175 ×

REUZEL.



VI. Vergrooting 56 ×.



VII.

Het aantoonen van nikkel is van belang, daar het een middel kan zijn om uit te maken, of men met een gehard vet te doen heeft.

Voor het aantoonen van het nikkel en het quantitatief bepalen worden verschillende methoden aangegeven. GRIMME [1]) schudt 5—10 g. vet in een reageerbuis met een gelijk volume sterk zoutzuur gedurende $^1/_2$ uur, verwarmt in het waterbad, filtreert daarna het zuur af door een nat filter en verdampt het filtraat op het waterbad. Bij het overschot voegt men 0.5 g. dimethylglyoxim (diacetyldioxim) $CH_3.C(:N.OH).C(:N.OH).CH_3$ opgelost in 5 cM³. alkohol van 96 vol. % en 5 cM³. sterke ammonia. Bij aanwezigheid van nikkel ontstaat roodkleuring door vorming van de verbinding: $C_8H_{14}N_4O_4Ni$.

Deze vroeger ook door PRALL aangegeven methode is iets onzeker, daar de zoutzuuroplossing, verkregen uit versche oliën, soms stoffen bevat, die met dimethylglyoxim roodkleuring geven zonder dat nikkel aanwezig is.

Daarom raden LEHMANN en verder ook HÜGEL en NORMANN [2]) en PRALL aan, om 100—200 g. vet in een platinaschaal te verbranden. De asch wordt opgenomen in 3—5 cM³. verdund zoutzuur, een weinig uitgedampt en vervolgens oververzadigd met ammonia, waarop men eenige uren met rust laat. IJzer- en aluminiumhydroxyde slaan dan neêr, men filtreert deze af en laat de vloeistof in een kleine schaal tot droog verdampen, waarop men een droppel oplossing van dimethylglyoxim en een weinig ammonia toevoegt. Zelfs zeer kleine hoeveelheden nikkel (0.1—0.01 mg. in 100 g. vet) geven de reactie nog.

Volgens KERR [3]) kan men toch de uitschudmethode gebruiken, als men het bestanddeel uit de olie, dat met dimethylglyoxim kleuring geeft, eerst vernietigt. Vooral bij katoenolie heeft men er last van. Het vet wordt met zoutzuur van een spec. gew. 1.12, 2—3 uren onder dikwijls omschudden op het waterbad verwarmd. De zoutzure vloeistof wordt door filtreeren over een nat filter afgescheiden en het filtraat in een porceleinen schaal verdampt onder toevoegen van 2—3 cM³. geconcentreerd salpeterzuur. De rest neemt men op in een weinig water, voegt eenige droppels 1 % alkoholische oplossing van dimethylglyoxim en eenige verdunde ammonia toe, waarop een roodkleuring dan nikkel aanduidt. De behandeling met salpeterzuur zoude in allen gevalle aan te bevelen zijn.

Daar het verbranden van eenige hg. vet een zeer onaangename

1) Chem. Rev. 1913, 129.
2) Chem. Rev. 1914, 198 en Zeitschr. f. angew. Chem. 1915, II, 140.
3) Zeitschr. f. angew. Chem. 1915, II, 220.

bewerking is, werd de uitschudmethode verkozen, om in de geharde vetten het nikkel op te sporen. Hierbij bleek, dat het zoutzuur behalve de metaalverbindingen ook organische stoffen oplost, die hinderlijk zijn bij het verdere onderzoek. Getracht werd daarom deze te vernietigen door uitdampen met salpeterzuur. Het resultaat was echter, dat het doel dikwijls onvolledig werd bereikt, zoodat het met dimethylglyoxim ontstaande neerslag niet zuiver is. Bovendien bevatten de geharde vetten sporen ijzer en aluminium, die ook hinderlijk zijn. Het nikkel is zeer goed microchemisch aan te toonen, maar ook dan moet het te onderzoeken materiaal geheel vrij zijn van organische stoffen, daar anders neerslagen ontstaan, die de vorming van duidelijke kristallen van het kalium-nikkel-loodnitriet verhinderen. Daarom werd de volgende wijze van werken gekozen: 50 g. vet worden op het waterbad onder dikwijls omschudden uitgetrokken met 30 cM.^{3} zoutzuur, s.g. 1.12, gedurende eenige uren. Daarna wordt het zuur wat verdund om vernieting van het filter te voorkomen en afgefiltreerd door een nat filter. Het filtraat wordt op eenige cM.^{3} na uitgedampt, deze overgebracht in een porceleinen kroes, waarop eenige droppels geconc. zwavelzuur worden toegevoegd. Na droogdampen wordt het zwavelzuur voorzichtig uitgedreven en het residu zacht gegloeid. Na bekoelen van de kroes lost men dan de asch op in eenig droppels verdund zoutzuur. Deze oplossing kan dan dienen om het nikkel microchemisch aan te toonen of ter quantitatieve bepaling. Daar de hoeveelheden nikkel uiterst gering zijn, zal deze bepaling zelden noodig zijn en men bijna altijd kunnen volstaan met een qualitatief aantoonen, hetzij microchemisch of door de roodkleuring met dimethylglyoxim.

De quantitatieve bepaling moet meestal colorimetrisch geschieden, daar slechts zelden zooveel nikkel aanwezig is, dat men een behoorlijk weegbare hoeveelheid van het dimethylglyoximneerslag verkrijgt. Alleen bij de ongeraffineerde geharde katoenolie en bij het linolith was dit het geval.

Voor de colorimetrische bepaling maakt men twee nikkeloplossingen van bekende sterkte:

a. Een die per liter bevat 1.010 gram nikkelammoniumsulfaat $[NiSO_4.(NH_4)_2SO_4.6\ aq.] = 0.150$ g. Ni.

b. Een die $^1/_{10}$ van deze sterkte heeft $= 0.015$ g. Ni.

Met deze oplossingen maakt men schalen ter vergelijking in cylinderglazen of reageerbuizen.

Bij de oplossing *a* kan men 0.5, 1 etc. cM.^{3} verdunnen tot 25 cM.^{3},

men voegt dan 1 droppel ammonia (10 %) en 1 cM.³ dimethylglyoximoplossing (10 g. in 1 L. alcohol van 96 vol. %) toe.

Van de oplossing *b* neemt men 0.1, 0.15, 0.25 etc. cM.³, verdunt deze in een reageerbuis tot 5 cM.³ en voegt dan 1 droppel ammonia en 3 droppels dimethylglyoximoplossing toe.

Bij beide ziet men eerst een geelkleuring; eerst langzaam ontstaat de roode kleur, zoodat men eenigen tijd moet laten staan, opdat deze zich ontwikkelt.

Blijkt bij een qualitatieve proef, dat betrekkelijk veel nikkel aanwezig is, dan brengt men de oplossing, die men verkrijgt door bij de zoutzure oplossing van de asch eenige ammonia in overmaat toe te voegen en af te filtreeren van het ijzer- en aluminiumhydroxyde, op 25 cM.³, voegt hierbij 1 cM.³ der dimethylglyoximoplossing en vergelijkt met een schaal, verkregen met verschillende hoeveelheden der oplossing *a*.

Is de hoeveelheid nikkel gering, dan verdunt men tot 5 cM.³, voegt 3 droppels dimethylglyoximoplossing toe en vergelijkt met een schaal volgens oplossing *b*. De vergelijkingen zijn echter niet gemakkelijk te maken, daar de kleuringen zich moeten ontwikkelen en er, als niet zeer weinig ammoniumzouten aanwezig zijn, licht een troebeling ontstaat.

Geh. katoenolie v. d. Bergh. Qualitatief was nog een gering spoor nikkel aan te toonen; de colorimetrische bepaling is bijna niet meer mogelijk. De hoeveelheid nikkel bedraagt niet meer dan 0.045 mg. per k.g.

Id. ongeraffineerd Jurgens. De hoeveelheid nikkel-neerslag, die zich na ± 1 uur verwarmen heeft afgezet, is groot genoeg om op een gewogen filter te worden verzameld; na uitwasschen met warm water werd bij 100—110° gedroogd. Uit 50 g. vet werd 0.0046 g. neêrslag verkregen. Hieruit wordt berekend met 0.2031 als factor, waarmede de hoeveelheid in g. van het neêrslag moet worden vermenigvuldigd om het nikkel te vinden, 18.7 mg. nikkel per k.g.

Bij het smelten van dit vet bleef dan ook eenig zwart overschot, dat nikkel bleek te bevatten.

Id. geraffineerd Jurgens. In dit vet was in 't geheel geen nikkel aan te toonen. Hieruit blijkt, dat door een zorgvuldige raffineering het nikkel geheel of, als in 't geval bij het monster van v. d. Bergh, toch in elk geval nagenoeg geheel te verwijderen is.

Talgol. De kleur komt overeen met 1 cM³. der standaardoplossing *a* in 25 cM³. = 0.15 mg. Ni = 3 mg. per k.g.

Candelite. In 50 g. 0.045—0.060 mg. Ni = 1 mg. per k.g.

Linolith. Bij dit vet was de hoeveelheid neêrslag uit 50 g. juist weegbaar en bedroeg 0.0010 g., hetgeen overeenkomt met 0.2 mg. Ni of 4 mg. per k.g.

De nikkelbepalingen bevestigen de opmerking van NORMANN en HÜGEL, dat de hoeveelheden nikkel, die in de geharde vetten voorkomen, gering zijn.

Vetzuren.

De vetzuren werden uit de geharde vetten bereid volgens de methode van DALICAN. Nadat zij door koken met verdund zwavelzuur als een heldere olielaag waren afgescheiden, werden zij herhaaldelijk met warm water gewasschen, zoodat zij geen vrij zwavelzuur meer bevatten en daarna door een droog filter gefiltreerd. Alle werden op onverzeept vet onderzocht met de proef van GEITEL door 2 g. van de zuren op te losssn in 15 cM³. warmen alkohol en hierbij 15 cM³. 10 % ammonia te voegen. Alle oplossingen bleven helder, zoodat geen onverzeept vet meer aanwezig was. Bij geharde katoenolie, candelite en linolith kristalliseert bij afkoelen ammoniakzeep uit; de zeepoplossing van talgol geeft echter geen kristallisatie.

Stolpunt. Dit punt werd op dezelfde wijze bepaald als bij de vetten, n.l. door de hoogste temperatuur bij stolling waar te nemen. De „titer" van de verschillende vetten bleek zoodoende te zijn:

Geharde katoenolie v. D. BERGH	46°.3
„ „ JURGENS ongeraffineerd	47°.2
„ „ „ geraffineerd	48°.7
Talgol	36°.4
Candelite	46°.7
Linolith	47°.2

Hexabromideproef. Bij alle vetzuren viel deze negatief uit, hetgeen bewijst, dat de hoog onverzadigde vetzuren als clupanodonzuur, linoleen- en isolinoleenzuur niet meer aanwezig waren maar overgegaan in stearinezuur.

Gemiddeld moleculairgewicht. Ten einde eenig inzicht te krijgen in de samenstelling van de vetzuren, n.l. of zuren met bijzonder hoog of laag moleculairgewicht aanwezig waren in eenigszins belangrijke hoeveelheid, werd het gemiddeld moleculairgewicht bepaald en wel volgens de titratiemethode. Hierbij werd in 't oog gehouden, dat de zuren voor een deel in lactonen kunnen zijn over-

gaan, een omstandigheid, waarop TORTELLI en PERGAMI[1]) wezen, die door eenvoudige titratie met alkoholische loog het gemiddeld moleculairgewicht te hoog vonden en daarom aanraden het getal te bepalen door warme verzeeping van de vetzuren met een overmaat van loog en terugtitreeren. LEWKOWITSCH bevestigde deze waarneming, maar vond niet zulke groote verschillen.

De titratiën werden op verschillende wijzen verricht, n.l. door de vetzuren op te lossen in alkohol van 96 vol. % en te titreeren met alkoholische ½ N. loog of met waterige N. loog. Daar de mogelijkheid van estervorming met den sterken alkohol niet uitgesloten was en zoo een te hoog moleculairgewicht kon worden gevonden, werden ook proeven gedaan door de vetzuren op te lossen in alkohol van 90 vol. % en te titreeren met waterige N. loog.

De bepalingen door verzeeping werden gedaan met alkohol van 96 vol. % en titreeren met ½ N. zoutzuur in water. Het koken had plaats in een kolf van Jenasch glas om fouten door aantasting van glas te voorkomen. De gebruikte alkohol was bij onderzoek gebleken neutraal te zijn. Het onderzoek leverde de volgende gegevens op voor de gemiddelde moleculairgewichten der vetzuren: Afgewogen werden voor de titratie met loog in alkohol en voor de verzeeping 2–3 g. der vetzuren. Deze werden dan opgelost in alkohol en direct getitreerd of voorzien van 25 cM³. ½ N. loog in alkohol en na ± 1 uur koken teruggetitreerd. Voor de titratiën met loog in water werden ± 5 g. opgelost in alkohol van 96, resp. 90 vol. % en daarna getitreerd.

Titratie.

	met loog in alkohol.	id. in water.	vetz. opgelost in alkoh. 90 %, loog in water.	Warme verzeeping.
	Vetzuur opgelost in alkohol van 96 vol. %.			
Geh. katoenolie v. D. BERGH	284.9	280.1	285.2	279.3
Geh. katoenolie JURGENS	284.2	280.6	282.8	280.9
Talgol	283.9	280.9	284.0	280.0
Candelite	282.3	285.4	284.3	279.5
Linolith.	293.3	289.5	290.3	287.6

De gemiddelde moleculairgewichten, gevonden door verzeeping, zijn de laagste waarden, hetgeen overeenkomt met de waarneming van

[1]) Monit. scient. 1902, 420.

TORTELLI en PERGAMI. Estervorming met den alkohol heeft blijkbaar niet plaats, daar de moleculairgewichten, gevonden met oplossing in 90 % alkohol, hooger zijn dan die met 96 % alkohol, op één uitzondering na, n.l. bij candelite.

Uit de moleculairgewichten der vetzuren van de eerste vier der genoemde vetten volgt wel, dat zij, behalve zuren met 18 koolstofatomen, geen groote hoeveelheden van zuren met zeer veel meer of minder koolstof bevatten.

Het linolith maakt een uitzondering. Hier zijn blijkbaar wel zuren aanwezig met meer koolstofatomen. Op deze omstandigheid zal later bij de behandeling der onverzadigde vetzuren worden teruggekomen.

Joodgetal der onverzadigde vetzuren of innerlijk joodgetal. De onverzadigde vetzuren werden op dezelfde wijze bereid als bij de grondstoffen vermeld is; alleen werd hier niet een hoeveelheid vet verzeept, maar een hoeveelheid van de reeds aanwezige vetzuren met loog in oplossing gebracht en de loodzouten door uittrekken met aether gescheiden. Voor de joodgetallen dier zuren werd gevonden bij:

Geharde katoenolie v. D. BERGH	87.2
„ „ JURGENS	85.9
Talgol	101.7
Candelite	74.0 (78.2)
Linolith	119.2

De onverzadigde vetzuren uit geharde katoenolie zijn blijkens de hoogte van hun joodgetal grootendeels oliezuur. Talgol bevat nog hooger onverzadigde zuren, zoodat dit werkelijk een onderscheiding van rundvet mogelijk maakt, daar hierbij het joodgetal van de onverzadigde vetzuren ± 89 is.

Bij candelite vertoonden de zuren bij de gewone temperatuur een vaste afscheiding; hierom werd de scheiding door middel van de loodzouten en aether herhaald. De nu afgescheiden zuren bleven vloeibaar en vertoonden een joodgetal 78.2. Blijkbaar zijn dus onverzadigde zuren met hooger moleculairgewicht aanwezig dan dat van het oliezuur. De traan bevat dus waarschijnlijk erucazuur, dat bij reductie verder beheenzuur moet opleveren, dat ook werkelijk in geharde tranen is aangetroffen. De hoeveelheid was hier echter te gering, om met zekerheid uit te maken of het hoogere onverzadigde zuur werkelijk erucazuur was, daar de hoeveelheid onverzadigde zuren toch reeds klein bevonden werd.

In het linolith zijn blijkbaar nog van de meer onverzadigde vetzuren als linolzuur aanwezig; linoleen- en isolinoleenzuur echter niet meer,

daar de hexabromideproef negatief uitvalt. De onverzadigde vetzuren uit linolith vertoonden eveneens eenige vaste afscheiding. Deze is hier mogelijk ook, erucazuur, daar het joodgetal van de oorspronkelijke lijnolie aan den lagen kant was en ook dat van de onverzadigde vetzuren daaruit.

Kristallisatie van de vetzuren uit alkohol van 90 vol. %. Om eenigszins inzicht te krijgen, welke vaste vetzuren aanwezig waren, werden de zuren opgelost in alkohol van 90 vol. % en het uitgekristalliseerde eenige malen uit alkohol van dezelfde sterkte omgekristalliseerd.

Geharde katoenolie levert daarbij ruime kristallisatiën op, die een smeltpunt vertoonen bij het product van v. d. Bergh na de 3e kristallisatie 67°.2–67°.6, na de 4e 68°.2–69°.2. Bij dat van Jurgens na de 3e kristallisatie 68°.3–69°.0, na de 4e 68°.7–69°.4. De vetzuren uit deze producten bestaan dus voor een groot deel uit stearinezuur (smeltpunt 69°.3). De smeltpunten waren niet volkomen scherp, de tweede temperatuur is het punt van juist geheel helder gesmolten zijn.

Het talgol werd onderzocht op de aanwezigheid van arachinezuur. De methode, hiertoe door Kreis en Roth aangegeven, leverde geen resultaat op, daar zij een scheiding door middel van onvolledige praecipitatie uitvoeren en vrij sterk aanzuren met azijnzuur. Er scheidden zich groote neerslagen van vast vetzuur af, die een verdere scheiding geheel verhinderden. Daarom werd gebruik gemaakt van de geringe oplosbaarheid van het arachinezuurkalium in alkohol. 5 g. dezer zuren werden in 40 cM³. ½ N. kali in alkohol opgelost, de na eenig staan uitgekristalliseerde kaliumzouten werden ontleed met zoutzuur en de zoo verkregen ruwe vetzuren (± 2.3 g.) omgekristalliseerd uit alkohol van 90 vol. %. Bij de 4e kristallisatie werd een smeltpunt 68°.3–69° verkregen, bij de 5e 70°.7, zoodat werkelijk tot de aanwezigheid van arachinezuur kan worden besloten.

De vloeistof, afgefiltreerd van de eerste kristallisatie der vetzuren, werd door vrijwillige verdamping tot afscheiding van kristallen gebracht. Het eerst uitkristalliseerende werd omgekristalliseerd uit alkohol van 90 vol. %. De 3e kristallisatie vertoonde een smeltpunt 62°.3–63°, de 4e hetzelfde, zoodat dit zuur misschien palmitinezuur was. Geheel zeker is het echter niet, daar het smeltpunt van een mengsel van het zuur in quaestie met zuiver palmitinezuur een smeltpunt vertoont van 57°. Ware het ook zuiver palmitinezuur geweest, dan moest het smeltpunt onveranderd zijn gebleven. Nu is het waarschijnlijk nog een mengsel.

Candelite bevat eveneens een zeer samengesteld mengsel van vet-

zuren, hetgeen blijkt uit het onderzoek naar arachinezuur op de bovenvermelde methode. De 5e kristallisatie vertoonde eerst een smeltpunt 69°.8, zoodat het voorkomen van arachinezuur niet geheel zeker was. De 3e had een smeltpunt 65°.5, de 4e 67°.2, de 5e begon te smelten bij 67°, zoodat blijkbaar veel stearinezuur voorkwam. Laat men de alkoholische vloeistof eenigszins uitdampen, dan geeft het uitgekristalliseerde bij de 3e kristallisatie een smeltpunt 62°, de 4e 64°.5, beide niet geheel scherp, zoodat hier blijkbaar mengsels blijven uitkristalliseeren, waarin mogelijk palmitinezuur aanwezig is.

Van het linolith werden de in aether onoplosbare loodzouten, overgeschoten van de scheiding der verzadigde en onverzadigde vetzuren, ontleed met verdund salpeterzuur en de afgescheiden vetzuren omgekristalliseerd uit alkohol van 90 vol. %. De 3e kristallisatie vertoonde een smeltpunt 69—70°, de 4e hetzelfde; beide bepalingen gaven wel geen volkomen scherp smeltpunt, maar toch blijkt hier wel uit, dat het verkregen zuur stearinezuur was. Onderzoekt men de verkregen vaste zuren uit de geharde katoenolie van v. D. BERGH en JURGENS, verder die uit candelite en linolith op dezelfde wijze op zuiverheid als het zuur uit talgol, dat vermoed werd palmitinezuur te zijn, n.l. door hen te vermengen met zuiver stearinezuur en het smeltpunt van het mengsel te bepalen, dan blijkt, dat bij de geharde katoenoliën en bij linolith het smeltpunt van het zuur geen verandering ondergaat, zoodat deze zuiver stearinezuur waren. Het smeltpunt van het bij 69°.8 smeltende zuur uit candelite daalde tot 65°, zoodat dit zuur bleek nog geen zuiver stearinezuur te zijn. Het hooge smeltpunt doet vermoeden, dat het veel arachinezuur bevat.

Bepaling van het stearinezuur. Voor deze bepaling werd de werkwijze van HEHNER en MITCHELL gevolgd, die aanbevolen wordt voor dit doel door LEWKOWITSCH.

0.5 – 1.0 g. van het vetzurenmengsel werden onder eenige verwarming opgelost in 100 cM³. eener bij ongeveer 0° verzadigde oplossing van zuiver stearinezuur in alkohol van 94.4 vol. % (s. g. 0.8183). De oplossing werd bij 0° ongeveer een dag tijd gelaten om uit te kristalliseeren. Met afwijking van de door LEWKOWITSCH beschreven wijze van filtreeren werd het stearinezuur verzameld op een papieren filter en 3 malen gewasschen met 10 cm³. der op 0° afgekoelde bovengenoemde stearinezuuroplossing. Na afdruipen werd het neerslag van het filter en uit het kolfje verzameld met warmen alkohol, deze vloeistof in een gewogen kristalliseerschaaltje verdampt en het residu bij 100° gedroogd, daarna gewogen. Van het resultaat werd 0.005 g.

afgetrokken als correctie voor het ingebrachte stearinezuur. Gevonden werd:

In de vetzuren uit de *geharde katoenolie der fa. v. d. Bergh* uit 0.7 g. 0.250 g. = 35.7 %. Smeltpunt 67°.5.

Geharde katoenolie Jurgens geraffineerd.

Uit 0.7 g. 0.287 g. = 41.0 %. Smeltpunt 68°.2.

Talgol.

Uit 1.0 g. Nagenoeg geen kristallisatie.

Candelite.

Uit 0.7 g. 0.072 g. = 10.3 %. Smeltpunt 60°.5.

Linolith.

Uit 1.0 g. 0.230 g. = 23.0 %. Smeltpunt 68°.

Uit de bepalingen blijkt wel, dat de vetzuren van geharde katoenolie en linolith veel stearinezuur bevatten, daar de smeltpunten van het verkregen bovengenoemde vetzuur niet veel verschillen van dat van het zuivere stearinezuur. Talgol bevat in elk geval weinig stearinezuur, hetgeen vroeger reeds bleek, daar het bij de kristallisatie van het vet zelf uit aether lang duurt vóór de kristallen zich afscheiden en bij de proef, op onverzeept vet genomen, met de vetzuren en ammonia ook bij lang staan zich geen ammoniumstearaat afscheidt. Kristalliseert men de vetzuren herhaaldelijk om uit alkohol van 90 vol. %, dan heeft de 4e kristallisatie nog slechts een smeltpunt 64°. Ook het candelite blijkt weinig stearinezuur te bevatten en het afgescheidene was nog onzuiver, daar het smeltpunt veel te laag is. In elk geval blijkt wel uit het onderzoek, dat het vetzuurmengsel van talgol en candelite zeer gecompliceerd moet zijn, dus ook dat van de grondstof voor beide, de walvischtraan, daar het zoo moeilijk is door kristallisatie eenigszins zuivere producten af te scheiden.

Uit het onderzoek van talgol en candelite blijkt wel, dat uit het clupanodonzuur geen zuiver stearinezuur ontstaat, maar dat het zeer goed mogelijk is, dat het, hoewel een zuur met 18 koolstofatomen, een zijketen heeft [1]).

Vergelijkt men eenige cijfers, die gevonden zijn voor de grondstoffen met die van de geharde oliën, dan ziet men, dat het spec. gew. bij 100° door de harding verminderd is. Opgegeven wordt voor het spec. gew. bij deze temperatuur van:

katoenolie	0.8672,
walvischtraan	0.8725,
lijnolie	0.8809.

[1]) W. Fahrion, Die Härtung der Fette, 1915, 13.

Overzicht van de geharde vetten.

NAAM.	Smelt-punt.	Stol-punt.	Refr.get. 40°.	Spec. gew. 100°.	Zuur-getal.	Verzee-pingsget.	Jood-get.	HALPHEN-reactie.
Geh. katoenolie v. D. BERGH	50°.2	41°.3	47.7	0.8586	0.8	189.9	44.3	negatief.
„ „ JURGENS ongeraffineerd	50°.0	42°.8	—	—	1.4	192.1	—	„
„ „ „ geraffineerd .	51°.4	44°.1	47.2	0.8573	1.1	191.0	40.0	„
Talgol.	42°.9	34°.0	49.5	0.8590	6.4	193.4	60.5	—
Candelite.	50°.7	43°.9	44.0	0.8544	11.1	191.3	25.3	—
Linolith	49°.0	36°.1	53.5	0.8606	10.3	186.8	74.9	—

Overzicht van de vetzuren.

	Stolpunt.	Joodget. onverz. zuren.	Gemidd. M.G. (verzeeping).
Geharde katoenolie v. D. BERGH	46°.3	87.2	279.3
„ „ JURGENS ongeraffineerd	47°.2	—	—
„ „ „ geraffineerd	48°.7	85.9	280.9
Talgol	36°.4	101.7	280.0
Candelite	46°.7	74.0	279.5
Linolith	47°.2	119.2	287.6

Zooals bij talgol en candelite blijkt, daalt het spec. gewicht bij toenemende hydreering.

Refractometergetallen bij 40° van

lijnolie	72.0,
katoenolie	59.7,
walvischtraan	60.3.

Het zuurgetal en verzeepingsgetal ondergaan geen belangrijke verandering; daarentegen zijn, zooals te verwachten was, de refractometer- en joodgetallen sterk verminderd; bij voortschrijdende reductie dalen deze getallen mede. De refractometergetallen en joodgetallen van de vetten zelf en van hunne onverzadigde vetzuren gaan parallel in dier voege, dat hooge getallen voor den refractometer samengaan met hooge joodgetallen en omgekeerd.

De joodgetallen der onverzadigde vetzuren vertoonen ook sterke vermindering tegenover dezelfde getallen bij de grondstoffen. Bij de geharde katoenolie wijken zij weinig af van dat van oliezuur (berekend 90), zoodat hierin blijkbaar geen hooge onverzadigde zuren meer aanwezig zijn, evenmin bij candelite. Bij talgol en linolith zijn de hooger onverzadigde zuren nog niet geheel omgezet. Deze laatste twee vetten geven echter toch niet meer een neêrslag van octo- en hexabromiden der vetzuren, zoodat men besluiten kan, dat de hoogst onverzadigde zuren als clupanodonzuur en linoleenzuur het eerst door de hydreering worden veranderd. Daar deze vetten nog zuren bevatten, hooger onverzadigd dan oliezuur en tevens reeds veel stearinezuur, kan hieruit de gevolgtrekking worden gemaakt, dat de sterkst onverzadigde zuren het eerst in stearinezuur overgaan en wel direct, dus niet eerst in bijv. linolzuur en vervolgens in oliezuur, om dan eerst tot stearinezuur te worden. Het oliezuur is het laatst overblijvende onverzadigde zuur; dit blijkt uit het onderzoek der onverzadigde zuren van de geharde katoenolie en van candelite, zoodat dit zuur het moeilijkst gereduceerd wordt.

Het bestanddeel, dat bij katoenolie de roode kleuring geeft met het reagens van HALPHEN, wordt bij de harding blijkbaar eveneens gereduceerd, daar bij de geharde producten de reactie negatief uitvalt.

De sterinen ondergaan bij de harding door de hooge temperatuur en de inwerking van de waterstof zulke veranderingen, dat er niets van overblijft.

Van den katalysator blijven slechts zeer geringe hoeveelheden in het vet aanwezig. De geharde katoenolie van de firma v. D. BERGH was op een zeer gering spoor na van nikkel bevrijd, die van JURGENS

geheel. Inderdaad is door het raffineeringsproces, door die fabrieken gevolgd, het nikkel nagenoeg of wel volstrekt te verwijderen.

Ten slotte werd nagegaan, of met eenvoudige laboratoriumhulpmiddelen, zonder toepassing van hoogen druk, harding uit te voeren is.

Als katalysatoren werden gebruikt platinazwart, nikkel en nikkeloxyde.

Het platinazwart werd verkregen door een oplossing van platinachloride zonder verwarming te reduceeren met formaldehyde en natronloog. Het verkregen platinazwart werd afgefilterd en na uitwasschen aan de lucht zonder verwarmen gedroogd. Overigens werd in hoofdzaak het voorschrift van LOEW gevolgd. Van dezen katalysator werd 0.1 g. goed vermengd met ± 10 à 15 g. olijf- of arachideolie door aanwrijven in een mortiertje. Daarna werd het mengsel gebracht in een buis eenigszins bolvormig uitgeblazen, die geplaatst was in een oliebad, dat verwarmd kon worden (zie bijlage, fig. VII). De inleibuis voor de waterstof is beneden haaks omgebogen en in een tamelijk fijne punt uitgetrokken, om verstoppen te voorkomen en de waterstof fijn te verdeelen. De waterstof wordt geleverd door een gewoon laboratoriumtoestel bestaande uit twee Woulfe'sche flesschen, de eene gevuld met zink in staafjes, de andere met verdund zwavelzuur. De waterstof kan voldoende gezuiverd worden door haar te leiden eerst door een waschflesch met verzadigde oplossing van kaliumpermanganaat, daarna door een gevuld met geconcentreerd zwavelzuur.

Voor de proef met platinazwart verwarmt men het oliebad op ± 110°—115°. Ook nikkel is als katalysator voor een laboratoriumproef bruikbaar. Om het in geschikten vorm te bereiden, reduceert men zuiver nikkelcarbonaat bij zoo laag mogelijke temperatuur met waterstof; het beste geschiedt dit door het carbonaat in een schuitje van porcelein te plaatsen in een buis van een verbrandingsoven en voorzichtig te verwarmen onder doorvoeren van een waterstofstroom, totdat geen water meer gevormd wordt. Het gereduceerde nikkel, dat een fijn zwart poeder is, laat men geheel in den waterstofstroom afkoelen; 0.4 g. carbonaat levert dan ± 0.2 g. nikkel op. Men mengt nu zoo vlug mogelijk ± 0.1 g. van het nikkel met ± 10 à 15 g. olie en wrijft goed samen in een mortiertje. Voor de reductieproef met nikkel wordt het oliebad tot ongeveer 200° verwarmd. Het nikkeloxyde werd bereid door nikkelcarbonaat voorzichtig te verhitten, niet hooger dan even noodig was om het koolzuur uit te drijven.

De proef met platinazwart levert voor een laboratoriumbereiding

beter resultaat op dan die met nikkel, omdat spoediger een tamelijk goed gehard vet wordt verkregen en vooral, omdat de reactie bij veel lagere temperatuur plaats vindt, zoodat er veel minder kans bestaat op vorming van polymerisatieproducten. Na de proef kan men het vet vrij volledig van den bezonken katalysator afgieten en dezen weder gebruiken voor een nieuwe hoeveelheid olie. Het schijnt, dat ééns gebruikte katalysator de volgende keeren beter werkt.

Voor het hydreeren onder druk beschrijft HAMBURGER [1]) laboratoriumtoestellen, waarmede gewerkt kan worden met 9 en andere, die tot 200 atmosferen toelaten. Hij vond, dat Th, Ur, Zr, Ti, V en Wo zelfs bij 200 atmosferen geen katalytische werking uitoefenen met waterstof. In zeer fijn verdeelden toestand kon bij gebruik van Mo iets van waterstofabsorbtie worden waargenomen.

Voor de hydreeringsproeven bij gewonen druk zijn olijf- en vooral arachideolie zeer geschikte grondstoffen; deze geven in niet al te langen tijd tamelijk harde vetten van eene consistentie als reuzel. Lijnolie is niet aan te bevelen; bij 100 – 110° treedt sterke blazenvorming op, zoodat men hooger moet verhitten. Toch werd bij 140° met platinazwart nog geen behoorlijke hydreering verkregen. Het refractometergetal van de olie bleef 81. Eenige der genomen proeven leverden de volgende resultaten op:

Arachideolie. Spec. gew. bij 15° 0.918, refr. 25° 62.8, bij 40° 55.3, joodgetal 89.2.

Pt-zwart.

I. Gehard vet verkregen bij 100 – 110° met 3 uren doorleiden van waterstof. Refr. bij 40° 51.3, joodgetal 62.4.

II. Id. bij 110 – 115° ± 10 uren doorgeleid. Zeer hard vet. Refr. bij 40° 45, joodgetal 33.0, smeltpunt 58°.0.

Nikkel.

III. Id. bij 200 – 215° ± $5^1/_2$ uren doorgeleid. Week vet. Refr. 40° 52.5.

Nikkeloxyde uit carbonaat.

IV. Id. bij 245 – 255° ± 6 uren doorgeleid. Vrij hard vet.

Deze hydreering slaagt bij den gewonen druk beter dan met metallisch nikkel.

Olijfolie. Spec. gew. bij 15° 0.915, refr. bij 25° 63.1, bij 40° 54.6, joodgetal 87.5.

Pt-zwart.

I. Gehard vet verkregen bij 100 – 110° met 4 uren doorleiden. Vrij hard vet. Refr. 40° 51.2, joodgetal 68.9.

---

[1]) Chem. Weekbl. 1916, 2.

II. Id. bij 110—115° ± 17 uren waterstof doorgeleid; de katalysator werkte langzaam, daarom na 5 uren eenige versche bijgevoegd. Zeer hard vet. Refr. 40° 45.1, spoedig vast. Joodgetal 35.6, smeltpunt 62°.8.

Eenige litteratuuropgaven.

A. Bömer, Ueber gehärtete Oele. Chem. Rev. über die Fett- und Harzindustrie 1912, 218 en 247.

F. Bergius, Ueber die Härtung der Fette. Zeitschr. f. angew. Chem. I, 1914, 513 en 522.

J. Tielrooy, Vetverharding. Chem. Weekbl. 1913, 379.

Klimont und Mayer, Ueber die Verwendung des gehärteten Trans in der Margarinefabrikation. Zeitschr. f. angew. Chem. 1914, I, 645.

T. W. A. Shaw, The Catalytic Reduction of Oleic Acid and Cottonseedoil bij Means of Hydrogen in Presence of Finely Divided Nickel. Journ. Soc. Chem. Ind. 1914, 771.

Carleton Ellis, The Hydrogenation of Oils. Catalyzers and Catalysis and the Generation of Hydrogen, 1914, 340 pp.

W. Fahrion, Die Härtung der Fette, 1915, 100 pp.

J. Marcusson und G. Meyerheim, Die unverseifbaren Bestandteile natürlicher und gehärteter Fette. Chem. Rev. über die Fett- und Harzind. 1914, 112 en 139.

NASCHRIFT.

Bij de bepalingen volgens Klimont en Mayer van de uit acetonoplossing kristalliseerende bestanddeelen der vetten rees het vermoeden, dat deze uitkomst te hoog uitviel, daar nog een deel van de vetoplossing in het uitkristalliseerende vet, dat wordt afgefiltreerd, blijft hangen, omdat later alleen afgezogen maar niet uitgewasschen wordt. Deze achterblijvende hoeveelheid is afhankelijk van de hoeveelheid neerslag en van het opslorpend vermogen van het gebruikte papieren filter. Vergelijkende bepalingen vielen dan ook dikwijls nogal ongelijk uit. Om deze bron van fouten te vermijden, werd het bij ± 15° *in oplossing gebleven* vet bepaald door 25 cM³. van het eerst afloopende filtraat te verdampen en het residu bij 100° te drogen, waarna werd teruggewogen; de uitkomsten waren dan werkelijk gelijkmatiger. Het gevonden getal werd verdubbeld en daarna in procenten van de afgewogen hoeveelheid berekend. De gevonden gemiddelde cijfers uit de verschillende bepalingen volgen hieronder.

	I. Vet in oplossing gebleven %	II. Uitgekristalliseerd verschil met 100 %	III. Uitgekristalliseerd bepaald %
Rundvet	71.3	28.7	32.4
Reuzel	79.6	20.4	26.8
Geh. katoenolie v. D. BERGH	46.9	53.1	55.8
„ „ JURGENS. .	43.8	56.2	57.3
Talgol	77.8	22.2	33.6
Candelite	45.6	54.4	65.9
Linolith	74.1	25.9	35.0

Voor de bepaling van het smeltpunt van het uitgekristalliseerde moet men dit toch afscheiden en drogen. De conclusie uit kolom II te trekken blijft echter toch dezelfde, als reeds bij de vroeger besproken uitkomsten vermeld is.

ONDERZOEK NAAR DE VOEDINGSWAARDE VAN GEHARDE VETTEN

DOOR

C. A. PEKELHARING EN W. SCHUT.

Het onderzoek, waarvan de beschrijving hier volgt, had ten doel, een bijdrage te leveren tot een antwoord op de vraag, of geharde vetten met goed vertrouwen als voedsel mogen worden gebruikt.

Het scheikundig onderzoek geeft geen aanleiding om aan de uit verschillende oliën door reductie bereide, na aan stearine verwante, vetten een geringere voedingswaarde toe te kennen dan aan natuurlijke stearine. Evenmin wijst het op aanwezigheid van schadelijke stoffen in de geharde vetten. Integendeel, bestanddeelen van verscheidene oliën, die den reuk en den smaak onaangenaam aandoen, worden bij de hydreering volkomen verwijderd. Ook kan het niet als een bezwaar worden aangemerkt, dat de geharde vetten in het geheel geen reuk en smaak bezitten en, tengevolge daarvan, niet tot het gebruik als voedsel aanlokken. Want er is nooit sprake van, dat deze vetten onvermengd door den mensch als voedsel zouden worden gebruikt. Zij worden in margarine, met andere, weekere, welsmakende vetten vermengd, ten gebruike aangeboden.

Het is bekend, dat vetten moeilijker worden verteerd, naarmate zij een hooger smeltpunt bezitten. Evenwel is het geenszins onwaarschijnlijk te achten, dat de verteerbaarheid door vermenging met vet van lager smeltpunt wordt verbeterd, daar toch het vast worden juist door die vermenging wordt belemmerd.

Verontreiniging van de geharde vetten met nikkel kan niet als een bezwaar worden aangevoerd, omdat de techniek er in geslaagd blijkt te zijn (zie het onderzoek van VAN LEENT) het bij het bereiden van het vet opgenomen nikkel zoo goed als volkomen te verwijderen.

Het is echter duidelijk, dat men, ter beantwoording van de gestelde vraag, niet op de uitkomsten van het scheikundig onderzoek alleen kan afgaan. Het is noodzakelijk door de ervaring uit te maken, of natuurlijke vetten geheel, of althans voor een gedeelte, zonder schade door geharde in het voedsel kunnen worden vervangen. Proefondervindelijk dient te worden onderzocht, of de geharde vetten door de spijsverteringsorganen goed worden geresorbeerd en of de gezondheid ook de groei, zelfs bij lang voortgezet gebruik daarvan, niet worden benadeeld.

Het onderzoek, waarvan wij hier de uitkomsten aanbieden, hebben wij op de uitnoodiging van het Bestuur der „Conferentie over voedingsmiddelscheikunde" ingesteld.

Sedert wij ons onderzoek begonnen, is reeds een drietal mededeelingen over hetzelfde onderwerp verschenen, waarvan de uitkomsten voor de bruikbaarheid der geharde vetten als voedsel pleiten.

Vooreerst een onderzoek van H. THOMS en FR. MÜLLER, te Berlijn, „Ueber die Verwendung gehärteter Fette in der Nahrungsmittelindustrie" [1]).

Een hond werd met vleesch en vet gevoederd en wel, de eene week met 48 g. van een mengsel van varkens- en schapenvet (smeltpunt 36—36°.5), de andere week met 48 g. geharde walvischtraan (smp. 36°.5) daags. De faeces werden verzameld en met alkohol en met chloroform uitgetrokken. Hetgeen na verdamping van het oplosmiddel overbleef, werd in drogen aether opgenomen. Na filtratie werd de aether verdampt en het overblijfsel, het vet, gewogen. De hond behield hierbij gedurende vijf weken zijn lichaamsgewicht, terwijl het gehalte van de faeces aan vet na het gebruik van het geharde vet niet grooter was dan bij het natuurlijke.

Een andere hond werd drie weken achtereen met geharde traan gevoed, met vrij wel dezelfde uitkomst. Ook bij een kat was de

1) Archiv f. Hygiene **84**, 55 (1915).

„Ausnutzung" van de geharde traan, ofschoon niet zoo goed als bij de honden, bevredigend, terwijl het lichaamsgewicht geen verandering van beteekenis onderging. Intusschen verloor het dier weldra den eetlust, hetgeen misschien daaraan mocht worden toegeschreven, dat katten in het algemeen het opgesloten zijn in een kooi niet goed verdragen. Bij een varken, dat dagelijks 200 G. geharde traan ontving, werd de proef 16 dagen voortgezet. Het dier nam in gewicht toe en vertoonde geen verschijnselen van ziekte, maar het verloor den eetlust.

Daarna werden geharde vetten onderzocht, bereid uit aardnotenolie (smp. 39°—40° C.), uit sesamolie (smp. 36°—37° C.) en uit katoenolie (smp. 39°—40° C.). Een hond ontving eerst 6 dagen achtereen het mengsel van varkens- en schapenvet, daarna 6 dagen een overeenkomstige hoeveelheid hard vet uit aardnotenolie, een andere hond eerst 6 dagen hard vet uit sesamolie, dan 4 dagen het uit katoenolie bereide en ten slotte 5 dagen het natuurlijke vetmengsel. Ook hier liet de voedingstoestand en de resorptie van het vet niet te wenschen over.

Eindelijk werden proeven genomen bij twee menschen, die 25 dagen achtereen voedsel van geheel dezelfde samenstelling gebruikten, alleen met dit verschil, dat in de eerste en in de laatste vijf dagen daaraan reuzel werd toegevoegd, terwijl in de daartusschen liggende periode van 15 dagen, telkens vijf dagen achtereen, eerst gehard vet uit aardnotenolie, dan uit sesamolie en eindelijk uit katoenolie werd gebruikt. In deze proeven werd niet alleen het vet van de faeces, maar ook de met de urine afgescheiden stikstof bepaald.

Ook hier bleek het geharde vet het natuurlijke zeer goed te kunnen vervangen. Wel werden nu en dan lichte stoornissen in de spijsvertering waargenomen, maar daarbij dient in aanmerking te worden genomen, dat de hoeveelheid vet, 100 g. daags, die gebruikt werd, grooter was dan hetgeen door de meeste menschen op den duur zonder eenigen hinder wordt verdragen.

Kort daarna verscheen een onderzoek van Süssmann, onder den titel: „Sind die gehärteten Oele für den menschlichen Genuss geeignet [1]?"

Drie honden werden gevoed met vleesch, waaraan gehard vet was toegevoegd. De eerste nam in 5 maanden 5,7 K.G. geharde aardnotenolie, de tweede in een evenzoo groot tijdperk 8.125 K.G. geharde sesamolie, de derde, in 4 maanden, 7.375 K.G. katoenolie. Al dien tijd werd dit vet goed verdragen, terwijl de dieren in lichaamsgewicht vooruitgingen. Ter contrôle werd een vierde hond op dezelfde wijze gevoed, maar met toevoeging van reuzel aan het vleesch. Dit dier

[1]) Archiv f. Hygiene **84**, 121.

bevond zich niet merkbaar beter dan de met hard vet gevoede honden. Een andere hond, die geharde katoenolie bij het voedsel kreeg, werd ziek en daarom 17 dagen na het begin der proef gedood. Bij de lijkopening werden groote maagzweren gevonden. Dit dier maakte reeds van den aanvang af een ziekelijken indruk en toonde weinig eetlust. Het maaglijden was, naar SÜSSMANN aanneemt, zeker niet door de voeding met het geharde vet veroorzaakt, al mag het wellicht daardoor verergerd zijn.

SÜSSMANN heeft niet, zooals THOMS en MÜLLER, de resorptie van het vet en de afscheiding van stikstof onderzocht. Daarentegen hebben zijn proeven het voordeel, dat zij veel langer zijn voortgezet. Hij deelt verder mede, dat in eenige, hem van nabij bekende gezinnen reeds sedert eenige maanden geharde vetten met voortreffelijken uitslag voor de bereiding van het voedsel in gebruik zijn. „Uneingeweihten", zegt SÜSMANN, „schöpften niemals Verdacht, dass die vorgesetzten Speisen nicht die gebräuchlichen Fette enthielten". Hij beschouwt dus de invoering der geharde vetten als een belangrijke aanwinst voor de huishouding. Vooral voor de bereiding van margarine, waarin zij met natuurlijke, weekere vetten worden gemengd, zijn zij naar zijn meening zeer aan te bevelen.

Ook in Amerika is het onderzoek ter hand genomen door C. A. SMITH, R. J. MILLER en P. B. HAWK.[1]) Twee gezonde mannen gebruikten gedurende twee perioden, elke van 8 dagen, voedsel, dat dagelijks van gelijke samenstelling was en zoo weinig mogelijk vet bevatte. In de eerste periode werd daaraan varkensvet toegevoegd, in de tweede een overeenkomstige hoeveelheid uit katoenolie bereid gehard vet, dat eenvoudig door filtreeren van het bij de hydreering gebruikte nikkel bevrijd was. De twee perioden waren van elkaar gescheiden door drie dagen, waarop gewoon gemengd voedsel werd gebruikt, zoodat de omstandigheden bij het begin der tweede periode zooveel mogelijk gelijk waren aan die bij het begin der eerste. Van de faeces werd het gehalte aan vet en aan vetzuur, volgens de door SAXON aangegeven methode,[2]) dagelijks afzonderlijk bepaald, met het doel na te gaan, hoeveel van het vet in den darm gesplitst (verteerd) werd en hoeveel daarvan onveranderd werd uitgedreven. De eerste, S., nam in de eerste 3 dagen 736.1 g. reuzel, in de tweede 753.1 g. gehard vet op. De tweede, M., in de overeenkomstige perioden 755.3 g. reuzel en 772.3 g. gehard vet. Volgens de uitkomsten der bepalingen werd

1) Journal of Biol. Chemistry **23**, 505.
2) T. z. p. **17**, 99.

daarvan door S. verteerd: van varkensvet 97.1 %, van het harde vet 96.3 %; door M.: van het varkensvet 96.4 %, van het harde vet 96.3 %. Geresorbeerd werd door S.: van het varkensvet 95.4 %, van het harde vet 94 %; door M.: van het varkensvet 94 %, van het harde vet 92.7 %. Het smeltpunt van het varkensvet was omstreeks 45° C., dat van het geharde vet omstreeks 36° C. Beide personen, die gedurende de proef meer voedsel namen dan zij gewoon waren, bleken aan het einde in gewicht te zijn toegenomen.

Ons eigen onderzoek heeft zich alleen met proeven op dieren bezig gehouden, en wel op witte muizen, witte ratten en een hond. Het was onze bedoeling, gegevens omtrent een eenigszins langdurig gebruik van geharde vetten te verkrijgen. Een onderzoek daaromtrent bij den mensch zou niet alleen moeilijk uitvoerbaar zijn, maar zelfs ongeoorloofd, zoolang de onschadelijkheid van geharde vetten als voedsel niet op zeer goede gronden mag worden aangenomen. Van de boven hieromtrent medegedeelde waarnemingen, die zich bovendien slechts over korte perioden uitstrekken, konden wij eerst toen onze proeven reeds geruimen tijd op gang waren, kennis nemen.

Bij de muizen en de ratten hebben wij alleen het lichaamsgewicht geregeld bepaald; bij den hond bovendien de mate waarin het vet uit het spijsverteringskanaal werd geresorbeerd. De voeding van den hond met gehard vet ving aan, nadat gedurende 50 dagen bij de muizen en ratten bevredigende uitkomsten waren verkregen.

Op 29 Januari 1915 werd de proef met de muizen begonnen. Het waren jonge dieren, vier in getal, die elk in een afzonderlijk houten hokje, aan den voorkant met glas afgesloten, gedurende den geheelen proeftijd bleven. De bodem van het hokje was met houtwol belegd, die telkens ververscht werd.

Het voedsel bestond in den beginne uit 5 g. tarwebrood, 1 g. reuzel en 5 cM^3. melk per dag. De reuzel werd op het brood gesmeerd. Daar de hoeveelheid brood te ruim genomen bleek, waardoor vrij veel van het vet ongebruikt werd gelaten, werd van 30 Januari af slechts 4 g. daarvan gegeven. Dat het voedsel toch ruim voldoende was, bleek hieruit, dat des ochtends gewoonlijk nog eenig brood ongebruikt gevonden werd, hetgeen dan werd weggenomen en door versch vervangen. De melk was meestal geheel verbruikt.

Tweemaal per week werden de dieren gewogen.

De ratten, vier volwassen dieren, werden, van 5 Februari af, op geheel overeenkomstige wijze behandeld. Zij werden in hokken

geplaatst, die alleen in de grootte van die der muizen verschilden, en aanvankelijk gevoed met 40 g. brood, 5 g. reuzel en 25 cM³. melk per dag. Op 8 Februari werd het voedsel gebracht op 25 g. brood, 5 g. reuzel, 25 cM³. melk en 25 cM³. water, in twee porties, 's morgens en 's avonds gegeven. Van 12 Februari af werd in plaats van 5, 3 g. reuzel toegediend.

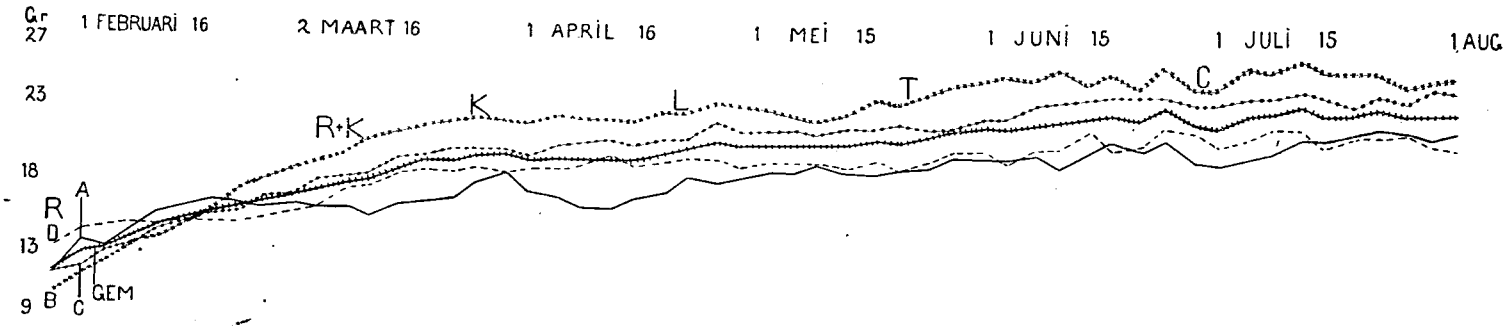
De ratten werden, op dezelfde dagen als de muizen, tweemaal per week gewogen.

Op 12 Maart werd, zoowel bij de ratten als bij de muizen, de voedering met geharde vetten begonnen, die ons met groote welwillendheid door de Heeren VAN DEN BERGH, te Rotterdam, en JURGENS, te Oss, voor ons onderzoek waren afgestaan. Wij gebruikten geharde katoenolie (smp. 50°), linolith (smp. 49°), talgol (smp. 42°.9) en candelith (smp. 50°.7) Omtrent de physische en chemische eigenschappen van deze stoffen verwijzen wij naar het verslag van het onderzoek von Dr. VAN LEENT, die dezelfde monsters, waarmede wij de dieren voederden, voor zijn onderzoek heeft gebruikt.

Allereerst werd voor de ratten zoowel als voor de muizen de helft van den reuzel door geharde katoenolie vervangen, terwijl overigens het voedsel onveranderd bleef. Op 12 Maart ontvingen dus de muizen 0.5 G., de ratten 1.5 G. gehard vet. De reuzel en het geharde vet werden daartoe samengesmolten en onder het afkoelen aanhoudend geroerd. Zoo werd een homogeen mengsel verkregen. Nadat deze voeding een week lang goed verdragen bleek te worden, werd op 19 Maart aan de muizen 0.75 G. gehard vet en 0.25 G. reuzel gegeven, aan de ratten 2.25 G. gehard vet en 0.75 G. reuzel. Van 26 Maart af werd de reuzel geheel weggelaten en aan de muizen 1 G., aan de ratten 3 G. gehard vet daags toegediend. Het geharde vet werd ingesmolten toestand op het brood gesmeerd en drong daar geheel in. Den 23sten April werd, voor alle dieren, de geharde katoenolie door linolith, in dezelfde hoeveelheid, vervangen. Op 22 Mei werd de proef voortgezet met talgol, terwijl van 30 Juni tot 3 Augustus candelith, altijd in dezelfde hoeveelheid, werd gevoederd.

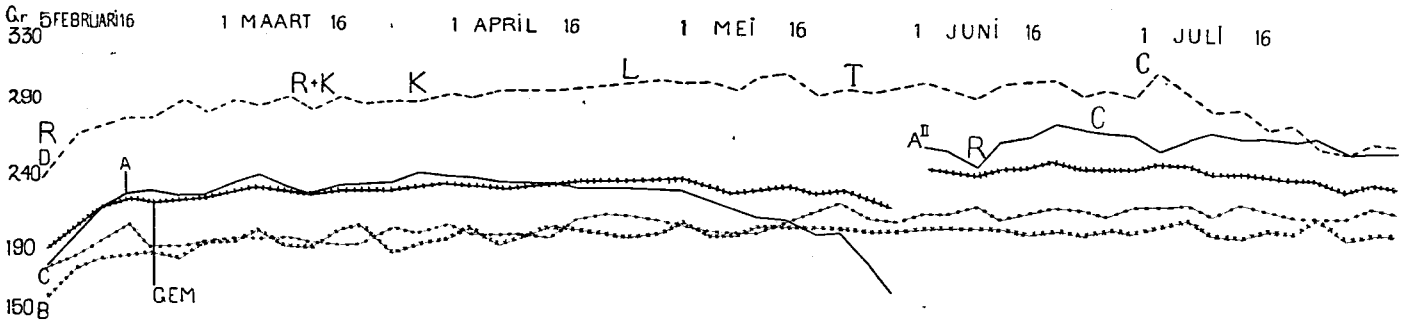
Een der ratten stierf gedurende de proef. Het dier vertoonde in het eind van April verschijnselen van ziekte, gebrek aan eetlust, benauwdheid, hoesten, en begon in gewicht af te nemen. Den 28sten Mei kreeg dit dier geen talgol meer. Het werd 30 Mei dood gevonden. De lijkopening bracht de oorzaak van den dood niet aan het licht. De organen werden niet mikroskopisch onderzocht. Er is, naar wij meenen, geen enkele reden om aan te nemen, dat de dood van het dier door

I.



Lichaamsgewicht der muizen A, B, C en D.
Gem. = gemiddelde der lijnen A, B, C en D.
Boven de lijnen is de aard van het toegediende vet aangegeven. R = reuzel; R + K = reuzel + katoenolie (gehard), K = katoenolie (gehard); L = linolith; T = talgol; C = candelith.

II.



Lichaamsgewicht der ratten A, B, C en D.
Beteekenis der letter als bij I.
Na den dood van A werd deze vervangen door A^II, die het bij de lijn vermelde vet kreeg.

het gebruik van gehard vet zou zijn veroorzaakt. Tot voor korten tijd had het deze vetten, evenals de andere dieren, volkomen goed verdragen. Deze rat werd door een andere volwassen witte rat vervangen. Van 1 tot 7 Juni bestond het voedsel uit brood, melk en water. Van 8 tot 22 Juni werd daaraan 3 G. reuzel toegevoegd, die van 23 Juni af door 3 G. candelith daags werd vervangen.

Zooals uit de hierbij gevoegde grafieken blijkt, is het lichaamsgewicht van alle vier de muizen — gelijk reeds vermeld is, jonge dieren — steeds toegenomen. Op 26 Maart, van welken dag af uitsluitend gehard vet is toegediend, was het gewicht:

A 18.3 G., B. 22.5 G., C. 20.55 G., D. 19.25 G.

Onder vrij onbeduidende schommelingen, die niet met de overgangen van het eene tot het andere geharde vet schenen samen te hangen, was het gewicht, bij het afbreken van de proef op 3 Augustus, gestegen tot:

A. 22.5 G., B. 26 G., C. 25 G., D. 21.3 G.

De ratten bleven ongeveer op hetzelfde gewicht. Ook de reeds vermelde rat A, die in het eind van April verschijnselen van ziekte begon te vertoonen, begon eerst in de tweede helft van Mei in gewicht af te nemen. De drie andere wogen op 26 Maart:

B. 199 G., C. 206 G., D. 293 G. en op 3 Augustus,

B. 213.5 G., C. 228 G., D. 272.2 G.

D. was sedert 20 Juli een weinig in gewicht achteruit gegaan maar het zou gewaagd zijn dit aan het gebruik van candelith toe te schrijven, omdat de andere dieren zulk een vermindering niet vertoonen en ook de plaatsvervanger van A die van 23 Juni af met dit vet gevoederd was, dit voedsel zeer goed verdroeg.

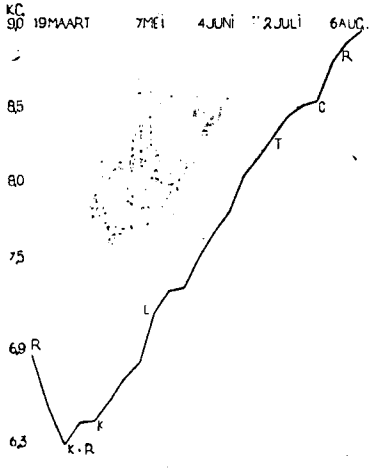
Bij de muizen en de ratten werd niet nagegaan, hoeveel van het toegevoerde vet uit het spijsverteringskanaal werd geresorbeerd. Daarvoor diende de proefreeks bij den hond.

Deze hond, een gezond, rustig, nog jong dier, met een aanvangsgewicht van 6.895 K.G., bracht den geheelen tijd van de proef door in een stofwisselingskooi volgens H. Meyer, die het gemakkelijk maakt de faeces zonder verlies te verzamelen.

Het voedsel bestond uit rundvleesch, wit tarwebrood, vet en water. Van 19 tot 25 Maart kreeg de hond: 50 G. vleesch, 100 G. brood en 10 G. reuzel. Aangezien daarbij het lichaamsgewicht achteruitging, werd van 26 Maart af 75 G. vleesch, 125 G. brood en 10 G. reuzel gegeven. Op 2 April werd 5 G. van de reuzel vervangen door 5 G. geharde katoenolie. Den 9den April werd het rantsoen aan vleesch

en brood wederom verhoogd; van toen af tot aan het eind der proef, ontving de hond dagelijks 100 G. vleesch en 150 G. brood. Tevens werd op 9 April 7.5 G. geharde katoenolie en 2.5 G. reuzel toegediend, terwijl op 16 April met 10 G. geharde katoenolie, zonder reuzel, werd begonnen. Van 13 Mei tot 10 Juli werd als hard vet dagelijks 10 G. linolith gegeven, van 11 tot 28 Juli 10 G. talgol, van 29 Juli tot 9 Aug. 10 G. candelith, terwijl van 10 tot 20 Augustus, op welken dag de proef werd geëindigd, weder dagelijks 10 G. reuzel werd toegediend.

De hond werd eenmaal per week gewogen. Uit de hierbij gevoegde lijn blijkt, dat het gewicht, na een aanvankelijke vermindering, tengevolge van onvoldoende voeding, regelmatig steeg. Op 20 Augustus woog de hond 9.018 K.G. Gedurende den geheelen loop der proef was het gewicht dus met 2.123 K.G. vooruitgegaan, terwijl de hond van 2 April tot 9 Augustus in het geheel 1252.5 g. gehard vet had opgenomen. De gezondheid van het dier liet al dien tijd niets te wenschen over.



Lichaamsgewicht van den hond. Beteekenis der letters als bij I.

De faeces werden na elke ontlasting, die, zooals gewoonlijk bij honden, vrij onregelmatig was, verzameld, boven zwavelzuur in vacuo gedroogd, fijngewreven, door middel van een grove zeef van vezels bevrijd, daarna verder in vacuo gedroogd en gewogen.

Aangezien de bepaling van vet en vetzuren ieder afzonderlijk in faeces aan niet onbelangrijke onzekerheid onderhevig is, hebben wij de voorkeur gegeven aan de bepaling van het geheele gehalte aan vetzuren, zooals die in vet, in zeep en misschien ook in esters van cholesterine, in de faeces voorkwamen. Wij hebben daartoe gebruik gemaakt van de door F. C. Gephart en F. A. Czonka beschreven methode [1]).

Een afgewogen hoeveelheid van de gedroogde faeces, 2 à 3 g., werd in een kolf van ongeveer 175 cM.^{3} inhoud, met een langen hals, gebracht en na toevoeging van 20 cM.^{3} alkohol van 92 % en 4 g. vast kalium-

[1]) Journal of Biol. Chemistry **19**, 521 (1914).

hydroxyde en een glazen kraal, gedurende een uur, met een loodrecht staanden koeler, gekookt. Na bekoeling werd 50 cM.^{3} water en, onder afkoeling, 20 cM.^{3} 20 % HCl, in vier porties, toegevoegd. Daarna werd de inhoud van de kolf driemaal met 50 cM.^{3} en daarna nog eenmaal met 25 cM.^{3} aether uitgeschud, waarbij de aether telkens in een scheitrechter werd overgebracht. Nadat de waterige oplossing, die zich uit den aether had afgezet, was verwijderd, werd de aether met telkens 50 cM.^{3} water zoolang uitgeschud, totdat het afgevloeide water geen reactie meer gaf met lakmoes. Dan werd de aether in een ERLEMEYER-kolf van 300 cM.^{3} overgebracht en afgedistilleerd. De rest werd in vacuo boven P_2O_5 gedroogd. Daarna werd de droge stof in 50 cM.^{3} petroleumaether (kp. 40°–60°), onder herhaald zwenken van de kolf, opgenomen en na minstens een uur staan door een asbestfilter gefiltreerd. Het filter werd nog met petroleumaether uitgewasschen. Het heldere filtraat werd, na toevoeging van een glazen kraal, gedurende 1 minuut in kokend water gehouden en dan, met $^1/_{10}$ N. alkoholische loog en phenolphthaleïne als indicator, getitreerd.

Het behoeft nauwelijks te worden gezegd, dat de zure reactie van den petroleumaether van verschillende vetzuren afhankelijk was. Voor de berekening werd echter aangenomen, dat er alleen stearinezuur aanwezig was. De uitkomst der titratie werd dan, volgens de de formule: $\frac{\text{Aantal cM.}^3\ n/_{10}\ \text{KOH} \times 0{,}0297}{\text{gewicht der faeces}} = \%$ tristearine, als gehalte der faeces aan tristearine, waarvan het moleculairgewicht 297 is, uitgedrukt.

Ter vereenvoudiging werd meestal een hoeveelheid faeces afgewogen, gelijk aan het product der normaliteit der loog en 297, zoodat uit het aantal verbruikte cM.^{3} loog onmiddellijk het gehalte aan vet kon worden afgeleid.

De loog werd volgens het voorschrift van GEPHART en CZONKA bereid. 6 g. KOH werd in 1 L. absoluten, op 0° gebrachten alkohol, onder herhaald schudden, opgelost. Na het volkomen bezinken (in de ijskast) van al het onopgeloste, werd de vloeistof met behulp van een hevel in een bruine flesch overgebracht.

Bijzondere aandacht werd gewijd aan de volkomen verwijdering van den aether, vóór het drogen boven P_2O_5, daar anders bij het evacueeren licht verlies, door spatten, plaats heeft.

De alkoholische loog hield zich uitstekend. De titer, die nu en dan op nieuw werd bepaald tegen n/5 HCl, bleef constant. Zoo werd gevonden, dat van de eerste, 15 April 1915 bereide oplossing achtereen-

volgens voor 10 cM.^{3} n/5 HCl 24.2, 23.93 en 23.9 cM.^{3} alkoholische loog werden verbruikt, van de tweede, 5 Juli bereide 21.88, 22.1 en 22 cM.^{3}.

De bepalingen werden steeds in duplo uitgevoerd. Was het verschil in de uitkomsten meer dan 0.5 à 0.7 %, dan werd een nieuwe bepaling gedaan. (Zie tabel I).

Uit het gehalte der faeces aan vet en het gewicht der gedroogde en gezeefde faeces werd de hoeveelheid niet geresorbeerd vet voor elke portie der faeces berekend, terwijl deeling door het aantal tusschen twee opeenvolgende defaecaties verloopen dagen de hoeveelheid niet geresorbeerd vet per dag aangeeft. (Tabel II).

Ten slotte vermeldt Tabel III van ieder mengsel of iedere soort van vet de geheele hoeveelheid die gedurende de periode der toediening werd geresorbeerd.

Uit de hier medegedeelde proeven blijkt dus vooreerst, dat de muizen, de ratten en de hond geenerlei schadelijke gevolgen vertoonden van het maandenlang gebruik van geharde vetten, ook als die nagenoeg het eenige vet van het voedsel uitmaakten.

Voor de onderstelling, dat de dood van een der ratten aan het gebruik van gehard vet zou zijn toe te schrijven, hebben wij geen enkele aanwijzing gevonden.

Het behoud van het lichaamsgewicht bij de ratten, maar vooral de geregelde groei bij de muizen, maakt de onderstelling aannemelijk, dat dit vet niet alleen geen schadelijke werking heeft gehad, maar als bruikbaar voedsel voor het organisme dienst heeft gedaan.

Veel krachtiger grond voor deze onderstelling echter leveren de waarnemingen bij den hond, die niet enkel steeds in gewicht toenam, maar ook het in het spijsverteringskanaal gebrachte vet voor verreweg het grootste deel resorbeerde. Wel was de hoeveelheid vetzuur, die uit de faeces werd verkregen, bij den toevoer van gehard vet grooter dan bij voeding met reuzel. Aan het slot van de proef daalde het gehalte aan vet van de faeces, toen de invloed van de daaraan voorafgaande candelithperiode voorbij was, sterk. Maar toch blijkt uit Tabel III voldoende, dat van het geharde vet gemiddeld ongeveer 90 pCt. werd geresorbeerd. Het minst werd geresorbeerd van candelith, een vet dat niet alleen het hoogste smeltpunt had van de door ons gebruikte produkten der industrie, maar ook (men zie het onderzoek van VAN LEENT) het grootste gehalte aan in aceton onoplosbare stoffen.

Het zou inderdaad moeilijk zijn, aan te nemen, dat de hond, die in den loop van vier maanden bijna een k.g. gehard vet uit het spijsverteringskanaal opnam, terwijl het voedsel slechts zeer weinig vet van anderen aard bevatte, het geharde vet niet nuttig had gebruikt.

Zonder twijfel is de voortzetting van het onderzoek wenschelijk. In het bijzonder ligt de vraag voor de hand, of het als voedsel gebruikte geharde vet ook in het vetweefsel wordt opgestapeld, een vraag, die wel voor beantwoording vatbaar schijnt te zijn, door dieren, die bij een normale voeding week vet bezitten, een tijd lang rijkelijk met geharde vetten te voederen.

Reeds nu echter meenen wij het, op grond van onze uitkomsten, zoowel als op de boven vermelde van andere onderzoekers, waarschijnlijk te mogen achten, dat de bereiding van weinig kostbare geharde vetten als een aanwinst voor de volksvoeding is te beschouwen.

Dat gehard vet nog beter zal worden geresorbeerd, indien het, zooals in de margarine, met natuurlijke, weekere vetten wordt vermengd, wordt door onze uitkomsten bij de voedering met een mengsel van reuzel en geharde katoenolie (zie Tabel II) waarschijnlijk gemaakt.

Het komt ons nu niet méer onvoorzichtig voor, het gebruik van gehard vet als voedsel voor den mensch, zij het ook met behoedzaamheid, te beproeven.

Vermoedelijk wordt reeds nu een niet onbelangrijke hoeveelheid gehard vet door den mensch, in margarine, gebruikt. Ook al is dit het geval en al was men in staat den omvang van het verbruik te schatten, dan zou men daaruit hoogstens tot een besluit omtrent het al of niet voorkomen van schadelijke gevolgen kunnen geraken; voor een beoordeeling van de voedingswaarde voor den mensch zou het noodig zijn de stofwisseling tijdens het gebruik van aanzienlijke hoeveelheden gehard vet, uitvoeriger dan dit tot dusver door sommigen is gedaan, te onderzoeken. Is echter de voedingswaarde voor verschillende zoogdieren vastgesteld, dan zal zij ook voor den mensch wel met zeer groote waarschijnlijkheid mogen worden aangenomen.

TABEL I.

Gevonden vet in faeces in %.

No.	I.	II.	Gem.	Voeding.	Bijzonderheden.
1	2.94	3.29; 3.36	3.16	Reuzel	
2	7.73	7.40	7.57	"	
3	7.17; 6.11	6.27; 6.11; 5.54	6.19	"	
4	4.97	4.70	4.84	"	
5	4.28	4.56	4.42	50 % katoenolie	
6	4.30	4.59	4.45	" "	
7	7.82	7.73	7.78	75 " "	
8	10.18	10.59	10.39	" "	
9	14.85	15.25	15.05	" "	
10	15.05	15.15	15.10	100 " "	
11	16.83	16.42	16.63	" "	
12	12.72	12.97	12.80	" "	
13	15.51	15.65	15.58	" "	
14	16.58	16.66	15.62	" "	
15	18.81	18.86	18.84	" "	
16	18.12	17.62	17.87	" "	
17	15.47	15.92	15.70	" "	
18	20.89	20.59	20.74	" "	
19	15.60	15.80	15.70	" "	
20	15.72	15.77	15.75	100 " linolith	
21	13.20	13.47	13.34	" "	
22	18.55	17.85	18.20	" "	
23	(14.9)*; 16.04	15.51	15.78	" "	* Verlies!
24	25.25	24.42; 24.08	24.53	" "	
25	23.65	23.50	23.58	" "	
26	23.10	23.50	23.30	" "	
27	21.25	21.60	21.43	" "	
28	18.90	18.20	18.55	" "	
29	19.70	20.15	19.93	" "	
30	15.40	15.80	15.60	" "	
31	27.40	(28.60?) 27.55	27.48	" "	
32	14.50	14.94	14.72	" "	
33	21.60	21.40	21.50	" "	
34	41.05	40.50	40.80	" "	
35	33.60	33.70	33.65	" "	
36	29.65	26.50*	29.65	" "	* Verlies!
37	14.60	14.40	14.50	" "	
38	11.50	11.90	11.70	" "	
39	11.20	10.70	10.95	" "	
20	10.90	11.—	10.95	" "	
41	9.27	8.55	8.91	" "	
42	9.50	9.20	9.35	" "	
43	8.50	8.24	8.37	" "	
44	10.90	10.70	10.80	100 " talgol	

45	8.30	8.30	8.30	100 % talgol
46	5.10	5.—	5.05	„ „
47	5.30	5.20	5.25	„ „
48	5.50	5.25	5.38	„ „
49	5.80	5.40	5.60	„ „
50	32.15	32.50	32.33	100 „ candelith
51	33.20	32.60	32.90	„ „
52	41.70	42.20	41.95	„ „
53	40.30	—	40.30	„ „
54	34.90	34.80	34.85	Reuzel
55	4.80	4.80	4.80	„
56	4.60	4.65	4.63	„

TABEL II.

No.	Datum.	Tijd in dagen tusschen 2 opeenvolgende No.	Gewicht droge faeces in gr.	Gevonden vet in faeces (in %) gemiddeld.	Gevonden vet in faeces in gr.	Gevonden vet in faeces in 1 dag.	Aard van het vet.
1	24 – 3	1	9.3	3.16	0.294	0.294	Reuzel.
2	25 – 3	4	—	7.57	—	—	„
3	29 – 3	3	—	6.19	—	—	„
4	1 – 4	5	19.16	4.84	0.927	0.309	„
5	6 – 4	1	11.72	4.42	0.518	0.104	2 April 50 % geharde katoenolie.
6	7 – 4	4	10.35	4.45	0.461	0.461	
7	11 – 4	4	10.363	7.78	0.803	0.201	9 April 75 % geharde katoenolie.
8	15 – 3	1	14.751	10.39	1.533	0.384	
9	16 – 4	3	11.300	15.05	1.701	1.701	
10	19 – 4	2	13.214	15.10	1.895	0.632	16 April 100 % geharde katoenolie.
11	21 – 4	3	20.886	16.63	3.473	1.726	
12	24 – 4	4	11.801	12.80	1.511	0.504	
13	28 – 4	2	12.193	15.58	1.900	0.475	
14	30 – 4	3	21.228	16.62	3.528	1.764	
15	3 – 5	3	9.737	18.84	1.834	0.611	
16	6 – 5	2	13.285	17.87	2.374	0.791	
17	8 – 5	1	23.782	15.70	3.734	1.867	
18	9 – 5	4	7.823	20.74	1.623	1.623	
19	13 – 5	2	8.335	15.70	1.309	0.327	
20	15 – 5	1	17.386	15.75	2.738	1.319	13 Mei 100 % linolith.
21	16 – 5	5	7.996	13.29	1.063	1.063	

22	21–5	0	14.592	18.20	2.656	0.531	1.021	
23	21–5	2	15.535	15.78	2.451	0.490		
24	23–5	3	18.419	24.53	4.518	2.259		
25	26–5	2	15.24	23.58	3.594	1.198		
26	28–5	5	13.76	23.30	3.206	1.603		
27	30–5	2	18.718	21.43	4.011	2.006		
28	1–6	2	9.531	18.55	1.768	0·884		
29	3–6	1	11.331	19.93	2.258	1.129		
30	4–6	1	10.224	15.60	1.595	1.595		
31	5–6	2	21.336	27.48	5.862	5.862		
32	7–6	2	4.91	14.72	0.723	0.362		
33	9–6	2	11.177	21.50	2.403	1.202		
34	11–6	1	20.553	40.80	8.380	4.190		
35	12–6	2	39.330	33.65	1.313	1.313		
36	14–6	3	12	29.65	3.558	1.779		
37	17–6	2	24.715	14.4	3.559	1.186		
38	19–6	4	22.86	11.7	2.674	1.337		
39	23–6	4	23.67	10.95	2.592	0.648		
40	27–6	4	23.56	10.95	2.580	0.645		
41	1–7	4	17.66	8.9	2.465	0.616		
42	5–7	2	10.10	9.35	1.879	0.470		
43	7–7	5 (1)	25.03	8.37	2.095	1.048		
44	12–7	5 (1)	24.84	10.8	2.683	0.537		11 Juli 100 % talgol.
45	13–7	1	21.72	8.3	1.803	1.803		
46	10–7	3	25.775	5.05	1.302	0.434		
47	26–7	4	19.640	5.25	1.031	0.258		
48	23–7	3	26.232	5.38	1.411	0.470		
49	27–7	4	28.286	5.6	1.584	0.398		
50	2–8	6 (4)	22.300	32.33	7.110	1.185		29 Juli 100 % candelith.
51	5–8	3	16.283	32.9	5.357	1.786		
52	8–8	3	27.170	41.95	11.398	3.799		
53	10–8	2	22.845	40.3	9.207	4.604		
54	14–8	4	23.896	34.85	8.328	2.082		10 Aug. reuzel.
55	16–8	2	21.720	4.80	1.043	0.522		
56	19–8	3	22.298	4.63	1.032	0.344		

TABEL III.

Aard van het vet.	Aantal dagen gegeven.	Totaal vet in gr.	Totaal geresorbeerd in gr.	Totaal geresorbeerd in %.
Reuzel	8	80	77.4	97
Reuzel + geharde katoenolie (1 : 1)	7	70	69.02	98.6

Reuzel + geharde katoenolie (1 : 3)	7	70	65.96	94.3
Geharde katoenolie . . .	27	270	246.82	91.4
Linolith	59	590	521.06	88.3
Talgol	18	180	170.19	94.5
Candelith	13	130	96.93	74.6
Reuzel	9	90	89.60	88.4

Bij de beoordeeling van bovenstaande cijfers in de 4e en 5e kolom dient rekening te worden gehouden met het feit, dat het in de faeces aanwezige vet niet altijd afkomstig was van dezelfde vetsoort, daar tusschen twee defaecaties wel eens het eene vet door het andere werd vervangen. Zoo blijkt b. v., dat tusschen defaecatie No. 43 en 44 (zie Tabel II) 5 dagen verloopen, terwijl slechts 1 dag *talgol* is gevoerd. Iets dergelijks neemt men waar bij den overgang van *talgol* naar *candelith;* zoo ook tusschen No. 4 en 5 en tusschen 9 en 10 (Tabel II).

De geringe resorptie bij gebruik van *candelith* springt zeer in 't oog.

Boekaankondigingen.

Untersuchungen über das Ozon und seine Einwirkung auf organische Verbindungen (1903–1916) von CARL DIETRICH HARRIES. Mit 18 Textfiguren. Berlin, Verlag von JULIUS SPRINGER, 1916, 720 pp.

De onderzoekingen van HARRIES zijn in den korten tijd van 13 jaar zoo omvangrijk geworden, dat het geheel bezwaarlijk meer te overzien is. Het is daarom een tot erkentelijkheid stemmend feit, dat HARRIES, de uitvoerder en leider dezer onderzoekingen, ook nog eens de pen ter hand neemt en zijn verhandelingen, in een boek samengevat, geordend en toegelicht aan de vakgenooten aanbiedt.

Ook kon nu nog de inhoud van een aantal dissertaties, die zeker de moeite van het kennis nemen overwaard zijn, opgenomen worden.

Bij het ordenen der stof is vooral gelet op den tijd, in welken de onderzoekingen gedaan zijn; verder zijn overeenkomstige verhandelingen in groepen samengebracht.

De als splitsingsproducten van ozoniden vaak optredende aldehyden, dialdehyden en ketonaldehyden vindt men hier ook beschreven. Daarentegen ontbreken de meeste verhandelingen over caoutchouc, die naderhand in een afzonderlijk boek zullen samengevat worden; eenige voorloopige onderzoekingen over caoutchouc zijn hier nog beschreven. In noten zijn oudere verhandelingen met nieuwere aangevuld en zoo doende verbeterd.

Men vindt in dit belangrijke boek de volgende onderwerpen behandeld: Een inleidend onderzoek, waarin de bereiding van hoog- en laagprocentig ozon beschreven is, college-proeven met ozon, inwerking van ozon op een

aantal onverzadigde stoffen, meest koolwaterstoffen (11 verh., 45 bl.), een eerste samenvattend onderzoek met 5 oorspronkelijke verh. (53 bl.), een aantal verhandelingen over aldehyden (13 verh., 111 bl.); over onverzadigde zuren (9 verh., 46 bl.); over zuren der acetyleenreeks (2 verh., 11 bl.); een tweede samenvattende verhandeling met 8 oorspronkelijke onderdeelen (63 bl.); over eenvoudige olefinen en de samenstelling van het ozon (2 verh., 11 bl.); een derde samenvattende verhandeling, bestaande uit 6 oorspronkelijke onderdeelen, 36 bl.; over phenolen met onverzadigde zijketen (4 verh., 31 bl.); over hydroaromatische verbindingen (10 verh., 52 bl.); over terpeenlichamen (7 verh., 32 bl.); over aliphatische terpeenlichamen (4 verh., 24 bl.); een vierde samenvattende verhandeling met 8 onderdeelen (92 bl.); over caoutchouc (3 verh., 20 bl.); over eiwit en eiwitsplitsingsproducten en suikers (4 verh., 60 bl.); over harsen (1 verh., 41 bl.).

Een inleiding (11 bl.), waarin een duidelijk overzicht over de wijze van inwerking van het ozon op organische verbindingen, over de splitsingen der ozoniden en de bereiding van ozon onder gelijktijdige vermelding van de oudere litteratuur en een stoffen- en autorenregister verhoogen de bruikbaarheid van dit werk.

De vakgenooten weten wel, dat deze onderzoekingen zeker tot de moeilijkste en fraaiste behooren van den laatsten tijd.

Treffend is de eenheid van conceptie, niet minder dan de tot in de kleinste bijzonderheden afdalende nauwkeurigheid van uitvoering. De structuurchemie heeft aan dit onderzoek in vele opzichten vooruitgang te danken. Van physische hulpmiddelen is veelvuldig gebruikt gemaakt.

Het aantal stoffen, waarop ozon van hooge concentratie inwerkt, is buitengewoon groot en telkens verkrijgt men aldus een geheel nieuwen kijk op reeds bekende stoffen, waarvan men de eigenschappen reeds volkomen beschreven waande. De lectuur van dit werk kan zoowel chemici als biochemici warm aanbevolen worden.

C. J. E.

* * *

E. Gildemeister und Fr. Hoffmann, Die aetherischen Oele. Zweite Auflage, bearbeitet im Auftrage der Firma Schimmel & Co. in Miltitz bei Leipzig. Dritter Band. Mit fünf Karten, einer Kurventafel und zahlreichen Abbildungen. 1916. 836 u. XVIII S. Verlag von Schimmel & Co., Miltitz bei Leipzig (für den Buchhandel L. Staackmann, Leipzig).

Met het derde deel, naar welks verschijning allen, die in de aetherische oliën belang stellen, met verlangen hebben uitgezien, is thans dit standaardwerk voltooid.

In dit deel vindt men de beschrijving van nog 536 aetherische oliën, naar het zelfde systeem als de vorige gerangschikt, zoodat het totaal tot 952 stijgt.

Een ruime plaats is toegekend aan de oliën uit de gecultiveerde Citrussoorten, waarbij tal van goed geslaagde afbeeldingen den tekst verluchten. In de familie der Myrtaceeën spannen, wat aantal betreft, de Eucalyptussoorten de kroon; niet minder dan 141 soorten zijn er beschreven.

Verder een groot aantal uit de familie der Umbelliferen, der Labiaten en der Composieten. Over de oliën, welke voor den handel van beteekenis zijn, geeft de schr. belangrijke oeconomische gegevens, soms toegelicht met kaarten, zooals over de pepermunt-, de lavendel- en de karweiolie.

Nog in een ander opzicht heeft het werk van GILDEMEISTER, dat van een groote belezenheid getuigenis aflegt en waarin men slechts zeer weinig onnauwkeurigheden aantreft, waarde: het doet ons zien van hoevele oliën onze kennis nog zeer gebrekkig is. Daardoor kan het voor den phytochemicus een prikkel zijn, om op dit reeds zoo rijke terrein nog vele moeielijke vraagstukken, die ook den bioloog belang moeten inboezemen, tot oplossing te brengen.

Het is wel haast onnoodig te vermelden, dat ook in dit deel weer talrijke literatuuraanhalingen voorkomen.

Een volgens de natuurlijke families gerangschikte opsomming der planten, waarin aeth. oliën voorkomen en een zeer uitvoerig algemeen register besluiten het voortreffelijke en keurig uitgegeven werk, met welks voltooiïng zoowel schrijver als uitgeefster geluk gewenscht mogen worden.

v. R.

* * *

Pharmaceutische gids voor chemicaliën, drogerijen en geneesmiddelen door P. C. DE LEEUW. Amsterdam, J. D. L. ZWART, 1916, 110 pp.

Dit boekje is een woordenboek en bevat: 1e. een opgave van Hollandsche namen van de meest voorkomende chemicaliën, drogerijen en geneesmiddelen met vermelding der Latijnsche benamingen; 2e. een opgave van de Latijnsche namen van genoemde stoffen met de Hollandsche volksnamen daarachter geplaatst; 3e. een lijst van botanische termen en namen met vertaling; 4e. de Engelsche pharmaceutische nomenclatuur in de Duitsche nomenclatuur vertaald.

Wij bewonderen de energie, waarmede de samensteller dezer woordenlijsten is te werk gegaan en kunnen niet anders zeggen, dan dat op het eerste gezicht zooveel mogelijk naar volledigheid gestreefd is.

Wij achten het boekje handig en zeer bruikbaar.

Wij herinneren eraan, dat de Latijnsche vertaling van een zeer groot aantal (± 4000) volksnamen reeds eerder door F. VISSER verzameld werden (uitgave v. D. VEN, Baarn, 1912, zie Chem. Weekblad 9, 347 1912).

W. C. DE G.

* * *

Die Einführung der Soja, eine Umwälzung der Volksernährung, von MAURICE FÜRSTENBERG. Mit einem Vorwort von Prof. Dr. G. HABERLANDT. Berlin, PAUL PAREY, 1916, 30 pp., Preis 1 Mk.

Het: „eine Umwälzung der Volksernährung" kenmerkt direkt de strekking van het boek en bovendien ook den toon van dit populaire geschriftje. Prof. HABERLANDT betitelt de soyaboon in zijn voorwoord zelfs als „wundertätigen Fremdling". Het boekje brengt geen nieuwe gezichtspunten of eigen studies, maar levert een handig en enthousiast pleidooi voor het beoogde doel. Dat daarbij eenzijdigheid niet versmaad is, is begrijpelijk.

Tabellarisch wordt het gehalte aan voedingsbestanddeelen van allerlei voedingsmiddelen met elkaar vergeleken.

b.v. soyaboonen	eiwitten	38.29;	vetten	18.71 %
erwten	„	22.72;	„	2.01 %

Reeds in 1873 deed HABERLANDT kultuurproeven met een 20 soorten soyaboonen en de acclimatisatie van de vroegrijpe soyaboonen kan in Middeneuropa als volkomen gelukt beschouwd worden. „Die aus Samen bereiteten Speisen behagen auch dem Gaumen des Menschen" is één van de vele stellingen des schrijvers, die ook de voordeelen als voederartikel en kultuurplant met onmiskenbaar talent in het licht weet te brengen.

D. H. W.

* * *

Das öffentliche Waren-Prüfungsamt zu Berlin, seine Bedeutung für Textilgewerbe und Textilhandel, mit 5 Abbildungen, von Direktor Dr. GEORG LOEWENBERG. Berlin, Verlag von M. KRAYN, 1916, 103 blz., 3 Mk.

Een jubileumnummer op fraai glanspapier, met een roode sierletter aan het begin van ieder nieuw hoofdstuk, ter gelegenheid van het 25-jarig bestaan van bovengenoemd laboratorium uitgegeven. Tabellen geven ons een indruk van de steeds stijgende werkzaamheden. In 1892 b.v. werden onderzocht 21327 K.G. wol, in 1913 232937; voor zijde zijn deze getallen resp. 868 en 308774. Het jaar 1914 staat blijkbaar reeds in het teeken van den oorlog; de getallen zijn althans over het algemeen lager.

Het boekje behandelt: Die Anfänge des Konditionierwesens. Berlin als Textilstadt. Zur Geschichte des öffentlichen Waren-Prüfungs-Amtes zu Berlin. Aus dem chemischen Laboratorium des Amtes. Theoretisches und Praktisches zum Kapitel der Hygroskopizität. Enz. Het laatstgenoemde hoofdstuk is ook wetenschappelijk interessant. Het laboratorium heeft zich in het bizonder op de bepaling van het vochtgehalte toegelegd en geeft daarvan een „Konditionierschein" bij het handelsprodukt, zoodat daarmee de handelswaarde „vastgelegd" is. Met zinnen als: „Die Anstalt hat allein in diesen zehn Jahren (d. i. van 1892—1902) den Handel behütet 65892 M. auszugeben für Wasser", in den tekst gevlochten, tracht men leeken het belang van dit onderzoek plastisch voor te stellen. Op zoo'n berekening valt wel iets aan te merken.

Het geschriftje zal zeker in de kringen van textielindustrie en textielhandel belangstelling vinden.

D. H. W.

Personalia, vacatures, industriëele mededeelingen, enz.

Den 22sten was het 25 jaar geleden, dat Dr. W. G. BOORSMA, redacteur van „Teysmannia", aan de Universiteit te Utrecht den graad van doctor in de artsenijbereidkunde verwierf met een dissertatie over de saponineachtige bestanddeelen van de zaden der Assamthee.

* * *

Aan de Universiteit te Utrecht is geslaagd voor het doctoraal examen pharmacie de Heer J. A. IMHOF.

* * *

Bij Kon. besl. van 8 Juni is benoemd tot buitengewoon lid van den Centralen Gezondheidsraad Dr. J. S. MEULENHOFF, apotheker te Zwolle.

* * *

Bij beschikking van den Minister van Staat, Minister van Binnenlandsche Zaken is Dr. P. E. VERKADE, te Delft, tot wederopzegging toegelaten als privaat-docent in de afdeeling der scheikundige technologie aan de Technische Hoogeschool te Delft, om onderwijs te geven in bijzondere onderwerpen van de organische scheikunde.

* * *

Aan de Universiteit te Utrecht is geslaagd voor het doctoraalexamen scheikunde de Heer J. VAN DER SPEK.

* * *

Aan de Technische Hoogeschool te Delft zijn geslaagd voor het propaedeutisch examen in de scheikunde Mej. H. J. DE WIJS en de Heeren F. H. CH. BARKHUYSEN, J. A. L. BOUMA, A. VAN HALEWIJN, F. W. HISCHEMÖLLER, C. VAN DER HOEVEN, PH. J. DE KADT, K. J. B. DE KLEERMAEKER JR., H. L. MATHIJSSEN, H. A. VAN NOUHUYS, B. CHR. V. VAN OCKERSE, M. L. VAN DER SCHAAFF en N. SCHUITEMAKER.

* * *

Op 3 en 4 Juli a. s. vindt bij de firma BURGERSDIJK & NIERMANS, „Templum Salomonis", te Leiden een boekenveiling plaats, waarbij een aantal belangrijke boeken op het gebied der chemie en pharmacie onder den hamer komen. Ook op historisch gebied treft men verscheidene merkwaardige boeken in de verzameling aan.

* * *

Voor plaatsing — voorloopig in tijdelijken dienst — bij den Burgerlijken Geneeskundigen Dienst in Nederlandsch-Indië is de uitzending noodig van een chemicus en een technischen bacterioloog. Bij bewilliging in de bij de Indische begrooting voor 1917 aan te vragen gelden en na gebleken geschiktheid volgt aanstelling in vasten dienst. De bezoldiging loopt van f 350.— tot f 1000.— 's maands. Vrije overtocht, ook voor het wettig gezin in de eerste klasse. Tegemoetkoming in de uitrustingskosten f 1000.— voor ongehuwden en f 1350.— voor gehuwden. Voorloopige bezoldiging f 150.— 's maands. Aanmelding vóór 15 Juli a. s. Nadere inlichtingen verschaft Afdeeling D (Personeel) van het Departement van Koloniën.

* * *

In de Juni-aflevering van „Het Gas" komt o. a. het vervolg voor van de verhandeling der Heeren J. N. E. TEUNE en P. J. KUMMEL over het destillatieproces in de vertikale retort.

* * *

Afl. 1 van jaarg. 10 der Mededeelingen van het Deli-Proefstation te Medan beval o. a. opstellen van Dr. S. TIJMSTRA Bz. over de samenstelling der asch in verband met de bemesting der tabak en over de arseenbepaling in Schweinfurter groen.

* * *

No. 3 Mededeelingen van den adviseur der A. V. R. O. S., Dr. J. G. C. VRIENS, bevat o. a. een opstel van den Heer W. G. TEN HOUTE DE LANGE Jr. over uitdampen en drogen van latex in het vacuum.

Octrooien. [1]

Bij het Bureau voor den Industrieelen Eigendom te 's Gravenhage zijn afschriften der aanvragen en blauwdrukken der teekeningen te verkrijgen à ± 20 cts. per bladzijde en à 25 ct. per oppervlakte van 21 × 33 cM.

Openbaarmakingen van 1 Juni 1916 [2]).

Klasse 2b, no. 5848 *Ned.*, ingediend 5 Mei 1915. (Voorrang van 12 Mei 1914, resp. 8 Juli 1914 af). Werkwijze en machine tot het bewerken van deeg en dergelijke. L. EMBREY te Fenton. 10½ blz. 2 teek.

---

1) Bewerkt door Dr. A. J. C. DE WAAL.

2) Zie voor de vorige openbaarmakingen Chem. Weekbl. 1912, 1913, 1914, 1915 en 1916 blz. 29, 112, 190, 246, 307, 360, 398, 487, 603, 628, 686.

Klasse 8h, no. 6675 *Ned.*, ingediend 22 Februari 1916. Werkwijze ter vervaardiging van een waterdichte stof voor verpakkings- en isoleeringsdoeleinden. S. DE JONG te Breda.

Eén of meer banen papier worden met een baan van een vezelstof vereenigd door de laatste te prepareeren in een oplossing, die zoowel een plakmiddel als een waterdichtmakende stof bevat, waarna die baan onder druk vereenigd wordt met een of meer banen papier, die ongeprepareerd blijven. Meer bijzonderheden geeft de beschrijving. 4 blz.

Klasse 12i, no. 5934 *Ned.*, ingediend 28 Mei 1915. Werkwijze voor het bereiden van graphiet in kolloidalen vorm. Firma E. DE HAËN, Chemische Fabrik „List" G. m. b. H. te Seelze.

Het graphiet wordt met sterke oxydatiemiddelen gepeptiseerd, bij een temperatuur, waarbij de vorming van graphietzuur grootendeels achterwege blijft. Het eindproduct der peptisatie kan behandeld worden met een waterige oplossing van organische niet-electrolyten, die de oppervlaktespanning van het water verlagen. Hydrophile colloiden kunnen daarvoor dienen. 6 blz.

Klasse 12i, no. 6342 *Ned.*, ingediend 8 November 1915. Werkwijze tot het absorbeeren van koolzuur uit koolzuurhoudende gasmengsels, door middel van een regenereerbaar absorptiemiddel. Naamlooze Vennootschap ANTON JURGENS' Vereenigde Fabrieken te Oss.

Het gasmengsel wordt geleid in een oplossing van een alkalicarbonaat, waarin magnesiumhydroxyde of een sterk basisch magnesiumcarbonaat of een mengsel van die twee is gesuspendeerd. Ter verhooging van het kookpunt bevat de vloeistof soms nog andere zouten. Door koken wordt de vloeistof praktisch geheel geregenereerd. 5 blz.

Klasse 12o, no. 5827 *Ned.*, ingediend 29 April 1915. (Voorrang van 28 Mei 1914 af). Werkwijze voor het verwijderen van mierenzuur en andere verontreinigingen uit hoogprocentig ruw azijnzuur. Holzverkohlungs-Industrie Aktien-Gesellschaft te Konstanz.

Toepassing van de analytische methode om mierenzuur naast azijnzuur te bepalen. Het azijnzuur wordt bij gewonen of verlaagden druk, uit een mengsel van ongeveer gelijke gewichtsdeelen hoogprocentig ruw azijnzuur en zeventig procentig zwavelzuur, bij een temperatuur, gelegen tusschen de ontledingstemperaturen van mierenzuur en azijnzuur. Het ruwe azijnzuur wordt continu toegevoerd, naarmate het azijnzuur afdistilleert. $3^1/_2$ blz.

Klasse 21f, no. 4730 *Ned.*, ingediend 19 Mei 1914. (Voorrang van 19 Mei 1913 af). Electrische gaslampen. A. LEDERER te Atzgersdorf. $3^1/_2$ blz. 1 teek.

Klasse 21f, no. 5905 *Ned.*, ingediend 19 Mei 1915. (Voorrang van 15 Mei 1914 af). Houder voor electrische gloeilampen. P. KLEBER te Berlijn—Grunewald. 6 blz. 1 teek.

Klasse 24a, no. 6118 *Ned.*, ingediend 3 Augustus 1915. Samengestelde stoomketel. A. W. F. BENNIK te Rotterdam. 6 blz. 1 teek.

Klasse 26a, no. 3336 *Ned.*, ingediend 18 September 1913. (Voorrang van 21 September 1912 af). Werkwijze voor het winstgevend maken van rookgassen. Athion-Gesellschaft m. b. H. te Mannheim—Waldhof.

Bij voorkeur na het verwijderen der stikstofverbindingen wordt het koolzuur onttrokken en in geschikte hoeveelheid telkens teruggevoerd in de verhitte koolstofhoudende brandstof. Het ontstaande kooloxyde geeft weer koolzuur: een kringproces. 2 blz.

Klasse 29b, no. 3829 *Ned.*, ingediend 18 December 1913. (Voorrang van 19 December 1912 af). Werkwijze voor het maken van zachte, krullende, wollige vezels uit vlas- en jute-afval. J. GEISBERGER te Termonde. 3 blz.

Klasse 32b, no. 4910 *Ned.*, 22 Juni 1914. (Voorrang van 2 Maart 1914 af). Werkwijze voor het wit troebelen van email en glazuur. Dr. H. KRETZER te Wallersheim en A. CAPPEL te Coblenz.

In den molen wordt kiezeldioxyde toegevoegd al of niet gemengd met andere stoffen als amphotere metaaloxyden, silikaten, enz. Soms is het SiO_2 gebonden aan metalen met witte oxyden, maar steeds meer SiO_2 dan in een normaal silikaat. Verdere varianten zijn beschreven. 6 blz.

Klasse 53*e*, *no.* 2845 *Ned.*, ingediend 23 Juni 1913. (Voorrang van 24 Juni 1912, resp. 6 Juli 1912 en 8 Juli 1912 af). Werkwijze voor het steriliseeren van melk en andere door warmte gemakkelijk te ontleden vloeistoffen. Dr. O. LOBECK te Leipzig.

De microörganismen worden gedood door sterke, sprongsgewijze toestandsveranderingen van de vloeistof, waarin ze zijn, bijv. temperatuurwisselingen al of niet gepaard met drukwisselingen. In de praktijk is de werkwijze al bekend als „bioriseeren". 24 blz. 1 teek.

Klasse 53*g*, *no.* 6718 *Ned.*, ingediend 9 Maart 1916. Werkwijze ter bereiding van een niet aan bederf onderhevig veevoeder. J. J. VAN LINGEN te 's Gravenhage.

Men neemt aardappelschillen, maakt ze klein, wascht ze grondig, droogt ze goed, maalt ze tot meel en kan daarvan desgewenscht nog brooden bakken. 2½ blz.

Klasse 53*i*, *no.* 6616 *Ned.*, ingediend 3 Februari 1916. (Voorrang van 2 Maart 1915 af). Werkwijze voor het bereiden van voedingsmiddelen uit bloedserum. Firma MOSKOVITS MÓR ÉS FIA te Nagyvárad.

Bloedserum kan vetten en oliën emulgeeren; men past dit toe, desgewenscht onder toevoeging van lecithine en indikken van 't serum of 't product. 2½ blz.

Klasse 79*b*, *no.* 5871 *Ned.*, ingediend 11 Mei 1915. (Voorrang van 29 Mei 1914 af). Verbetering aan een toestel tot het bewerken van tabaksbladeren. O. TH. PETERSEN te Kopenhagen. 5 blz. 1 teek.

Klasse 82*a*, *no.* 5833 *Ned.*, ingediend 1 Mei 1915. Van een geperforeerden mantel voorziene droogtrommel. G. H. STROBAND en J. H. STROBAND, beiden te Amsterdam.

In de lengterichting van de trommel zijn prisma's van gaas aangebracht, waartusschen het te drogen materiaal zich bevindt. Aan de zijde, waar dit de trommel verlaat, is een geleidend vlak van gaas gemaakt, dat het drogen bevordert en het goede vullen van de trommel waarborgt. 3 blz. 1 teek.

Klasse 85*h*, *no.* 5818 *Ned.*, ingediend 27 April 1915. (Voorrang van 1 Mei 1914 af). Toestel tot het invoeren van eene ontsmettingsvloeistof met het spoelwater bij closetspoelinrichtingen. Erven DE GRUYTER te Venlo. 4½ blz. 1 teek.

Verleende Octrooien.

Klasse 6*f*, *no.* 1297, 26/4 '16. Verbetering aan een toestel voor het reinigen van cylindrische of kegelvormige vaten. Firma SCHMIDT & MELMER te Weidenau.

Klasse 7*a*, *no.* 1332, 12/5 '16. Werkwijze voor het walsen van metaal. J. WARHANEK te Weenen.

Klasse 12*e*, *no.* 1318, 2/5 '16. Verbetering eener werkwijze voor het vervangen van kooloxyde in gasmengsels door waterstof onder het gebruik maken van waterdamp en kalk. Chemische Fabrik Griesheim—Elektron te Frankfort.

Klasse 28*a*, *no.* 1336, 12/5 '16. Werkwijze tot het snel looien van huiden. GIACOMO DURIO te Turyn.

Klasse 32*a*, *no.* 1306, 2/5 '16. Machine voor het vervaardigen van kleine flesschen. J. GRAY te Londen.

Klasse 36*e*, *no.* 1329, 9/5 '16. Mengtoestel voor water en stoom. J. CHR. TER BRUGGEN te Rotterdam.

Klasse 48*d*, *no.* 1204, 8/3 '16. Werkwijze en toestel tot het snijden van metaal met een straal zuurstof. HANS REISERT G. m. b. H. te Keulen—Braunsfeld.

Klasse 48*d*, *no.* 1296, 26/4 '16. Werkwijze tot het inbranden van lak in metalen vaten. Wicküler-Küpper-Brauerei A. G. te Elberfeld.

Vraag en aanbod (Gratis).

[Bij alle aanvragen en aanbiedingen — zoowel aan het Bureau voor Handelsinlichtingen als aan den Redacteur — behoort een postzegel voor antwoord of doorzending te worden ingesloten.]

Te koop gevraagd [1]:

alizarine-kleurstoffen (Ned. fabr.) †
aluinaarde (14 à 15 %) †
aluinpoeder (chemisch zuiver) †
aluminiumsulfaat †
anattozaad †
argon †
azijnzuur †
azijnzuuranhydride †
bariumchloride †
blauwhoutextract †
boorzuur †
borax †
broom (ruw) †
bruinsteen †
bijenwas †
cachou (gele), gambier †
caseïne †
carnaubawas †
ceresine †
chloorzwavel †
goudchloride (bruin en geel) †
graphiet (Ceylon- of Madagascar-) †
graphiet (vlokken-) †
harszure natron †
houtazijn †
Japanwas †
kaliumchloraat †
kaliumpermanganaat †
koolzure kalk †
montaanwas †
naphtaline (zuivere) †
natrium †
natriumphosphaat †
natriumsulfaat †
oleïne †
palmpittenolie †
phospham †
phosphorzuur †
platina, zie adv.
puimsteen (gemalen) †
quark (Ned. fabr.) †
salpeter †
salpeterzuur †
soda †
soda (gecalcineerde) †
soda (Solvay-) †
tannine †
terpentijn (Grieksche) †
terpentijn (Venetiaansche) †
tetrachloorkoolstof †
tinoxyde †
Turkschroodolie †
vaseline (ruwe) †
waterglas †
wolfram †
wolvet †
ijzersulfaat (chem. zuiver) †
zoutzuur †
zwavelkoolstof †

Te koop aangeboden:

anthraceen †
anthraceenolie †
antichloor †
benzol †
bismuthpraeparaten †
broompraeparaten †
carbolineum †
carbolzuur (ruw) †
chemicaliën voor chemische, medische en technische doeleinden, zie adv.
chloorcalcium †
citroenzuur †
creoline †
creosootolie †
cyaankalium †
fuchsine †
grondnoten †
grondnotenolie §
hars (Amerik.) †
hars (vloeib.) †
harsgom †
kaliumbichromaat †
kaliumhydroxyde †
kluitkalk †
koolteer †
koolteerpek †
kresol (ruw) †
lysol †
magnesia †
methylsulfonal †
naphtaline (ruwe) †
natriumbichromaat †
nigrosine-verfstoffen †
olijfolie †
pepermuntolie †
phenol †
platina, zie adv.
pyrogallol †
retortengrafiet (stukken) †
ricinusolie †
saccharine †
salicylpraeparaten †
salicylzuur †

[1]) Bij aanbieding moet worden vermeld, of de stof al of niet van Nederlandschen oorsprong is.

salpeterzuur, zie adv.
sapocarbol †
schellak †
skatol †
solventnaphta †
sulfonal †
teerolie †
terpentijn (Amerik.) †
terpentijnolie †
toluol †
ultramarijnblauw †
vanilline †
waterstofperoxyde †
xylol †
zoutzuur, zie adv.
zwavelbloem †
zwavelnatrium †
zwavelzuur, zie adv.

De met † gemerkte stoffen aan te bieden aan of aan te vragen bij het Bureau voor Handelsinlichtingen, Oudebrugsteeg 16, Amsterdam (Dir. O. KAMERLINGH ONNES).

☞ Zie verder het register der producten onzer chemische fabrieken in Chem. Jaarb. 1915—16 en *ook de advertenties in deze aflevering en de vorige.*

Ontvangen boeken, brochures, enz.

Bulletin bibliographique de la chimie et de ses applications 1, No. 2 (1916): gerente responsabile cav. uff. Prof. G. VIGNA DAL FERRO, Genova (Italia), Via Fieno, No. 1 B.

Meded. v. h. Proefstat. v. thee No. XLIII: 1. Over de selectie van de theeplant, door P. VAN LEERSUM en Dr. CH. BERNARD. 2. Over de kieming van de theezaden, door Dr. CH. BERNARD

Meded. v. h. Proefstat. v. thee No. XLIV: Verslag van het Proefstation voor thee over het jaar 1915, door Dr. CH. BERNARD.

Tijdelijke aanbieding van laboratoriumpraeparaten der firma HARTONG VAN ARK & VAN SON te Schoonhoven, Juni 1916.

Ingekomen verhandeling.

W. D. COHEN, Photochemische reductiesnelheid van vet-aromatische ketonen.

Correspondentie.

In welke bibliotheek (openbare of particuliere) is te vinden: Revue des produits chimiques 1914? Met een spoedige opgaaf verplicht men den aanvrager zeer.

* * *

Ter overneming aangeboden (voor geringen prijs):
Zeitschrift für anorganische Chemie Bde 29, 30, 31, 32 en 33, niet gebonden; van deel 33 ontbreekt de laatste aflevering.

Quod corrigendem.

Van bevriende en tevens bevoegde zijde gewerd mij de mededeeling, dat in mijn artikel „De piis votis" op blz. 650 een fout geslopen is.

De voorstelling, die ik daar van den huidigen toestand der in het jaar 1907 aan een onzer universiteiten aangenomen physici heb gegeven, is fraaier, dan in werkelijkheid het geval is.

Van de in 1907 daar ter stede aangekomen 10 physici is er thans eveneens geen enkele gepromoveerd.

Dit ter verkoming van verkeerde conclusies.

G. DE CLERCQ.

Eindhoven.