

CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING EN VAN
DE VEREENIGING VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE INDUSTRIE

Hoofdredacteur: Dr. W. P. JORISSEN, Leiden, Hooge Rijndijk 15, telefoon 1449, postrekening 3569.
Redactie-bureau: 's-Gravenhage, Willem Witsenplein 6, telefoon 774520.

Redactie-Commissie: Dr. A. Bloemen (secretaris), Dr. C. Groeneveld, Dr. Ir. J. A. M. van Liempt,
Dr. T. van der Linden en M. D. Rozenbroek.

N.V. D. B. CENTEN's Uitgevers-Maatschappij, Amsterdam-C., O.Z. Voorburgwal 115, telefoon 48695,
postrekening 39514.

INHOUD: Mededeelingen van het Secretariaat. — Excursie naar Denemarken en Noorwegen. — Gereduceerde contributie. — Contributie 1939. — Koninklijk Instituut van Ingenieurs. — Aanbieden betrekkingen, werk, subsidies enz. — Gevraagde betrekkingen. — Plaatsing in werkverschaffing. — Volontairsplaatsen. — Dr. E. L. Krugers Dagneaux, Het rans worden van vetten en oliën. — Boekaankondigingen. — Chemische kringen. — Personalialia, enz. — Ter bespreking ontvangen boeken. — Correspondentie, enz. — Vraag en aanbod. — Rectificatie. — Economische berichten.

**MEDEDEELINGEN VAN HET SECRETARIAAT DER
NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING**
(Willem Witsenplein 6, 's-Gravenhage, telefoon 774520,
postrekening 7680).

Nieuwe leden.

De in het Chemisch Weekblad van 21 Januari 1939 onder 91—93 genoemde candidaat-leden zijn thans aangenomen als gewone leden.

Veranderingen aan te brengen in de ledenlijst (incl. Supplement) 1937.

- Blz. 30: Bontenbal (Ir. J.), Batavia, Java (N. O.-I.), Soerabaja-
weg 56.
" " : Borg (drs. W. A. J.), Utrecht, W. de Zwijgerstraat 9,
ass. org. chem. R. U.
" 31: Braber (drs. P.), Rotterdam, Henegouwerlaan 26a, scheik.
b. d. H. V. A.
" 36: Davis (Ir. F. J. H.), Batavia-C., Java (N. O.-I.), Tamarinde-
laan 14, nijverh. cons. b. d. Afd. Nijverheid v. h. Dep.
v. Econ. Zaken.
" 40: Enklaar (Ir. W.), Gem. Werkhorst, No. 65, Post Meppel.
" 43: Goelij (Ir. H. J. A. de), Overveen, Mauricialaan 54,
bedrijfsing. N.V. Drukkerij „De Spaarnestad”.
" 79: Scheffer (Prof. Dr. F. E. C.), Voorburg, Park Leeuwen-
steyn 4.
" 80: Smelt (Ir. J. A. M.), Eindhoven, de Genestetlaan 1.
" 89: Voorspuij (drs. A. J. Zwart), Wageningen, Nudestraat 15,
ass. phys. en koll. chemie L. H. S.

* * *

De Secretaris is iederen Maandagmiddag van 1.30 tot 3 uur
aan bovenstaand adres te spreken. Het Bureau is in den regel
geopend iederen werkdag van 9—12 en van 2 tot 4.30, des
Zaterdag van 9—12 uur.

Dr. T. VAN DER LINDEN.
den Haag, telefoon 721636 (na 6 u. n.m.).

Excursie naar Denemarken en Noorwegen.

Voor alle bijzonderheden van deze door het Koninklijk Insti-
tuut van Ingenieurs te organiseren excursie, aan welke ook de
leden der Nederlandsche Chemische Vereeniging kunnen deel
nemen, wordt verwezen naar het Chem. Weekblad van 25
Februari 1939.

Gereduceerde contributie.

Aan diegenen der leden, die gereduceerde contributie hebben
aangevraagd, zal in April daarover bericht worden gezonden.

De aandacht wordt er op gevestigd, dat de termijn voor
het aanvragen van reductie op de contributie is verstreken.

Contributie 1939.

De aandacht wordt er op gevestigd, dat volgens art. 5 van
het Huishoudelijk Reglement, de jaarlijksche contributies in-
vorderbaar zijn van 1 Januari af.

Aan gewone leden, die geen reductie op de contributie hebben
aangevraagd, aan buitengewone, geassocieerde en huisgenoot-
leden wordt daarom verzocht, het door ieder verschuldigde
bedrag, n.l.:

- a. f 15.— voor gewone leden in Nederland, N.O.- en W.-Indië;
b. „ 17.— „ „ „ „ het buitenland;
c. „ 10.— „ buitengewone leden;
d. „ 7.50 „ geassocieerde leden;
e. „ 5.— „ huisgenoot-leden,

in de gevallen a, b, d en e eventueel te vermeerderen met
f 6.—, in het geval c met f 4.—, voor een *abonnement op het
Recueil*, zoo spoedig mogelijk te doen overschrijven op post-
rekening 7680 der Ned. Chem. Vereeniging te 's-Gravenhage.

De penningmeester roept de medewerking van alle leden in
om in het belang der Vereeniging te komen tot een vlotte inning
van de verschillende contributies.

Koninklijk Instituut van Ingenieurs.

De Afdeling voor Electrotechniek en Technische Natuur-
kunde organiseert dit jaar op 14, 15, 21 en 22 April een drietal
vacantieleergangen te Delft, waaraan ook niet-leden van het
Koninklijk Instituut kunnen deelnemen.

Directies van fabrieken en bedrijven kunnen dus personeel
van hun staf deze leergangen doen volgen.

De volgende onderwerpen zullen worden behandeld:

A. *Sterkstroom-mutatoren en hun voedingsketens*, te behan-
delen door Prof. Dr. Ir. H. G. Nolen, hoogleeraar aan de
Technische Hoogeschool te Delft.

B. *Warmte-économie in stoomcentrales*, te behandelen door
Ir. H. Laméris, bedrijfsingenieur a/h Twentsch Centraal Station
voor Electr. Stroomlevering en Ir. J. A. Pennink, bedrijfs-
ingenieur bij de Centrale Gelderland der N.V. Prov. Geld.
Electr. Maatschappij.

C. *Radiodistributie*, te behandelen door Ir. L. H. M. Huydts,
lector aan de Technische Hoogeschool te Delft en Ir. J. L.
Leistra, raadgevend ingenieur te Rotterdam.

De kosten, verbonden aan het volgen der leergangen, be-
dragen voor iederen cursus f 10.—, terwijl voor het volgen
van elken cursus door méér dan één persoon, f 5.— per cursus
verschuldigd is. Voor ingeschrevenen aan de Technische
Hoogeschool bedragen deze kosten resp. f 5.— en f 2.50.

Aanmelding voor deelneming dient uitsluitend te geschieden
bij den secretaris van genoemde afdeling, Ir. C. F. Proos,
Waaalsdorperweg 48 te 's-Gravenhage, terwijl het verschuldigde
bedrag onder vermelding van de te volgen cursussen dient te
worden gestort op diens postrekening No. 59275.

Na ontvangst van het bedrag zal aan de inschrijvers het toegangsbewijs worden toegezonden.

Men wordt dringend verzocht zich zoo spoedig mogelijk op te geven, doch uiterlijk vóór Donderdag 6 April a.s.

Een uitvoerig programma wordt op aanvraag door genoemden secretaris toegezonden.

Aangeboden betrekkingen, werk, subsidies, enz.**)

Groote melkproductenfabriek vraagt bekwamen bacterioloog met algemeene chemische ervaring. Zie verder de adv. in No. 11.

Bij den Keuringsdienst van waren te Amsterdam kan tegen 1 Mei worden geplaatst een jonge, acad. gevormde chemicus of een scheik. ing. Zie verder de adv. in No. 11.

Aan het Laboratorium voor Technische Hygiëne en Assaïnering der Technische Hoogeschool te Bandoeng (Java) kan een jonge scheikundig-bacterioloog, bij voorkeur een pas afgestudeerde scheikundig ingenieur of doctorandus in de scheikunde met kennis van bacteriologie, geplaatst worden, aan wien een toelage gegeven zou kunnen worden van f 200.— per maand. Reiskosten naar Indië komen voor rekening van den betrokkene. Nadere inlichtingen zijn te verkrijgen bij Prof. Dr. Ir. A. J. Kluyver te Delft en bij Ir. C. A. E. van Leeuwen, Regentesselaan No. 9, den Haag.

Bij den keuringsdienst voor waren te Maastricht wordt gevraagd een scheikundige, tevens waarnemend directeur. Zie verder de adv. in No. 10.

Pieter Schoen & Zn. N.V. verffabr. Zaandam, zoeken jongen drs. of doctor i. d. scheikunde of scheik. ing. met belangstelling voor anal. en org. chem. (kunsthasen, oliën, enz.). Zie verder de adv. in No. 12.

Gevraagde betrekkingen ¹⁾.

No. 84. Chem. drs., 28 jaar, organicus en bacterioloog, laboratoriumpraktijk levensmiddelenonderzoek en chem.-pharm. industrie, zoekt betrekking.

No. 90. Chem. drs., bekend met levensmiddelenleer en bacteriologie, zoekt betrekking.

No. 258. Chem. drs., bekend met levensmiddelenleer en bacteriologie, met goede talenkennis, zoekt betrekking.

No. 562. Chem. dra., 28 jaar, ervaring in levensmiddelenonderzoek en bacteriologie zoekt betrekking, eventueel in Indië of het buitenland.

Plaatsing in werkverschaffing door bemiddeling der Commissie voor Tewerkstelling en Crisisfondsen.

Aan verenigingen en industrieelen, die in het algemeen bereid zouden zijn een chemicus onder nader te omschrijven voorwaarden te laten werken, wordt verzocht zich aan de Commissie T. en C. bekend te maken, terwijl ook werkloze chemici, afgestudeerd aan de Universiteit of Hoogeschool, die meenen voor deze plaatsingen in aanmerking te komen, zich persoonlijk of schriftelijk kunnen aanmelden bij het Bureau van genoemde Commissie, gevestigd Willem Witsenplein 6, Den Haag. Spreekuur der Commissie: iederen Donderdag van 1.30 tot 3 u. n.m.

Voor werkloze chemici, die over eenige jaren ervaring na hun laatste examens beschikken en die in moeilijke financiële omstandigheden verkeerden, bestaat gelegenheid in werkverschaffing te werk gesteld te worden aan onderzoekingen van technischen aard. Men zie hierover de Chem. Weekbladen van 21 Maart en 24 October 1936, blz. 179 en 631.

De toelagen aan dergelijk werk verbonden, afhankelijk ook van de plaats der tewerkstelling, bedragen maximaal f 1700.— voor gehuwden en maximaal f 1300.— voor ongehuwden.

**) Men raadplege ook steeds de advertenties.

¹⁾ Plaatsing gratis voor leden.

Brieven te richten tot de Chem. Arbeidsbeurs, 's-Gravenhage, Willem Witsenplein 6 (met ingesloten porto voor doorzending).

Men wordt verzocht dadelijk bericht te zenden, indien de plaatsing niet meer noodig is.

VOLONTAIRSPLAATSEN DOOR BEMIDDELING DER COMMISSIE VOOR TEWERKSTELLING EN CRISISFONDSEN.

De Commissie voor Tewerkstelling en Crisisfondsen, Willem Witsenplein 6, den Haag (spreekuur: iederen Donderdag van 1.30 tot 3 uur) maakt afgestudeerde chemici opmerkzaam op de gelegenheid tot overleg met haar voor het vinden van een volontairsplaats in werk op door hen gewenscht gebied.

Verscheidene bestuurders van laboratoria hebben zich bereid verklaard volontairsplaatsen beschikbaar te stellen, vele andere zullen dit vermoedelijk doen, wanneer de Commissie daarom ten behoeve van een werklozen chemicus zou verzoeken. Zoo noodig kan de Commissie in de door volontairs gemaakte onkosten bijdragen of zelfs een bescheiden tegemoetkoming in levensonderhoud geven.

A. Microbiologisch Laboratorium der Landbouwhoogeschool te Wageningen; directeur Prof. Dr. Jan Smit: Onderwerp: in overleg te kiezen. Aanmelding bij Prof. Dr. Jan Smit en bij de Commissie T. & C.

B. Anorg.-chem. lab. der Universiteit, Hugo de Grootstraat 27, Leiden. Directeur: Prof. Dr. A. E. van Arkel. Onderwerp: algemeene problemen der ionentheorie, speciaal niet-waterige oplossingen. Afdeling Dr. W. P. Jorissen; onderwerpen: explosieve reacties, autoxydatie, geïnduceerde (gekoppelde) oxydatie, biochemische katalyse. Schriftelijke aanmelding bij Prof. van Arkel, resp. Dr. Jorissen en bij de Commissie T. & C.

C. Koloniaal Etablissement, Westerdoksdijk 2, Amsterdam-C. Onderzoek op het gebied van vezelstoffen en vezelproducten. Aanmelding bij Ir. H. A. J. Hietink en bij de Commissie T. & C.

D. Bureau van de Vereeniging voor de Nederlandsche Chemische Industrie. Onderwerp: Economische studiën. Aanmelding bij Ir. D. J. Akkerman, Secretaris van het Bureau en bij de Commissie T. & C.

E. Histologisch lab. der Gemeentelijke Universiteit van Amsterdam, Sarphatistraat 108, Directeur: Prof. Dr. G. C. Heringa. Onderwerp: gedrag van kleurstoffen aan weefseloppervlakken en grensvlakken. Schriftelijke aanmelding bij Prof. Heringa en bij de Commissie T. & C.

F. Afdeling Handelsmuseum van het Koloniaal Instituut, Mauritskade 64, Amsterdam (O.), directeur: Prof. Dr. L. P. de Bussy. Onderwerp: Onderzoek op het gebied van tropische producten. Schriftelijke aanmelding bij den directeur en bij de Commissie T. & C.

G. Pathologisch Laboratorium der Rijksuniversiteit te Leiden. Dir. Prof. Dr. G. O. E. de Lignac: Onderwerp op medisch-chemisch gebied. Aanmelding bij Prof. de Lignac en bij de Commissie T. en C.

K. Militaire Bedrijven (o. a. Wasscherij) te Woerden. Directeur Centrale Militaire Bedrijven, Amsterdam. Onderwerp: leertijd in het bedrijf en medewerken aan proefnemingen. Schriftelijke aanmelding bij den Kapitein J. T. Smeets, Sarphatistraat 110, Amsterdam en bij de Commissie T. & C.

Q. Scheikundig laboratorium der Vrije Universiteit, de Lairessestraat 174, Amsterdam. Leider: Prof. Dr. Ir. J. Coops. 1e onderwerp: organisch-preparatief werk, 2e onderwerp: anorganisch-chemisch onderzoek. Schriftelijke aanmelding bij Prof. Coops en bij de Commissie T. & C.

V. Lab. voor fysische chemie en colloidchemie der Landbouwhoogeschool, Heerenstr. 16, Wageningen, Dir.: Prof. Dr. H. J. C. Tendeloo. Onderwerp in overleg met den practisant te kiezen, hetzij algemeen fysisch- of colloid-chemisch of op het gebied der bodem-colloïden. Schriftelijke aanmelding bij Prof. Tendeloo en bij de Commissie T. & C.

W. Keuringsdienst van Waren te Zutphen. Onderwerp, verband houdend met het onderzoek van levensmiddelen (één of twee volontairsplaatsen). Schriftelijke aanmelding bij den Directeur van den Keuringsdienst en bij de Commissie T. & C.

Voor de andere instellingen zie blz. 130.

Aan leiders van laboratoria, die plaatsen voor practicanten beschikbaar hebben, wordt verzocht dit aan de Commissie te melden onder inzending van een bericht ter opneming in deze rubriek.

In totaal waren in Jan. onder de auspiciën der Commissie werkzaam 5 personen, waarvan 2 in universiteits- of hoogeschoollaboratoria en 3 in praktijk- of fabriekslaboratoria.

665.112.2 HET RANS WORDEN VAN VETTEN EN OLIËN

door

E. L. KRUGERS DAGNEAUX.

- I. Inleiding. § 2. De proef van Kreis.
- II. De verschillende soorten van vetbederf. § 4. Gevormde stoffen bij hydrolyse. § 5. Gevormde stoffen bij oxydatieve afbraak. § 6. Gevormde stoffen bij inwerking van micro-organismen.
- III. Het aantoonen van vetbederf. § 8. De verandering van de vetconstanten. § 9. Joodadditiegetal. § 10. Zuurgraad. § 11. Oxyzuren. § 12. Vluchtige vetzuren. § 13. Zuurstof-opneming. § 14. Peroxyden. § 15. Oxydeerbaarheid. § 16. Bepaling van de gevormde aldehyden en ketonen. § 17. Volgens Kreis. § 18. Volgens Schiff-von Fellenberg. § 19. Volgens Täufel en Thaler.
- IV. Het bewaren van vetten. § 21. Inhibitoren en chemische stabilisatoren.
- V. Overzicht.

I. Inleiding.

§ 1. Indien men spijsvetten en oliën bewaart, merkt men na zeker tijdsverloop veranderingen op, welke zich allereerst openbaren door een afwijkenden ransigen smaak en geur. In de praktijk onderscheidt men verschillende soorten van ransigheid: talkig, parfumachtig, sterk, zuur, enz.

Langen tijd is men in totale onwetendheid gebleven over den aard der omzettingen, die dezen geur veroorzaken. De chemische constanten bleven, tenminste gedurende niet al te langen tijd, vrijwel onveranderd, hoewel de vetten reeds totaal ongenietbaar konden zijn.

Daar er zoo op het eerste gezicht wel eenige overeenkomst scheen te bestaan tusschen het bederf van vetten en van suikers, beschouwde Liebig (1843) dit rans worden eveneens als een gisting. Latere onderzoekers namen toen, onder invloed van Pasteur eerst een splitsing aan, bewerkt door een microorganisme, in vetzuur en glycerol, welke op hun beurt met zuurstof lagere vluchtige vetzuren zouden vormen, o.a. het kwalijkriekende boterzuur.

Omstreeks 1888 bleek aan Duclaux, dat ook zonder microorganismen vetbederf op kon treden door de gecombineerde inwerking van licht en lucht. Eenige jaren later werd dit in een uitvoering onderzoek door Ritsert bevestigd¹⁾.

Nog steeds was echter niets bekend over den aard der omzettingen bij de vetten. Daar de zuurgraad van monsters, welke sterk rans waren, in de meeste gevallen niet noemenswaard was toegenomen, kon men niet volstaan door eenvoudig verzeeping aan te nemen. Andere stoffen moesten dus gevormd worden en het was omstreeks 1899, dat de veronderstelling geuit werd, dat de geur veroorzaakt werd door aldehyden en ketonen (Marx, Soltsien, Schmid, Bianchi, e.a.)²⁾.

In dat zelfde jaar ontdekte Kreis de naar hem genoemde reactie, waarmee het mogelijk bleek het begin van rans worden door een chemische reactie aan te toonen. Kreis is er niet in geslaagd zijn

proef te verklaren; dit is pas 30 jaar later gebeurd³⁾.

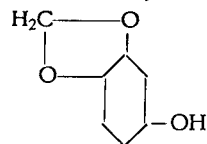
§ 2. *Proef van Kreis.* De grondslag voor deze proef was gelegd door de reeds bekende reactie's van Baudouin en van Bishop. Aan Bishop was gebleken, dat ransige sesamolie, die met een gelijke hoeveelheid sterk zoutzuur wordt geschud, de zuurlaag groen kleurt en wel sterker, naar mate de olie ransier is. Versche sesamolie gaf geen verkleuring, stelde men deze echter eenige dagen aan de zonnestralen bloot, dan werd de reactie positief. Uit de sesamolie was dus een onbekende stof „X” gevormd, welke met sterk zoutzuur en deze olie een groene verkleuring gaf.

De reactie van Baudouin wordt uitgevoerd, door sesamolie eerst te schudden met een zelfde volume sterk zoutzuur en dan met een paar druppels furfural-oplossing. Er treedt dan een kersroode verkleuring op.

Kreis schudde olijfolie, welke sterk rans was, met sterk zoutzuur. Zooals te verwachten was, gebeurde er niets. Voegde hij nu versche sesamolie hierbij, dan trad de groene verkleuring weer op. Blijkbaar bevat dus ook ransige olijfolie de stof X. Op deze wijze bleek het ook mogelijk voor andere vetten dan sesamolie te bepalen of zij rans waren. De waarde van de proef werd nog verhoogd, doordat de groene kleur het sterkst was bij die vetten, welke een normalen zuurgraad hadden, doch op organoleptische gronden moesten worden afgekeurd.

Kreis vatte de proef op als een reactie van Baudouin, waarbij het furfural vervangen was door de onbekende stof X, waarschijnlijk een aldehyd, uit het ransige vet. Tevens werd hierdoor verklaard, hoe Ambuehl in 1892 bij de reactie van Baudouin een vuile, blauwe verkleuring kreeg met een monster sesamolie. Dit was klaarblijkelijk rans geweest en de abnormale kleur ontstond uit de mengkleur van rood en groen.

Kreis merkte nu op, dat de sesamolie door phenolen met tenminste twee hydroxylgroepen in meta-stelling kon worden vervangen. Oplossingen van phloroglucinol of resorcinol gaven hierbij de fraaiste resultaten. Dit gaf Kreis aanleiding om te veronderstellen, dat in sesamolie een phenol aanwezig moest zijn en inderdaad werden twee onverzeepbare stoffen gevonden: sesamien en sesamolien ($C_{20}H_{18}O_7$), welke laatste stof door zoutzuur gesplitst wordt in samien ($C_{13}H_{15}O_5$) en sesamol ($C_7H_6O_3$). Dit sesamol werd door Malagnini en Armanni⁴⁾ geïdentificeerd als de methyleenaether van oxyhydrochinon:



Dit sesamol geeft met furfural de roode verkleuring.

Vatten we de bovengenoemde reacties samen, dan krijgen we het volgend schema:

Zoutzuur en sesamol	→ niets
„ en sesamol en X	→ groen (Bishop)
„ en sesamol en furfural	→ rood (Baudouin)
„ en phloroglucinol en X	→ rood (Kreis)
„ en resorcinol en X	→ paars (Kreis).

³⁾ H. Kreis, Chem.-Ztg. 23, 802 (1899); 27, 1080 (1903); 28, 956 (1904); 32, 87 (1908).

⁴⁾ G. Malagnini en G. Armanni, Chem.-Ztg. 31, 884 (1907).

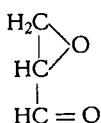
¹⁾ Zie o.a. G. Borneman, Chem.-Ztg. 22, 466 (1898) en J. Pritzker en R. Jungkuntz, Z. Untersuch. Lebensm. 52, 195 (1926).

²⁾ A. Schmid, Chem.-Ztg. 23, 891 (1899).

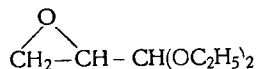
De stof X is langen tijd de groote onbekende gebleven. Alle stoffen, welke hiervoor in aanmerking kwamen, werden onderzocht, doch met negatief resultaat. Eerst in 1923 is het W. C. Powick⁵⁾ gelukt uit het oxydatieproduct van acroleïen en waterstofperoxyde een stof te verkrijgen, welke met phoroglucinol dezelfde verkleuring gaf als een ransig vet. Ook spectroscopisch waren de verkleuringen identiek.

Met resorcinol was de verkleuring eerst niet te krijgen; later bleek, dat de overmaat peroxyde eerst weggenomen moest worden (met KJ). Van de stoffen, welke gevormd konden worden bij oxydatie (w.o. acroleïenperoxyde, glycerol-mono-, di- en trialdehyd) bleek alleen het epihydrienaldehyd in de termen te vallen.

Weliswaar is de synthese hier van nog niet gelukt, maar door Powick zijn de acatalen bereid volgens de synthese van Wohl.



Acroleïen wordt hierbij omgezet met zoutzuur en alkohol in het acetaal van α -Cl-propionaldehyd. Met KOH splitst dit HCl af en ontstaat het acroleïen-diaethylacetaal: $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. Door additie van HOCl, gevolgd door afsplitsing van HCl met KOH, ontstaat hieruit het epihydrienaldehyd-diaethylacetaal:



Het is een gele vloeistof met een sterken reuk, kookpunt 164°C ., met waterdamp volkomen vluchtig. Door zuren wordt het snel ontleed, waarbij het zeer vluchtige epihydrienaldehyd ontstaat. Täufel en Russow hebben de eigenschappen dezer stoffen uitvoerig bestudeerd⁶⁾. Bij het doorzuigen van lucht door een mengsel van het acetaal en zoutzuur ging een stof over, welke duidelijk aldehydreactie's gaf. Door afkoeling met vloeibare lucht verkregen zij een wit poeder, dat snel overging in een gele vloeistof en damp.

De oplossing in water gaf een sterke reactie volgens Kreis. Zonder twijfel hebben zij het epihydrienaldehyd in oplossing in handen gehad.

Hiermee is echter nog niet de vraag opgelost, in welken vorm het epihydrienaldehyd in het ranse vet gebonden zit, wat dus de stof X is. Wel kunnen we de volgende eigenschappen van X opgeven: slecht oplosbaar, niet vluchtig noch met waterdamp, noch in vacuo (tot 0,2 mm kwikdruk bij 100°C), met zoutzuur splitsing in epihydrienaldehyd, boven 150°C totale ontleding, bij koude verzeeping overgang in de zeep.

Oogenschijnlijk zou men aan een binding aan glycerol denken. Ondanks alle pogingen is het niet gelukt het glycerolacetaal te bereiden. Daar echter bij de zuiver chemische oxydatie, waarbij de reactie van Kreis positief wordt, geen lipoïde splitsingen optreden, is een binding aan glycerol bij nader inzicht onwaarschijnlijk. Dit wordt bevestigd, doordat ook uit oliezuur de stof X ontstaat.

Het glycolacetaal is wel gesynthetiseerd, n.l. uit glycol, zoutzuur en acroleïen op overeenkomstige wijze

als het diaethylacetaal. Ook dit is volkomen vluchtig, kookpunt 170°C .

Met behulp der acetalen is het mogelijk geweest een schaal te maken, waardoor men colorimetrisch ongeveer bepalen kan, hoeveel mg epihydrienaldehyd per 100 cm^3 olie aanwezig is.

De onverdragelijkheidsgrens stellen Täufel en Russow op 0,15 mg per 100 cm^3 olie.

Ik ben op de proef van Kreis wat uitvoerig ingegaan, omdat deze als maatstaf heeft gediend voor vrijwel alle verdere onderzoekingen over het bederf van vetten.

II. Verschillende soorten van vetbederf.

§ 3. Tegenwoordig onderscheidt Schmalfusz⁷⁾ vier soorten van vetbederf; een vet kan worden *zuur*, *talkig*, *ketonrans* of *aldehydrans*. Het zuurworden is een zuiver chemisch proces, waarvoor alleen water en warmte nodig zijn. Door zuurstof, licht, fermenten en sporen metalen kan het verzeepen sterk bevorderd worden. Naast dit proces kan oliezuur ook tot lagere vetzuren worden afgebroken.

Een vet wordt talkig door inwerking van water, zuurstof en licht. We krijgen hierbij vorming van oxyzuren door additie van water of waterstofperoxyde aan dubbele bindingen. Andere oorzaken voor het talkig worden zijn o.a. oxydatie van een waterstofatoom tot een hydroxylgroep, wanneer onverzadigde stukkén zich verbinden tot nieuwe ketens of wanneer onbestendige triglyceriden veranderen in stabielere modificaties met een hooger smeltpunt (b.v. de vorming van azelaïnezuur smp. 106°C uit oliezuur smp. 7°C .) Aldehyden vormen zich vooral bij de oxydatie der onverzadigde zuren. Hieronder vallen te onderscheiden de gevallen, waarbij de vetten een positieve reactie van Kreis geven en dus het (epihydrien) aldehyd in gebonden toestand bevatten en waarbij vrijaldehyd is gevormd. Deze geven dan de aldehydreactie van Schiff en Fellenberg. Veelal gebeurt dit aldehydransworden tegelijk met het talkig worden. De opvattingen over het chemisme der reacties vallen dan ook samen.

Keton- of parfumrans is een uitdrukking voor de verandering van vetten, welke gepaard gaat met de vorming van methyl-alkylketonen. In de meeste gevallen worden deze gevormd door inwerking van microörganismen.

Täufel⁸⁾ geeft de volgende mogelijkheden aan, waarop een vet kan bederven door chemische veranderingen:

1. hydrolyse der glyceriden (zuur- en zeepig worden, vorming van boterzuur);
2. oxydatief: a. zuurvorming door secundaire processen (talkig), b. vorming van oxyden (talkig), c. polymerisatie en condensatie (talkig, vgl. het drogen van oliën), d. aldehydrans, α . vrij aldehyd, β . gebonden aldehyd (epihydrienaldehyd), e. ketonrans (ook zonder zuurstof mogelijk);
3. onbekende reacties (tranig worden van visch).

⁷⁾ H. Schmalfusz en medewerkers, zie Margarin-Industrie 1932 en 1933.

⁸⁾ K. Täufel en medewerkers, Z. Untersuch. Lebensm. 73, 278 (1936); Fettchem. Umschau 1935 blz. 164; Fette und Seifen 1937 blz. 178.

⁵⁾ Zeer uitvoerig referaat van J. Pritzker en R. Jungkuntz, Z. Untersuch. Lebensm. 54 242 (1927).

⁶⁾ K. Täufel en F. K. Russow, Z. Untersuch. Lebensm. 65, 540 (1933).

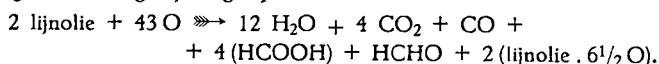
Daarnaast neemt hij biologische processen aan, waarbij dezelfde analoge hydrolyse en desmolyse (afbraak)-processen steeds zouden kunnen plaatsvinden. Dit laatste is echter slechts bewezen voor de hydrolyse en de ketonransheid.

§ 4. *Gevormde stoffen bij de hydrolyse.* Bij deze gewone verzeeping ontstaan glycerol en vrije vetzuren. Vooral onder invloed van microorganismen, welke lipase vormen, komt dit voor bij waterhoudende vetten. Door de vrije vetzuren wordt de zuurgraad sterk verhoogd, de smaak verandert niet veel bij de vetten met hogere vetzuren. Deze kunnen volgens Barnicoat tot 15 % vrije vetzuren bevatten, zonder dat de smaak verandert⁹⁾. De middelvetzuren smaken en reken minder aangenaam, zoodat cocosvet zeepig gaat smaken. Reeds sporen van lagere vetzuren (boterzuur o.a.) maken de vetten ongenietbaar.

Horowitz—Wlassowa¹⁰⁾ c.s. hebben op steriele soyaolie lipase uit ricinuszaden laten inwerken. De zuurgraad vermeerderde hierbij van 2 tot over de 100; vrij glycerol was na de inwerking duidelijk aan te toonen, de andere constanten (peroxyden, oxyuren o.a.) veranderden niet noemenswaard. Er trad dus in geen enkelen vorm oxydatie op.

§ 5. *Gevormde stoffen bij de oxydatieve vetafbraak. Talkig en aldehydrans.* Laat men olie in een plat schaalje voor het raam in het licht staan, dan zal na een zekere incubatieperiode, afhankelijk van de lichtsterkte en eventuele katalysatoren, het gewicht geregeld toenemen. Elke olie kan een zeker percentage zuurstof opnemen. Eerst wordt deze labiel gebonden. Na verloop van tijd of door verhitting op 120° C gaat deze in stabiel-gebonden toestand over (Taffel en Revis¹¹⁾). Daar koolzuur en koolmonoxyde weer worden afgescheiden, spreekt Merzbacher¹²⁾ van het ademen van oliën. Hij heeft dit proces uitvoerig quantitatief nagegaan en een zuurstofbalans opgesteld. Een monster lijnolie nam tot 39 % van zijn gewicht aan zuurstof op en gaf 10 % CO₂ en 1 % CO af. De hoeveelheid afgescheiden CO₂ was recht evenredig met de temperatuur en de belichting. Verder werd gevormd 12,3 % water, 10,4 % vluchtige zuren, waaronder 7,2 % mierenzuur en 0,8 % aldehyd. Totaal werd 36 % bij 130° C afgedistilleerd.

De vijf dubbele bindingen nemen ieder 2 atomen zuurstof op, waarvan er bij 130° C weer één als water wordt afgesplitst. Ongeveer kan men de volgende vergelijking opstellen:



Van de 57 C-atomen in de lijnoliemolecule gaan er 41½ over in de vluchtige oxydatieproducten. Vrijwel alle zuren uit de vetreeks tot 10 C-atomen kan men in geoxydeerde vetten aantoonen, verder tweebasische zuren, dioxystearine- en ketostearinezuur. Deze

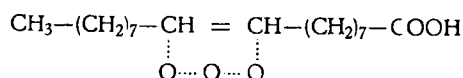
laatste zuren, welke uit lager smeltende zuren ontstaan, veroorzaken de stijging der viscositeit bij bederf.

Van de aldehyden komen voor: form-, capryl-, epihydrien-, azelaïne-, heptyl- en nonylaldehyd. Aan de laatste twee wordt vooral de ransige smaak toegeschreven.

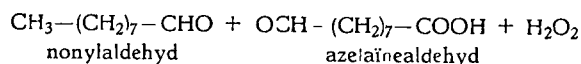
Tevens ontstaan verschillende peroxyden, welke de bleekende werking uitoefenen. Over de wijze, waarop zij ontstaan, is niets bekend. Ze geven aanleiding tot de vorming van waterstofperoxyde en ozoon, welke op hun beurt de oxydatie belangrijk versnellen. Alle oliën kunnen ozoon adsorberen, vooral in levertraan komt het geregeld voor.

Op grond van deze oxydaties en peroxydenvorming hebben Tschirch en Barben in 1924 een „auto-oxydatie-theorie” gepubliceerd over het chemisme van het vetbederf. Deze geldt alleen voor de onverzadigde vetzuren, daar volgens hen noch glycerol, noch verzadigde vetzuren voor autoöxydatie vatbaar zijn.

Aan oliezuur worden aan de dubbele binding eerst 2 atomen zuurstof geaddeerd; dit peroxyde gaat dan over in het oxyde en de vrijkomende zuurstof geeft aanleiding tot de vorming van ozoniden:



Volgens de splitsing van Harries krijgen we hier dan:

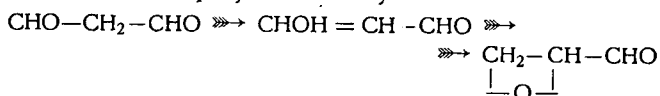


Gedeeltelijk worden de aldehyden omgezet in de overeenkomstige zuren t.w. pelargoon (nonyl)zuur en azelaïnezuur.

De aldehyden geven den karakteristieken geur en smaak; door de zuren wordt de viscositeit verhoogd, het waterstofperoxyde oefent de bleekende werking uit.

Uit andere onverzadigde zuren ontstaan de overeenkomstige verbindingen. Door oxydatie van 9—12 linolzuur

$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$ kunnen we uit het ozonide verwachten: hexylaldehyd, azelaïnealdehyd en malonaldehyd. Deze laatste stof zou zich kunnen omzetten in propen — 1 al — 3 ol en dit in epihydrienaldehyd:



De vraag, of linolzuur en linoleenzuur een rol spelen bij het vetbederf, is evenwel nog niet opgelost. Barnicoat vond n.l., dat de ontwikkeling van den geur en smaak omgekeerd evenredig was met de hoeveelheid linolzuur.

Powick tracht door een ingewikkeld schema het ontstaan van epihydrienaldehyd en heptylaldehyd aannemelijk te maken. Ook hij gaat uit van de aanwezigheid van vrije onverzadigde vetzuren. Een splitsing in glycerol en zuur is evenwel nooit aangetoond bij de aldehydransigheid. Horowitz c.s. hebben dit uitvoerig onderzocht en konden in geen enkel geval vrij glycerol aantoonen. Het blijft dus als ester of gedeeltelijk veresterd over. Zij onderzochten tevens de inwerking van oxydatie-

⁹⁾ C. R. Barnicoat, J. Soc. Chem. Ind. Trans. 50, 361 (1931).

¹⁰⁾ L. M. Horowitz—Wlassowa E. E. Katschanowa en A. D. Tkatschew, Z. Untersuch. Lebensm. 69, 409 (1935).

¹¹⁾ A. Taffel en C. Revis, J. Soc. Chem. Ind. Trans. 50, 87 (1931).

¹²⁾ S. Merzbacher, Chem. Umschau Fette, Oele, 34, 283, 296 (1927).

fermenten uit soyaboonen. Bij inwerking gedurende 20 uur bij 37° C op vetten kregen zij de gewone oxydatieverschijnselen, zonder dat er sprake was van een lipöide splitsing.

Ook de opvatting, dat alleen onverzadigde zuren aan oxydatie bloot stonden, waardoor men wel van een „oliezuurransheid” sprak, blijkt onjuist. Schmalfus zond bij bestraling gedurende drie uur met een kwiklamp in buizen van kwarts bij 23° C, dat ook verzadigde vetten en vetzuren aldehydrans konden worden. Ook door verhitting op 120—180° C werden verzadigde vetten rans. Zelfs bleek, tegen alle verwachting in, dat ook glycerol bij bestraling aldehydrans werd.

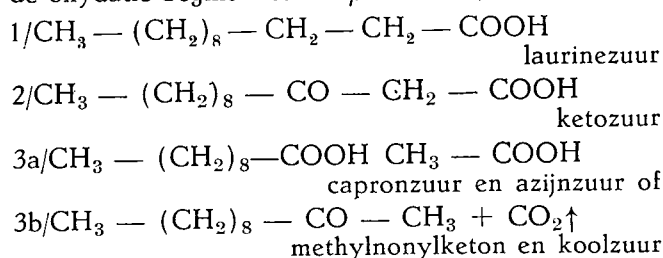
Deze laatste proeven, welke echter nog bevestigd dienen te worden, geven een geheel anderen kijk op het oxydatieproces en maken alle theorieën weer hypothetisch.

Het bovenstaande kunnen we aldus samenvatten: Onder invloed van verschillende katalysatoren krijgen we bij vetten primair een autoöxydatie, waardoor uit de onverzadigde glyceriden peroxyden gevormd worden. Secundair veroorzaken zuurstof en eventuele katalysatoren een splitsing, waarbij zuren (lagere vetzuren, dicarboonzuren, oxyzuren) ontstaan en aldehyden (epihydrien-, heptyl- en nonylaldehyd). Lipolyse is bij deze reacties nooit aan te toonen.

§ 6. *Gevormde stoffen door inwerking van micro-organismen.* Onder invloed van verschillende micro-organismen treedt hierbij allereerst een lipöide splitsing op. Uit eiwitten wordt ammoniak vrijgemaakt, wat zich met de vrije vetzuren tot de overeenkomstige ammoniumzouten verbindt. Daarna volgt een oxydatie, waarbij als meest kenmerkende stoffen ketonen worden gevormd.

De sterkste vetafbraak wordt veroorzaakt door schimmels. Bij inwerking van Penicillium vond Stokoe methylamyl-, methylheptyl- en methylnonylketon¹³). Het eerste, wat in groote hoeveelheden kan ontstaan, is verantwoordelijk voor de „parfumlucht”. Verder komen de bijbehorende secundaire alkoholen voor en aethanol, caprylzure esters en vrije vetzuren.

Merkwaardig is de invloed van deze vrije vetzuren op den schimmeligroei. Caprylzur werkt eenigszins giftig. Dan neemt de giftigheid met stijgend aantal C-atomen af en met inbegrip van laurinezur zijn de hogere vetzuren bruikbaar als substraat. Dit, gecombineerd met het feit, dat hogere ketonen dan methylnonylketon nooit worden gevormd, is een groote steun voor de opvatting, dat de oxydatie begint met het β -C-atoom, aldus:



We zullen naderhand zien, dat de waarschijnlijkheid van deze β afbraak door analoge processen gesteund wordt.

Men nam voor korten tijd aan, dat deze ketonen alleen onder invloed van biologische factoren uit de middelvetzuren gevormd werden. Schmalfus heeft echter gevonden dat door bestraling met ultraviolet licht of door warmte ook uit de hogere vetzuren ketonen worden gevormd. Microorganismen, stikstofverbindingen en zuurstof zijn hierbij niet noodig. Zelfs bleken propionzur, boterzur, glycerol, cholesterol en parafineolie door bestraling met licht van 450 μ u ketonrans te worden! Een verklaring hoe dit mogelijk is, valt niet te geven.

De werking van schimmels is wel specifiek; penicillium en cladosporium veroorzaken geheel andere geurtjes.

Palmetine- en stearinezur blijken tamelijk resistent tegen microorganismen; het onverzadigde oliezur daarentegen wordt door bepaalde bacteriën zeer sterk aangegrepen. Door purpurbacteriën wordt hieruit ketostearinezur gevormd. Bact. fluorescens tast het sterk aan, evenals Bact. prodigiosum, Bact. pyocyaneum en Staphylococcus pyogenes.

III. Het aantonen van het ransig worden.

§ 7. De eenige onbestreden methode is het *organoleptisch onderzoek*. Twee groote nadeelen zijn hier echter aan verbonden. Ten eerste de bezwaren van elke subjectieve beoordeeling: persoonlijke smaak en reuk en ten tweede: het vet is meestal reeds zoo grondig bedorven, dat het voor de consumptie ongeschikt is.

Het voordeel van chemische en physische methoden is de mogelijkheid, om een graad van bederf te kunnen vaststellen en om een eerste begin van bederf te kunnen constateeren, zoodat men nog maatregelen kan nemen om een dergelijke partij b.v. snel op te ruimen.

Voor de chemische beoordeeling slaat men verschillende wegen in: a. het nagaan van de veranderingen der vetconstanten, b. het aantonen van (labiel) gebonden zuurstof en peroxyden, c. het bepalen van het reduceerend vermogen, d. het bepalen van de gevormde aldehyden en ketonen.

Hiernaast verdient m.i. het bacteriologisch onderzoek meer aandacht. Hier is weinig van bekend, behalve bij boter. Voor korten tijd hebben Bogaerts, Homans, Smit en de Boer uitvoerige proeven gedaan in verband met de houdbaarheid van koelhuishoter. Zij hebben zich echter bepaald tot de veranderingen der microflora en eenige constanten¹⁴).

§ 8. *Verandering van de vetconstanten.* Bij het gewone onderzoek van vetten en oliën heeft zich in den loop der jaren een bepaald schema van chemische en physische methoden ontwikkeld. Het uiteindelijk doel van de vetanalyse is een opgave van de glyceriden van de verschillende vetzuren in procenten. Al is dit tegenwoordig binnen zekere grenzen mogelijk, toch vergt een dergelijk onderzoek zooveel tijd en moeite, dat men zich beperkt tot eenige constanten, welke een maat geven van de hoeveelheid onverzadigde zuren, de hoeveelheid oxyzuren, lagere vetzuren e.a. en tot eenige physische grootheden.

¹⁴) H. L. Boogaert, N. S. Homans, W. C. Smit en W. de Boer, *Antonie van Leeuwenhoek* 4, 1 (1937).

¹³) W. N. Stokoe, *Biochem. J.* 22, 80 (1928).

Bij onderzoek naar het rans worden heeft men volgens „het schema” ook de veranderingen van deze constanten nagegaan, soms met enig resultaat. Daarnaast zijn ook constanten nagegaan, welke hun waarde ontleenen aan het oxydatieproces zelf.

§ 9. *Joodadditiegetal*. Dit geeft een maat voor het aantal onverzadigde verbindingen in de vetten. Daar men aanneemt, dat de oxydatie met het oliezuur begint, zou men een daling van dit getal kunnen verwachten. Inderdaad vindt Rigakusi¹⁵⁾ deze en hij bepaalt hiermede de oxydatiesnelheid. Ook Horowitz c.s. vonden bij soyaolie een afnemende. Gerritzen en Kauffman¹⁶⁾, die de veranderingen van tarwe- en roggevet hebben nagegaan bij het bewaren aan de lucht, vinden een verlaging van 116 tot de helft. Deze verhandeling bevat veel interessante gegevens. De auteurs hebben zich er echter m.i. geen rekenschap van gegeven, dat hier een gewoon proces van rans worden plaats vindt. Voor boter, welke door microorganismen sterk was geworden, bleken de joodadditiegetallen daarentegen iets gestegen te zijn (Boogaert¹⁴⁾).

§ 10. *Zuurgraad*. De zuurgraad geeft direct een maat van de hydrolyse in vetzuur en glycerol. In het Oliën- en vettenbesluit is dit de eenige bepaling, welke in verband staat met het vetbederf. De eisch luidt, dat de zuurgraad niet hoger mag zijn dan 8, wat wil zeggen, dat voor de neutralisatie van 100 g vet ten hoogste 8 cm³ normaal loog mag worden verbruikt. Deze 8 cm³ loog komen overeen met 2.272 g stearinezuur of 4.048 g vet. Maximaal mag dus 4 % van het vet ontleed zijn. Voor de bepaling gaat het besluit uit van 5—10 g vet. Voor vergelijkende bepalingen kan men met voordeel van 1 g uitgaan, voeg hierbij 10 cm³ neutrale 96 % alkohol, verwarm zoo noodig en titreer met 0.1 n loog onder schudden.

Zooals reeds gezegd is zal de zuurgraad bij de oxydatie tot aldehyden praktisch niet veranderen; bij inwerking van microorganismen zal deze sterk toenemen.

§ 11. *Oxyzuren*. De oxyzuren kunnen bepaald worden, doordat zij onoplosbaar zijn in petroleum-aether. Uit eigen proefjes is mij gebleken, dat vetten bij het rans worden veel oxyzuren vormen.

§ 12. *Vluchtige vetzuren*. Een maat voor de vluchtige, in water en alkohol oplosbare vetzuren wordt gegeven door het Reichert-Wollny-, het Polenske-, het nieuw-Kirschner-, het boterzuurgetal e.a. Veel is over de veranderingen van deze getallen niet bekend. Uit de publicatie van Gerritzen en Kauffman volgt, dat tarwe en roggevet bij bewaring onder verschillende omstandigheden een sterke vermeerdering van de vluchtige vetzuren vertoonen. Het RW-getal stijgt van 0.6 tot boven de 10 (max. 16); het Polenske-getal blijft vrijwel gelijk, het NK-getal stijgt van 1 tot boven de 10.

Het boterzuurgetal bepaal ik op de wijze, zooals aangegeven is door Grossfeld (Halbmikrobuttersäurezahl¹⁷⁾).

Een moeilijkheid is, om voldoende hoeveelheden

van deze vetten in handen te krijgen; bloem bevat slechts 1—2 % vet. Uit voorloopige proeven is mij gebleken, dat het boterzuurgetal in 44 dagen bij roggevet steeg van 1 tot 6, bij tarwevet van 1 tot 3. De actieve zuurstof, uitgedrukt in ransheidsgraden (zie hierna) steeg daarbij van 0 tot 26, resp. 20.

Zeër opvallend zijn evenwel de enorm hoge zuurgraden van deze vetten; men vindt waarden tot boven de 200. Dit wijst op een verregaande ontleding van de vetten in glycerol en vrij vetzuur. Het percentage vrij vetzuur heb ik in twee gevallen bepaald: door het vet direct uit bloem te extraheeren, kreeg ik een percentage van 36 vrij vetzuur, na destructie met zoutzuur was dit 84! Verdere onderzoekingen hierover zijn in gang.

Hierna zullen de methoden ter bepaling van de peroxyden behandeld worden. Voordat de pefoxyden gevormd zijn, wordt de zuurstof eerst geabsorbeerd. Dit proces, dat reeds wijst op een begin van een mogelijkheid van bederf, is ook na te gaan door de zuurstofopneming te bepalen.

§ 13. *Zuurstofopneming*. Laat men olie in een plat schaalje in het licht staan, dan zal het gewicht toenemen. Binnen een week reeds is dit zeer goed te constateeren. Tevens merkt men op, dat de consistentie dikker en dat de kleur lichter wordt. Door foliën is de invloed van verschillende kleuren gemakkelijk na te gaan. Onderstaand tabelletje geeft een beeld van de gewichtsvermeerdering in procenten van een monster slaolie. De letters geven de volgende omstandigheden aan:

- A bewaard open in diffuus licht,
- B bewaard open voor het raam,
- C bewaard afgedekt met geel cellophaan,
- D bewaard afgedekt met wit cellophaan,
- E bewaard afgedekt met roodbruin cellophaan.

De eerste kolom vermeld het aantal dagen, waarover de proef loopt.

dagen	A	B	C	D	E
1	−0.2	−0.1	—	—	—
2	−0.3	0	0.2	1.6	0.8
3	−0.1	0.1	—	—	—
4	−0.1	0.2	1.8	4.0	3.2
7	0	2.5	4.3	6.6	6.1
11	0.6	6.8	6.8	7.7	7.3
17	4.5	8.5	8.1	8.7	7.9
21	6.6	8.6	8.8	8.8	8.4
25	8.0	8.1	8.7	8.4	8.2
31	8.9	7.7	8.6	8.3	7.9
42	9.2	7.1	8.8	8.4	8.0

Merkwaardig is, dat het gewicht eerst iets afneemt, daarna neemt het snel toe. Deze stijging blijkt sterk afhankelijk van de belichting; in de zon ziet men binnen 6 dagen de snelle vermeerdering, in diffuus licht duurt dit 12 dagen. Na een zeker maximum volgt weer een daling.

De zuurstofopneming kan ook volumetrisch worden bepaald door de optredende druksvermindering te meten. Zelfs hebben Greenbank en Holm¹⁸⁾ een apparaat voor de techniek geconstrueerd: zij vullen dit met zuivere zuurstof, plaatsen het bij 70° C en als een zekere hoeveelheid gas geabsorbeerd is, klinkt een electrisch belletje.

¹⁸⁾ G. R. Greenbank en G. E. Holm, ref. Z. Untersuch. Lebensm. 69, 569 (1935).

¹⁵⁾ W. Y. Rigakusi, Bull. matières grasses, 15, 65 (1931).

¹⁶⁾ S. C. L. Gerritzen en M. Kauffman, Chem. Weekblad 29, 136 (1932);

¹⁷⁾ J. Grossfeld, Z. Untersuch. Lebensm. 70, 461 (1935).

Hij drukt de resultaten uit in *ransheidsgraden*, t.w. het aantal cm³ thiosulfaat, dat noodig is voor 1 g vet. Eén ransheidsgraad komt overeen met 80 γ actieve zuurstof, de waarden van *Lea* moet men voor vergelijking dus deelen door 5.

In onderstaande tabel vindt men vereenigd de uitkomsten van peroxydenbepalingen volgens *Lea* en volgens *Szählender*, uitgedrukt in ransheidsgraden. Daar de uitkomsten zoo wisselen, acht ik titratie met 1/100 n thiosulfaat ruim voldoende. Voor het verwarmen maakte ik gebruik van een microbrandertje, waarmee in 45 sec het mengsel aan de kook gebracht werd (86° C); daarna werd voorzichtig gedurende den aangegeven tijd verder verwarmd. De bepalingen in triplo geven een beeld van de bereikte nauwkeurigheid.

Daar de bepalingen volgens *Szählender* zeer slecht overeenstemden met die van *Lea*, heb ik de hoeveelheid kaliumjodide verhoogt tot 1 g. Dit geeft wel eenige verbetering, doch vooral bij de sterk ranse vetten is de overeenstemming onbevredigend. Tevens vindt men in de tabel andere waarden van proeven, welke hierna besproken worden.

Voor al bij de sterk ranse oliën vindt men wisselende waarden. Door vermindering van de hoeveelheid olie zou men hier oogenschijnlijk verbetering verwachten. Proeven hierover met het monster K gaven het volgende resultaat:

afgewogen hoeveelheid olie		ransheidsgraden bepaald volgens	
in drupp.	in mg.	<i>Lea</i>	<i>Szählender</i>
	1000	29.5	4.5
		25.5	9.0
	300	30.6	25.1
		31.9	29.8
7	170	32.8	32.6
5	120	33.6	33.6
4	100	33.7	34.1
3	75	33.9	42.3
		34.2	36.6
2	50	32.6	40.1
		38.4	42.8
1	25	40.1	43.2
		35.8	45.4

Het blijkt, dat vermindering van de hoeveelheid olie voortdurend hogere waarden oplevert. Ook voor het monster F vindt men een dergelijk gedrag.

Resumeerend kunnen we zeggen, dat er geen reden is om aan de werkwijze van *Szählender* voor de bepaling van de peroxyden de voorkeur te geven boven de methode van *Lea*. Indien de ransheidsgraad evenwel hooger is dan 10, is het niet mogelijk een juiste waarde op te geven.

Voor snelle beoordeeling maak ik gebruik van *ferrothiocynaat* ²³⁾. Dit wordt bereid door 1/2 g ferrosulfaat en 2 g ammoniumrhodanide op te lossen in 40 g water en dan zoolang zwavelwaterstof door te leiden, tot de vloeistof kleurloos is geworden. Indien na verloop van tijd de oplossing weer rood is geworden, kan men deze op dezelfde wijze weer bruikbaar maken.

Dit reagens wordt gebruikt om peroxyden in aether

aan te toonen. Alle monsters aether waren duidelijk positief; dit was ook het geval met monsters petroleumaether, chloroform, amylalkohol. Alleen benzeen bleek vrij van peroxyden, doch de kleur gaat hierin niet over, hetgeen de beoordeeling minder fraai maakt. Beter is het, om daarom speciale aether hiervoor te gebruiken, welke men bewaard boven vast kaliumhydroxyde.

Het voorschrift wordt: 1 cm³ olie wordt opgelost in 5 cm³ aether; voeg 1/2 cm³ kleurloze ferrothiocynaatoplossing toe en schud door. Een roode verkleuring bewijst de aanwezigheid van peroxyden.

Sterk ranse vetten geven alle een diep roode verkleuring, zwak ranse verkleuren slechts weinig. De graad van verkleuring is uit te drukken in de methyloordschaal, welke in § 1.7 wordt beschreven.

§ 15. *Oxydeerbaarheid*. *Issoglio* merkte op, dat, naarmate de oxydatie van een vet voortschrijdt, het reduceerend vermogen ten opzichte van kaliumpermanganaat toeneemt. Dit berust klaarblijkelijk op de vorming van afbraakproducten, welke wel geoxydeerd worden. Evenwel kunnen vluchtige producten ontwijken. Dit verklaart waarom men in sommige gevallen net het tegenovergestelde opmerkt.

Onder de *oxydeerbaarheid* verstaat men het aantal mg zuurstof, dat noodig is om de in water-oplosbare stoffen uit 100 g vet te oxydeeren. Volgens de oorspronkelijke voorschriften van *Issoglio* werd de scheiding van het vet bereikt door een stoomdestillatie. Tegenwoordig filtreert men eenvoudig af; *Bevis* ²⁴⁾ oxydeert in neutraal-, *Kerr* in zuur milieu. Het, eenigszins gewijzigde, voorschrift van *Kerr* luidt: 2.5 g vet en 10 cm³ water worden gedurende 2 uur op het waterbad verwarmd onder herhaaldelijk schudden. Filtreer dan door een vochtig filter en wasch het filter met water na tot 10 cm³ vloeistof is verkregen. Spoel over in een erlenmeyer met 50 cm³ water, voeg toe 10 cm³ 4 n zwavelzuur en 50 cm³ 0.01 n kaliumpermanganaat. Gedurende 5 minuten kookt men deze vloeistof, voegt dan 50 cm³ 0.01 n oxaalzuur toe en filtreert op de bekende wijze met permanganaat terug. Deze laatste hoeveelheid permanganaat, verminderd met het verbruik voor een blanco bepaling en dan vermenigvuldigd met 3.2, geeft de oxydeerbaarheid aan ²¹⁾.

Eenige gevonden getallen vindt men vermeld in § 14. Volgens *Kerr* wijst een waarde van 15 op ransheid. *Täufel* acht de oxydeerbaarheid van geen belang, daar het te veel van toevallige omstandigheden afhangt, welke stoffen worden gevormd. Dit bezwaar geldt echter voor alle ransheidsproeven.

§ 16. *Bepaling van de gevormde aldehyden en ketonen*. Hiervoor komen drie bepalingen in aanmerking, n.l.: 1e. de proef van *Kreis*, specifiek voor epihydrienaldehyd,

2e. de proef van *Schiff-von Fellenberg* op aliphatische aldehyden,

3e. het reagens van *Täufel* en *Thaler* op aliphatische ketonen.

De eerste twee proeven zijn vooral van belang voor de vetten, welke aan een oxydatie afbraak onder invloed van licht hebben blootgestaan, de laatste voor bederf door microorganismen.

Daar men van de afbraakprocessen eigenlijk nog maar heel weinig afweet en vooral de vorming van

²³⁾ Mededeelingen van het Rijksinstituut voor pharmacotherapeutisch onderzoek (no. 30), Pharm. Weekblad 74, 1308 (1937).

²⁴⁾ J. F. Bevis, J. Soc. Chem. Ind. 42, 417 (1923).

aldehyden van allerlei omstandigheden afhangt, is het zeer wel mogelijk, dat een vet positief reageert volgens *Kreis*, doch negatief volgens een andere reactie. Dit vermindert de waarde van deze proeven echter niet, dit diene men wel in het oog te houden.

§ 17. *De proef van Kreis*. Deze heeft de oudste rechten. De ontwikkeling heb ik reeds uitvoerig besproken. Latere onderzoekers hebben getracht de proef te verbeteren en een quantitative basis te vinden.

De proef van *Kreis* kan een foutieve uitkomst geven door de volgende oorzaken:

1. Peroxyden in de aether. Dit kan men vermijden door de aether uit te schudden met loog en dan nogmaals te destilleren. Ook kan men andere oplosmiddelen gebruiken, zooals alcohol of benzeen. De invloed van de geringe hoeveelheden peroxyden in het vet is te klein, om het resultaat te beïnvloeden.

2. De aanwezigheid van aldehyden. Met phloroglucinol geven deze vaste additieproducten. In zeer ransige vetten kunnen veel aldehyden voorkomen, waardoor het phloroglucinol onttrokken wordt aan de inwerking op het epihydrienaldehyd.

3. De snelle ontleding van het epihydrienaldehyd, vooral onder invloed van OH⁻-ionen.

4. Het voorkomen van sporen nitrosylchloride in het zoutzuur verhindert de reactie.

5. Vele andere stoffen geven eveneens een roode kleur of beïnvloeden de kleur zoo, dat deze niet meer waarneembaar is.

Indien men rekening houdt met deze mogelijkheden, behoeft het geen verwondering te wekken, dat bij zeer ransige vetten de proef negatief kan verlopen. Dit vermindert de waarde van de proef niet. Een positieve reactie van *Kreis* bewijst alleen de aanwezigheid van epihydrienaldehyd, wat wijst op een bepaalde ontleding van het vet. Een negatieve proef geeft dus geen zekerheid, dat het vet niet ontleed is, alleen een positieve reactie is bewijisgevend.

Om den graad van bederf vast te stellen en vergelijkbare resultaten te krijgen, heeft men gezocht naar een quantitative uitvoering. Müller noemde de geringste verkleuring 1, de diepste 12 en kreeg zoo een 12-deelige schaal. Hiermede kon hij vaststellen, dat de intensiteit van de verkleuring in het licht sterker toeneemt dan de gewichtsvermeerdering en veel sterker dan de zuurgraad. *Bervis* verdunt de olie met zooveel petroleumdestillaat, dat de reactie nog net positief is. De hoeveelheid verdunningsmiddel geeft dan een maat voor den ransheidsgraad. *Aas* verdunt met aether en drukt de kleur uit in Lovibond-eenheden²⁵⁾.

Als vergelijkingsstandaard kan men ook andere oplossingen nemen. *Lea* gebruikt kaliumpermanganaat. Bij de olie voegt men zoutzuur en resorcinol; na centrifugeeren kan men dan de kleuren vergelijken.

Holm en *Greenbank* namen ter vergelijking zure oplossingen van methylrood.

Deze standaardoplossingen kregen echter pas waarde, toen het epihydrienaldehyd zelf (in waterige oplossing) bereid was. *Täufel* en *Russow*²⁶⁾ konden toen bepalen met welke hoeveelheden van dit aldehyd een vergelijkingsschaal overeenkomt. Zij

gingen hierbij uit van mengsels van een 0.04 % alkoholische oplossing van methylrood en 0.01 n zwavelzuur. Voor de sterkere verhoudingen nemen zij permanganaat.

Hun schaal wordt als volgt samengesteld:

methylrood opl. in cm ³	0.01n zwavelz. in cm ³	schaal	mg epihydrienaldehyd per 100 cm ³ vet.
0.1	9.9	1	0.04
0.2	9.8	2	0.08
0.4	9.6	3	0.15
0.8	9.2	4	0.4
1.6	8.4	5	1.0
3.2	6.8	6	2.5
KMnO ₄			
0.005n		7	5
0.01 n		8	10
0.02 n		9	20
0.04 n		10	40

Men dient de proef dan op de volgende wijze uit te voeren:

1 deel olie wordt met 1 deel zoutzuur (s.g. 1.19) gedurende een minuut geschud. Voeg dan 1 deel 0.1 % aetherische oplossing van phloroglucinol toe en schud nogmaals. Na 5 minuten vergelijkt men de kleur met bovenstaande oplossingen.

Daar de beoordeeling vaak moeilijk is, doordat emulsiëvorming met de olie optreedt, verdient het aanbeveling, om naast de standaardoplossingen een reeks te maken, welke men met eenige druppels olie vermengt. De kleuren zijn bestendig, mits men schimmels buiten kan sluiten. Het eenvoudigste gebeurt dit door 0.1 n zwavelzuur te gebruiken i.p.v. 0.01 n zuur.

In het Schweizerisches Lebensmittelbuch van 1937 wordt een verkleuring, zwakker dan de kleur van 1.2 mg kaliumpermanganaat (3.8 cm³ 0.01 n KMnO₄) in 100 cm³ water buiten beschouwing gelaten. Deze kleur komt overeen met ongeveer 0.01 mg epihydrienaldehyd in 100 cm³. Deze hoeveelheid is absoluut niet te proeven; eerst bij een 15 keer grotere concentratie zou men een monster ondeugdelijk kunnen noemen. Met den permanganaatstandaard komt dit ongeveer overeen met een 0.0025 n oplossing.

Emulsiëvorming bemoeilijkt vaak de beoordeeling. Toevoeging van een deel petroleumaether geeft soms verbetering; vaste vetten kan men hierin eerst oplossen.

Indien door bijmengselen of door andere oorzaken de kleur niet te vergelijken is, kan men gebruik maken van de vluchtigheid van het epihydrienaldehyd. Breng daartoe de olie en het zoutzuur samen in een reageerbuisje, dat men afsluit met een wattenpropje, bevochtigd met 1 cm³ van een 1 % oplossing van phloroglucinol in aether en 10 druppels sterk zoutzuur. Schud dan 1 minuut zoo, dat de prop niet nat wordt en plaats de emulsie even in een waterbad van 60° C. Het watje zal bij een positieve reactie een kersroode verkleuring geven. De gevoeligheid is ook hier 1/2 γ. Bij raapolie o.a. krijgt men zoo bevredigende uitkomsten.

*Richard Neu*²⁷⁾ heeft onlangs een zeer fraaie uitvoering beschreven: hij brengt de olie op silicagel in een buis en zuigt hierdoor een mengsel van koolzuur- en zoutzuurgas, dat hij leidt in een cuvette, gevuld met een oplossing van phloroglucinol.

²⁵⁾ J. M. Aas, Fettchem. Umschau, 41, 113 (1934).

²⁶⁾ K. Täufel en F. K. Russow, Z. Untersuch. Lebensm., 65, 540 (1933).

²⁷⁾ R. Neu, Chem.-Ztg. 61, 733 (1937).

§ 18. *Aldehydreactie volgens Schiff-von Fellenberg.* Daar bij de ontleding van vetten in de eerste plaats karakteristieke aldehyden worden gevormd, lag het voor de hand om deze aan te toonen met een algemeene aldehydreactie. Alleen de reactie van Schiff met fuchsinezwaveligzuur bleek echter gevoelig voor de gevormde hogere aldehyden. Von Fellenberg heeft hier in dit verband het eerst de aandacht op gevestigd. Het volgende voorschrift geeft de beste resultaten:

Los $\frac{1}{2}$ g fuchsine op in 90 g warm water, voeg hierbij een geconcentreerde oplossing van 1.2 g gave kristallen van $\text{Na SO}_3 \cdot 7\text{aq}$, dan 10 cm^3 n zoutzuur en vul aan tot 100 cm^3 . Filtreer over noriet tot kleurloos en bewaar in het donker.

Uitvoering: meng een deel olie met een deel petroleum-aether en twee deelen reagens. Schud een minuut. Een roode verkleuring wijst op alifatische aldehyden.

Lea verdunt met chloroform i.p.v. petroleum-aether.

Pritzker en Jungkunz²⁸⁾ bevelen het gebruik van $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ aan (0.54 g). Het gehalte van het door hen gebruikte natriumsulfiet bleek teruggelopen te zijn van 25.4 % (theor.) tot 3.5 % SO_2 . Bij het gebruik van gave kristallen bleek mij, dat het gehalte 23.9 % was, dus een daling van bijna 6 %. Het kaliummetabisulfiet was evenwel ook teruggegaan met ruim 4 % (van 57.7 tot 55.3 %). Het gebruik van deze laatste stof verdient dus geen bijzondere aanbeveling, daar een correctie toch noodzakelijk blijkt.

Ook hier dienen we weer in het oog te houden, dat een positieve uitslag een aanwijzing voor bederf is, doch dat een negatieve reactie bederf niet uitsluit.

Ook heeft het geen zin deze proef en die van Kreis voor eenige tientallen vetten te vergelijken en bij geringe overeenstemming botweg een of beide proeven te verwerpen. Elke proef heeft hier zijn waarde en uit het resultaat van al deze proeven kan de onderzoeker zijn gevolgtrekkingen maken.

Quantitatieve beoordeeling stuit nog op moeilijkheden. Ter vergelijking nemen Horowitz c.s. oplossingen van formaldehyd (0.01—0.1 mg per cm^3); hierbij voegen zij 0.1 cm^3 aldehydvrije olie en $\frac{1}{2} \text{ cm}^3$ reagens. De roode verkleuring kan dan vergeleken worden met die, welke ontstaat door 0.1 cm^3 der te onderzoeken olie te mengen met 1.9 cm^3 water en $\frac{1}{2} \text{ cm}^3$ reagens.

§ 19. *Ketonreactie volgens Täufel en Thaler.* In tegenstelling met de aldehydransigheid ontstaan bij vetbederf, wat gepaard gaat met een splitsing in vrij vetzuur en in glycerol, ketonen als karakteristieke bederfindicatoren. Om de ketonransigheid aan te toonen, kan men dus drie wegen inslaan, t.w.:

1e de verhooging van den zuurgraad constateeren,

2e vrij glycerol aantonen,

3e reageeren op de aanwezigheid van ketonen.

De aanwezigheid van vrij glycerol wijst reeds op een sterke ontleding; men kan het aantonen met het reagens van Deniges (met broomwater verwarmen, dan mengen met een alkalische salicylzuuroplossing).

Daar de hogere methylketonen, welke hier ge-

vormd worden, in minimale sporen reeds een weerzinwekkenden reuk en smaak hebben, komen deze echter in de eerste plaats in aanmerking voor een ransheidsreactie. De bekende Legal'sche proef met nitroprussidnatrium is voor deze hogere ketonen evenwel niet gevoelig.

Täufel en Thaler²⁹⁾ reageerden met salicylaldehyd, wat het eerst gebruikt is door Fabinyi. Zij hebben het voorschrift zoo gewijzigd, dat alleen inwerking op de alifatische ketonen optreedt. Hiermede ontstaan door de vorming van phenopyryliumderivaten oranje tot roode verkleuringen. Zij bereiken dit, door de concentratie van het zwavelzuur laag te houden. Twee druppels der te onderzoeken stof worden opgelost in 4 cm^3 water; na omschudden voegt men hierbij 0.4 cm^3 salicylaldehyd en in een straal 4 cm^3 sterk zwavelzuur.

Veel minder specifiek is de proef van Komarowski, welke door von Fellenberg is gebruikt om foezelolie aan te toonen. Hierbij wordt een druppel der te onderzoeken stof opgelost in $2\frac{1}{2} \text{ cm}^3$ 30 % alcohol, voeg erbij 1.25 cm^3 1 % alcoholische salicylaldehydoplossing en 1.25 cm^3 water. Na toevoeging van 10 cm^3 sterk zwavelzuur schudt men door en na $\frac{1}{2}$ uur voegt men nogmaals een gelijke hoeveelheid zwavelzuur toe. In dit sterk zure milieu worden secundaire alcoholen geöxydeerd tot ketonen en deze geven zoo ook een positieve reactie.

Minder gevoelig wordt de reactie door gebruik te maken van dimethylamidobenzaldehyd, het reagens van Ehrlich op indol³⁰⁾.

Voert men de proef uit volgens Täufel en Thaler, dan reageeren alleen methyl-nonyl- en methylheptylketon positief. De gevoeligheid van de proef is zoo groot (tot 5 %), dat men zeer speciale voorzorgen dient te nemen. Kurk- of rubberverbindingen en afsluitingen dienen vermeden te worden en het reagens dient zeer zuiver te zijn. Door een blanco proef overtuigen zij zich steeds, dat alle voorzorgen genomen zijn. Hun voorschrift luidt:

In een distilleerkolfje van 200 cm^3 met een glazen stopje en wat door middel van glazen verbindingen verbonden is aan een koeler, wordt 180 cm^3 water gebracht. Destilleer hier circa 25 cm^3 van af, voeg bij het destillaat 0.4 cm^3 salicylaldehyd toe, schud, laat bezinken en giet het water tot op 4 cm^3 af, giet hierbij dan in een straaltje 2 cm^3 sterk zwavelzuur. De kleur mag nu ten hoogste zwak rose of geel zijn. Breng dan in de kolf 10 g vet en destilleer dan weer 25 cm^3 af. Dit destillaat wordt dan op overeenkomstige wijze behandeld, waarbij een roode verkleuring de aanwezigheid van hogere ketonen aantoonst.

Op deze wijze is het dus ook door een chemische reactie mogelijk om een inzicht te krijgen of een vet „ketonrans” is. Door de groote gevoeligheid is het mogelijk een begin van bederf aan te toonen.

Dat men ook met het trekken van conclusies bij deze proef moet oppassen, blijkt wel uit een conflict naar aanleiding van een onderzoek van Fortner en Rotsch³¹⁾ over botermonsters. Bij „Prager Teebutter” vonden zij steeds een positieve reactie

²⁹⁾ K. Täufel, H. Thaler en O. Bauer, Z. Untersuch. Lebensm. 69, 401 (1935).

³⁰⁾ B. Bleyer, W. Diemair en E. Frank Z. Untersuch. Lebensm. 66, 389 (1933).

³¹⁾ F. Fortner en A. Rotsch, Chem.-Ztg. 57, 714 (1933).

²⁸⁾ J. Pritzker en R. Jungkunz, Z. Untersuch. Lebensm. 52, 199 (1926).

ook bij zeer verse boter; oude monsters margarine gaven daarentegen een negatief resultaat. Zij concludeeren hieruit, dat men wel zeer voorzichtig moet zijn met de interpretatie. T ä u f e l en T h a l e r konden hier geen bevredigende verklaring voor geven, zij weten de positieve reactie aan een zuring van de melk door specifiek-ketonvormende bacteriën, welke in de melk uit Praag zouden voorkomen.

De afdoende verklaring werd later gegeven door P r i t z k e r en J u n g k u n z ³²⁾. Het bleek hun, dat diacetyl een negatieve, doch acetylmethylcarbinol, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_3$, een positieve reactie gaf. Deze laatste stof kan door melkzuurbacteriën in het zuursel worden gevormd. V a n N i e l, K l u y v e r en D e r x ³³⁾ konden in botermonsters, welke den karakteristieken botergeur hadden, steeds acetylmethylcarbinol aantoonen, hoewel dit zelf reukloos is. Door directe oxydatie of door een katalytische dehydroëering ontstaat hieruit diacetyl, wat in zeer geringe hoeveelheden (0.2—0.4 mg %) den aangename geur aan de boter geeft.

Teneinde den storenden invloed van het acetylmethylcarbinol op te heffen, kan men bij de destillatie ferrichloride toevoegen (10 cm³ FeCl₃-oplossing van 50 % op 10 g boter), waardoor het tot diacetyl geoxydeerd wordt.

We hebben reeds gezien, dat de methylketonen alleen gevormd worden uit de zuren tot 12 C-atomen. Bij margarine, die in hoofdzaak uit vetzuren met 16 en 18 C-atomen is opgebouwd, zullen we dus zelden een positieve T ä u f e l en T h a l e r-reactie krijgen.

Hun voorschrift is door S c h m a l f u s z, W e r n e r en G e h r k e ³⁴⁾ eenigszins gewijzigd. In een rondbodemkolfje van 100 cm³ destilleeren zij 25 g vet met 25 cm³ verzadigde pek. De eerste 4 cm³ worden even verwarmd met 2 cm³ salicylaldehyd en 3 cm³ sterk zoutzuur. Men voegt na afkoeling ½ cm³ chloroform toe en schudt hiermede. De roode verkleuring gaat dan over in de chloroformlaag.

Zeer aantrekkelijk is een uitvoering met 1 g vet. In een klein kolfje destilleert men deze hoeveelheid met 1—2 cm³ pek en vangt de eerste 5 druppels afzonderlijk op in kleine reageerbuisjes. Men brengt in elk 0.01 cm³ salicylaldehyd en 3 druppels zoutzuur, verwarmt 3 minuten in een waterbad en schudt dan weer uit met een druppeltje chloroform. Op deze wijze worden 2 µ in 1 g vet aangetoond. Ter vergelijking diene, dat 4 µ nog net te proeven is en dat 60 µ een vet ongenietbaar maakt.

Voor het gewone onderzoek kan men, uitgaande van 1 cm³ vet, deze hoeveelheden beter vijfmaal grooter nemen. De proef wordt dan ook iets minder gevoelig. Zeer goed bruikbaar voor dit doel is een kolfje volgens v o n F e l l e n b e r g ³⁵⁾, eventueel een wijde reageerbuis, waaraan men een dergelijke destilleerinrichting smelt. In plaats van chloroform voeg ik 1 cm³ alcohol toe, waardoor een heldere, rose oplossing ontstaat, waarvan de kleur te vergelijken is met de methylrood-zwavelzuuroplossingen van T ä u f e l en R u s s o w (zie blz. 26).

In de hierboven behandelde reacties hebben we dus middelen om na te gaan:

- 1e. of de indruk, welken we krijgen door de beoordeeling van den reuk en den smaak, overeenkomt met de resultaten van het chemisch onderzoek;
- 2e. of een vet reeds een begin van bederf vertoont, wat we organoleptisch nog niet kunnen vaststellen;
- 3e. op welke wijze wij het bederf van vetten op wetenschappelijke wijze kunnen vervolgen.

De toepassing van deze reacties in uitgebreiden kring verdient zeker aanbeveling. In het Oliën- en vettenbesluit zal eerlang een aantal van deze reacties voorgeschreven dienen te worden, doch dit heeft alleen waarde, als tevens de grenswaarden er bij opgegeven kunnen worden. Voorloopig zal het onze taak zijn om zooveel mogelijk gegevens te verkrijgen over de waarde, die men aan een bepaalde reactie mag toekennen en welke grens men mag aannemen om een vet ondeugdelijk voor de consumptie te verklaren.

IV. Het bewaren van vetten.

§ 20. Toen men zich eenigermate op de hoogte had gesteld van de oorzaken van het vetbederf, kon men ook beter middelen beramen om dit zooveel mogelijk tegen te gaan. Een eerste vereischte is steeds, vooral bij waterhoudende vetten, een zindelijke behandeling, waardoor de infectie met micro-organismen wordt tegengegaan. Daar infectie nooit geheel te vermijden is, moeten vetten en oliën koel bewaard worden, eventueel onder toevoeging van conserveermiddelen. Boter wordt daarom bewaard bij temperaturen tusschen —7 en —18° C. Teneinde de inwerking van schimmels te belemmeren, voegt men nog 1 % keukenzout toe. Aan margarine mag bovendien maximaal 0.2 % benzoëzuur worden toegevoegd.

Om het chemisch bederf zooveel mogelijk tegen te gaan, moet men vetten afsluiten voor de werking van zuurstof dus snel verpakken of de lucht vervangen door stikstof of koolzuur. Vooral boter wordt met voordeel in een koolzuuratmosfera bewaard.

Om de reactiesnelheid der oxydatieprocessen te verlagen, is een koele bewaring ook hier voordelig. Voor alles moet echter licht buitengesloten worden. In het directe zonlicht voltrekt de oxydatie zich omstreeks 10.000 maal sneller dan in het duister. Vooral de ultraviolette stralen oefenen een sterke werking uit. Het is daarom ook zeer ongewenscht, dat men olie in gewone, witte glazen flesschen verpakt, welke veelal nog dagen in de etalages in de felle zon worden uitgesteld. Door het gebruik van gekleurd glas of verpakking in cellophaan van bepaalden kleur (groen), is het mogelijk den nadeeligen invloed van het licht belangrijk te beperken.

§ 21. *Inhibitoren (inhibitoren) en chemische stabilisatoren.* Van groot belang is ook de invloed van bepaalde katalysatoren, zooals sporen ijzer, mangaan, koper. Door deze „pro-oxygenen” wordt de oxydatie in het vet sterk bevorderd. Omgekeerd heeft men ook stoffen gevonden, welke een remmenden invloed uitoefenen op de oxydatie. Allereerst houde men hierbij in het oog, dat in het levend organisme vetten bewaard kunnen worden, zonder dat er van eenig be-

³²⁾ J. Pritzker en R. Jungkuntz, Chem.-Ztg. 57, 895 (1933).

³³⁾ C. B. van Niel, A. J. Kluyver en H. G. Derx. Biochem. Z. 210, 234 (1929).

³⁴⁾ H. Schmalfusz, H. Werner en A. Gehrke, Fette und Seifen 1936, 211; Fettchem. Umschau 1933, 102.

³⁵⁾ J. F. Reith, Pharm. Weekblad 69, 1370 (1932).

derf ook maar sprake is. Schmalpusz en medewerkers vonden, dat zeer verse vetten uit kiemkrachtige zaden of van pasgeslachte dieren nooit aldehydrans zijn. Ketonransigheid werd onder deze omstandigheden alleen in zeer geringe mate gevonden bij lijnolie en karpervet. Er zijn slechts twee verklaringen mogelijk: ten eerste kunnen de ransige stoffen worden afgevoerd door de huid b.v., of ten tweede zullen door de levende cellen ook dergelijke, maar dan volmaakte, anti-katalysatoren gevormd kunnen worden.

Vooraf door het raffineren worden deze natuurlijke stabilisatoren of inhibitoren grootendeels vernietigd. De geringe hoeveelheid, welke nog overblijft, geeft het vet nog een zekere resistentie. Tijdens de incubatieperiode wordt ook deze hoeveelheid verbruikt vooral onder invloed van het licht. Daarna staat het vet aan directe oxydatie bloot. Door vermenging met verse sesamololie, welke van nature rijk is aan beschuttende stoffen, kan men het vet weer een zekere resistentie geven. Vermenging met havermeel of fijn gemalen soyakoeken heeft hetzelfde effect.

Belangrijke onderzoeken hierover zijn verricht door Mattill en medewerkers. Uit de onverzeepbare fracties van tarwekiem-, katoenzaad- en palmolie konden zij stoffen isoleren, welke een sterke inhibitieve werking hadden. Het waren stabiele, olieachtige lichtgele vloeistoffen. Chemisch bleken zij een dubbele binding te hebben en vertoonden door het bezit van hydroxylgroepen een alcoholkarakter. Hierom stelde Mattill de naam *inhibitol* voor.

Men ontmoet veel tegenstrijdige opgaven over de werking dezer inhibitoren. Dit kan komen door uitwendige factoren (spoorjes koper kunnen alle waarnemingen grondig bederven), doch ook van de wijze, waarop men het moment bepaalt, dat het vet bedorven is. Green en Hilditch³⁶⁾ bepalen dit tijdstip door zoelang zuurstof door het vet te leiden bij 97° C, tot dat de peroxydewaarde, bepaald volgens Lea, overeen kwam met 50 cm³ 0.002 n thiosulfaat per gram vet. Bij een blanco bepaling was dit het geval na 1½ uur. Toevoeging van 0.2 % inhibitol bracht dezen tijd op 16½ uur. De anti-oxydatie-factor is in dit geval dus 16% : 1½ is 11.

De bereiding van dit inhibitol was aldus: zij trokken soyakoeken drie uren uit met 2½ % azijnzuur. Het extract werd eerst behandeld met methanol en wat hierin weer oploste met aceton. Na verwijdering van de aceton bleef een visceuse gele olie over, de opbrengst was 2 %. De oplossing in water reduceert de vloeistof van Fehling en ammoniakale zilveroplossing. Dit inhibitol heeft reduceerende eigenschappen en bevat 1 % fosforus. Green en Hilditch concludeerden, dat hun product dezelfde eigenschappen heeft als het inhibitol van Mattill en een overeenkomstige stof, bereid door Dean uit lijnzaadkoek.

Mogelijk is dit natuurlijke inhibitol op een of andere wijze in het groot te bereiden. Voorloopig is men echter aangewezen op chemicaliën, welke een anti-katalytischen invloed uitoefenen, voornamelijk zuren, gesubstitueerde phenolen en aminen.

Onder de zuren zijn vooral van belang de meerbasische zooals wijnsteenzuur en citroenzuur, verder malonzuur, maleïnezuur en de fosforzuren. Verder de alifatische aminozuren glycine, asparagine, glutaminezuur en gesubstitueerde hydrazinen.

Phenol zelf is onwerkzaam, invoering van een tweede groep in de benzeenkern op de ortho- of para-plaats geeft stoffen, welke een zwakke anti-oxydatieve werking geven (cresol, nitrophenol). Een tweede hydroxylgroep verhoogt de werking echter veertig keer (pyrocatechol en hydrochinon), een derde hydroxylgroep doet het effect tot 60 stijgen (pyrogallol en oxyhydrochinon), doch hiermee is het maximum bereikt. Tetrahydroxybenzeen (1, 2, 3, 4) is weer minder werkzaam.

Het blijkt, dat de meta-verbindingen onwerkzaam zijn. Iets dergelijks zien we bij de naphtolen; β -naphtol vertoont geen enkele anti-oxydatieve werking, α -naphtol is daarentegen een zeer gewaardeerde inhibitor, zoozeer zelfs, dat Tanaka en Nakamura³⁷⁾ een mengsel van lijnolie en α -naphtol aanbevelen als smeerolie.

Toepassing van genoemde stoffen in eetbare vetten stuit echter op moeilijkheden, daar deze veelal min of meer giftig zijn. Bruikbaar zijn ruwe caroteen of ruwe lecithine, doch het effect is niet groot. Toepassing vindt o.a. 0.01 % maleïnezuur in melkpoeder en caramels (factor = 3) en 0.01 % guajac in reuzel (factor = 7).

Zeer merkwaardig is het verschillend gedrag van de inhibitoren op ruwe plantaardige vetten enerzijds en gezuiverde plantaardige vetten (geresyntetiseerd uit gedestilleerde vetzuren en glycerol of methanol) en dierlijke vetten anderzijds. Het blijkt, dat inhibitoren en hydrochinon (dat hetzelfde gedrag vertoont) geen beschuttende werking uitoefenen op plantaardige vetten, terwijl zuren inactief zijn tegenover dierlijke vetten. In onderstaande tabel heb ik de anti-oxydatiefactoren aangegeven van verschillende inhibitoren bij toevoeging aan vetten in concentraties van 0.02—0.1 %. Bijzonder werkzaam blijken zuren gecombineerd met inhibitoren of met phenolen bij dierlijke vetten.

	plantaardige vetten	gedestilleerde vetten en vetzuren en dierlijke vetten	
inhibitoren			
hydrochinon	1	3	30
zuren	10	1	
phenolen	15	5	30

De bestudeering van deze anti-oxydatiemiddelen, inhibitoren of stabilisatoren, welke voor het economisch leven van enorm belang kunnen zijn, staat momenteel in het brandpunt van de belangstelling en vormt zeker een der interessantste problemen van de vetchemie³⁸⁾.

V. Overzicht.

§ 22. Het bederf van vetten en oliën kan zich op vier wijzen openbaren: ze kunnen n.l. *zuur*, *talkig*, *ketonrans* of *aldehydrans* worden. Deze processen worden versneld door de inwerking van water, zuurstof, licht, fermenten en katalysatoren. Het zuurworden geschiedt o.a. door de inwerking van microörganismen.

³⁷⁾ Y. Tanaka en M. Nakamura, ref. Z. Untersuch. Lebensm. 69, 634 (1935).

³⁸⁾ Zie o.a. F. Wittka, Chem.-Ztg. 61, 386 (1937) en C. H. Lea, loc. cit.

³⁶⁾ T. G. Green en T. P. Hilditch, J. Soc. Chem. Ind. London 56, 23 (1937).

nismen; hierbij vindt verzeeping plaats. Als een vet talkig wordt, treedt veelal gelijktijdig de aldehydransheid op. De aldehyden geven den karakteristieken geur en smaak; door de vorming van oxyzen wordt de viscositeit verhoogd en het daarbij gevormde waterstofperoxyde oefent tegelijk een bleekende werking uit.

Door inwerking van microorganismen op waterhoudende vetten ontstaan naast vetzuur en glycerol vooral ketonen met 6—10 koolstofatomen.

Voor het aantoonen van rans vet komen in aanmerking: de bepaling van den *zuurgraad*, het aantoonen van *peroxyden* met ferrothiocynaat en volgens Le a, het aantoonen van *aldehyden* volgens Kreis, volgens Schiff-von Fellenberg en van *ketonen* volgens Täufel en Thaler. In het levensmiddelenonderzoek dient men deze bepalingen als regel te verrichten.

Het is in het belang voor de gemeenschap, dat groote zorg wordt besteed aan het oordeelkundig bewaren van vetten; toepassing van chemicaliën als stabilisatoren verdient hierbij de opmerkzaamheid, waarbij echter in de eerste plaats gedacht zal moeten worden aan de natuurlijke stoffen met een anti-oxydeerende werking: de *inhibitoren*.

Goes, Februari 1939.

BOEKAANKONDIGINGEN.

550.42(910)

W. van Tongeren, Contributions to the knowledge of the chemical composition of the earth's crust in the east indian archipelago:

I. The spectrographic determination of the elements according to arc methods in the range 3600—5000 Å.

II. On the occurrence of rarer elements in the Netherlands East Indies.

D. B. Centen's Uitgevers-Mij. N.V., Amsterdam, 1938, 19 × 27 cm, 181 pp., 14 fig., f 4.50.

In deel I, ook afzonderlijk verkrijgbaar (119 pp., 12 fig., f 3.—), worden, naast een beschrijving van de spectrografische analyse-methode en van de gebruikte toestellen, vele praktische wenken gegeven. Voorts zijn 86 pagina's gewijd aan een systematische behandeling van vrijwel alle elementen, gerangschikt naar de verschillende groepen van het periodiek systeem. De noodige figuren en tabellen maken het geheel tot een goed bruikbare laboratorium-handleiding. Allen, die zich bezig houden met de kwalitatieve en kwantitatieve spectrografische bepaling van de in kleine hoeveelheden voorkomende elementen in grondmonsters, plantenasch, metalen e.d., kan dit boekje worden aanbevolen.

In deel II zijn de resultaten vermeld (en samengevat in een overzichtelijke tabel) van de spectrografische analyse van een 300 mineralen uit verschillende deelen van den Indischen archipel. Deze analyses geven een indruk van de ter plaatse aanwezige hoeveelheid van ca. 30 verschillende, in kleine hoeveelheden voorkomende, elementen. Voor den Indischen bodemkundige bevat ook dit deel veel belangwekkends.

J. J. A. Blekkingh.

621.315.61 : 537.311(022)

Prof. Dr. Ing. P. Böning, Elektrische Isolierstoffe. Sammlung Vieweg, Heft 114. Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1938, 134 pp., 34 afb., 21 × 14 cm, RM. 8.80.

Na eerst te hebben gewezen op de weinige voldoening,

die de tot nu toe gebezigde theorieën bij de verklaring der eigenschappen van isoleerstoffen geven, ontvouwt de schrijver zijn nieuwe theorie. Deze komt op het volgende neer:

Alle isoleerstoffen hebben de structuur van diaphragma's, d.w.z. van stoffen, doortrokken van een systeem van kanalen. In deze kanalen is een electrolyt aanwezig. Een deel der anionen of kationen van dezen electrolyt is aan de kanaalwanden geadsorbeerd. De schrijver noemt deze ionen grens- of aanhechtings-ionen. Daartegenover bevinden zich de voor de neutralisatie van het systeem benoemde „gleit“-ionen.

Naar gelang van de verhouding der ionen in den electrolyt tot de grens- en „gleit“-ionen, zullen de isoleerstoffen gradueel van elkaar verschillen. De auteur deelt de isoleerstoffen in drie groepen in en wel: 1e. diaphragma's, welke waterdoorlatend zijn; 2e. zulke, die wel hygroscopisch doch niet waterdoorlatend zijn.

In de 3e groep plaatst hij die stoffen, waarbij alle ionen in de kanalen tot grens- en „gleit“-ionen zijn geworden.

Verder bespreekt hij de verschijnselen, welke optreden, wanneer deze isoleerstoffen tusschen twee elektroden in een electrisch veld worden geplaatst.

In het experimenteele gedeelte is een reeks interessante proeven vermeld.

Het boekje is een belangrijke bijdrage tot de theoretische kennis van isoleerstoffen.

R. A. Dengg.

545.23 + 545.22(022)

Actualités scientifiques et industrielles No. 353 en No. 355. Leçons de chimie analytique par Alcide Jouniaux, III: Argentométrie (26 pp., Fr. 8.—), V: Iodométrie et arsenométrie (50 pp., Fr. 12.—).

Deze twee deeltjes vormen de hoofdstukken III en V van „Leçons de chimie analytique“ door A. Jouniaux, welke lessen een gedeelte vormen van het onderwijs, gegeven aan de universiteit te Lille. Zoowel de titratie van anorganische als van organische stoffen wordt besproken. Het geheel munt uit door een helderen betoogtrant en het mechanisme der reacties en der nevenreacties, welke kunnen plaats vinden, wordt duidelijk weergegeven. Verschillende technische toepassingen worden behandeld, zoodat het boek ook voor de praktijk zijn nut zal hebben. Waar dit noodig was, zijn teekeningen aangebracht, terwijl uitvoering en druk niets te wenschen overlaten.

R. van Strik.

661.183.8(022)

Fr. Krczil, Aktive Tonerde, ihre Herstellung und Anwendung. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Neue Folge, Heft 41. F. Enke, Stuttgart, 1938, 16 × 24 cm, 274 pp., RM. 21.——25%.

In verband met de veelvuldige toepassing van geaktiveerd aluminiumhydroxyde in zeer vele takken van de chemische industrie, moet men den schrijver van dit boek zeker dankbaar zijn. Hij heeft hier een beknopt, maar zeer duidelijk en geordend overzicht gegeven van de literatuur op dit speciale gebied. Er zijn ca. 300 octrooien en ruim 100 zuiver wetenschappelijke publicaties verwerkt, ook uit moeilijk toegankelijke tijdschriften. Vele voorschriften voor de bereiding van deze produkten en voor toepassingen in de praktijk zijn in details weergegeven.

In het eerste deel (77 blz.) wordt de bereiding van aluminiumhydroxyde-gelen langs verschillende wegen uitvoerig behandeld, in het tweede deel (53 blz.) worden de chemische en physische eigenschappen, voornamelijk natuurlijk de adsorptie, besproken, terwijl in het derde deel (122 blz.) het gebruik in de praktijk wordt behandeld, met als voornaamste toepassingen drogen en reinigen van gassen en dampen, zuivering van water en afvalwater, uitvloeking van colloïden en ontkleuring in de suiker-

industrie, ontkleuring en verwijdering van zwavel bij minerale oliën, gebruik bij de bereiding van kleurstoffen, als wasch- en reinigingsmiddel, in de therapie, als drager voor verschillende stoffen als b.v. radium, als vulstof in de papier-, textiel- en rubberindustrie.

Ook minder bekende toepassingen worden besproken. Uitdrukkelijk zij ten slotte vermeld, dat het boek alleen als compilatie van gegevens is bedoeld, zoodat dus critische beschouwingen ontbreken.

L. H. Louwe Kooijmans.

66.0048 (022)

Technische Fortschrittsberichte, herausgegeben von Prof. Dr. B. Rassow, Leipzig, Band 43: Emil J. Fischer, Abfallstoffe der organisch-chemischen Industrie und ihre Verwertung, mit 22 Abbildungen im Text. Verlag von Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig, 1939, 267 pp., 15 × 21 cm, RM. 10.50, geb. RM. 11.25.

Iedere fabrikant zal voor zijn bedrijf de groote waarde inzien van de mogelijkheid om de in het productieproces optredende afvalstoffen rendabel te maken. Er is practisch niet één bedrijf, dat niet met afvalstoffen te maken heeft en daarom is de verschijning van bovenstaand boek, waarin een overzicht wordt gegeven van afvalstoffen van organisch-chemische afkomst, een belangrijke aanwinst. De schrijver heeft uitsluitend die werkmethode aangegeven, welke heden ten dage bewezen hebben inderdaad bruikbaar te zijn. Zoo is het mogelijk geworden met moderne werkmethode en apparaten uit afvalstoffen producten van groote waarde te maken. Waar zulks noodig bleek is, ten einde in het ontstaan van de afvalstof en de verdere verwerking ervan een duidelijk inzicht te krijgen, een meer uitgebreid technologisch overzicht gegeven.

Na een inleiding van 9 bladzijden, waarin een algemeen overzicht wordt gegeven van het optreden van gasvormige, vloeibare en vaste organische afvalstoffen, het verschil wordt aangeduid tusschen neven- en afvalproducten, de aard en de waardeering van afvalstoffen en de algemeene verwerkingsmethoden, volgt in 27 hoofdstukken de bespreking van het voorkomen en de verwerking van afvalstoffen in de volgende takken van industrie: droge destillatie van brandstoffen, het verwerken van oliën, vetten en wassen, natuurlijke harsen, aetherische oliën en kamfer, rubber, koolhydraten (cellulose, papier, vulcanfiber, kurkzetmeel, suikers), gistingsbedrijven, melk en haar bestanddeelen, genotmiddelen, leder, lijn, beenderkool, organische chemicaliën in de grootindustrie, organische kleurstoffen, textiel en verwerking van verzamelaafval zooals oud papier, rubber, leer, olie, bloed, cellulose en kunstharsen.

Juist nu het voor menigen collega bezwaarlijk is, om voor het aanschaffen van voor zijn branche geldende standaardwerken een belangrijke geldsom uit te trekken, is het verschijnen van dit boek een uitkomst, temeer daar ik uit het meer in het bijzonder nagaan van enkele mij speciaal bekende branches den indruk kreeg, dat het gescrevene over de verwerking van afvalstoffen juist is.

P. H. A. van Aken.

539.133 : 541.183 : 621.891 (022)

Jean J. Trillat, Moments électriques, adsorption et lubrification. Paris, Gauthier-Villars, 1938, 17 × 25 cm, 43 pp., 18 fig., benevens een bijlage op kunstdrukpapier, 20 frs.

Via een bespreking van de afhankelijkheid Clausius-Mosotti-Debye wordt het begrip polaire moleculen ingeleid. Daarna wordt op de oriëntatie van deze moleculen aan grensvlakken ingegaan en het belang van de verschijnselen voor technische smeerproblemen, indien geen vloeibare wrijving plaats heeft, besproken. Trillat beveelt aan, de

mate van polariteit te bepalen via de snelheid van daling der grensvlakspanning water/olie na opbrengen eener olie-laag op het water. De meting heeft plaats met het bekende ringapparaat van Lecomte du Noüy, met dien verstande, dat dit door Trillat werd veranderd in een apparaat werkende met gelijke trekspanning waarbij photographisch de varieerende grootte van het grensvlak wordt geregistreerd. De methode is zeer gevoelig en maakt het mogelijk verschillen tusschen oliën te meten voor en na passeeren van een stuk filtreerpapier en voor en na passeeren van metalen bollen; een verschijnsel, dat ook reeds door Rhodes en Lewis (Ind. Eng. Chem. 26, 101 (1934)), maar toen via de meting van statische wrijvingscoëfficiënten, werd geconstateerd.

Daarna worden de resultaten besproken, die Trillat verkreeg bij metingen betrekking hebbende op de diffractie van X- en electronenstralen. Deze voerden tot een betere kennis van de structuur der grenslaag en toonden o.a. aan, dat de beste smeeresultaten in de techniek worden verkregen met oliën, waarin hoogmoleculaire polaire stoffen, evenwel met varieerende ketenlengte, aanwezig zijn.

D. J. W. Kreulen.

543.82 : 662.62 (022)

Report by the Director of Fuel-Research on a demonstration of the Freeman Assay for coal and carbonaceous materials. London, H. M. Stationary Office, 1938, 15 × 24 cm, 5 pp., 2 tabellen, 3 d. net.

Resultaten waren bekend, verkregen met de „Freeman multiple retort” (verkoeking bij lage temperatuur) in 1925. Hoewel de installatie niet meer in bedrijf was, wenschten den correlatiefactor te bepalen voor de bedrijfsopbrengst aan teer t.o. van de laboratoriumtest (Freeman test werkende met 2240 g kool). Een monster der kool, waarmee vroeger de bedrijfsproeven waren genomen, kon nog worden verkregen en de betreffende factor werd met de laboratoriumapparatuur bepaald bij aanwezigheid van een vertegenwoordiger van het Fuel Research Station.

D. J. W. Kreulen.

631.8 (022)

Fritz Scheffer, Agrikulturchemie, Teil b: Pflanzenernährung. Heft 35 der Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Ferd. Enke, Stuttgart, 1938, 118 pp., 11 fig. en 40 tabellen, 16 × 25 cm, RM. 7.10.

Over dit tweede deeltje kan in gelijken, gunstigen zin geschreven worden als over het eerste, dat den grond behandelt (Chem. Weekblad 34, 764 (1937)). Het geeft een beknopt maar duidelijk overzicht over de belangrijkste vraagstukken van de plantenvoedingsleer der landbouwgewassen. Daarbij wordt het onderwerp niet van een plantenphysiologisch gezichtspunt uit bekeken, maar als landbouwscheikundig probleem in samenhang met den grond en de klimatologische omstandigheden.

Na een definitie van groeifactoren worden achtereenvolgens de klimaatsfactoren licht en warmte en de lucht als drager der groeifactoren zuurstof en koolzuur behandeld. Het grootste deel is daarna gewijd aan den grond als milieu voor de overige groeifactoren: water en plantenvoedende elementen. Naast de klassieke plantenvoedende stoffen worden ook de sporenelementen kort behandeld. Tenslotte volgen er hoofdstukken over het verloop der voedselopneming en het verband tusschen opbrengst en groeifactoren.

De uitvoerige verwijzing naar de nieuwere literatuur maakt dit boekje tot een goeden wegwijzer voor een uitvoerige studie der plantenvoedingsleer.

Th. B. van Itallie.

544—1 : 547 (022)

Organic Reagents for Metals and for Certain Acid Radicals, by the staff of the Research Laboratory of Hopkin & Williams Ltd.; 3rd edition. Published by Hopkin & Williams Ltd., London, 1938, 156 pp., 14 × 21 cm, f 1.—.

In dit boekje worden uitvoerig de door de firma Hopkin & Williams in den handel gebrachte organische reagentia besproken. Deze derde druk is uitgebreid met 15 nieuwe reagentia, waaronder enkele nog onbekende (op magnesium en nitraat). Bij elk reagens worden uitvoerige voorschriften gegeven betreffende de er mede uit te voeren kwalitatieve en kwantitatieve bepalingen. Sommige voorschriften zijn door de samenstellers op grond van hun ervaringen nog verbeterd. Bijzonder te begroeten is de zeer complete bibliographie betreffende elk reagens (bij oxychinoline bijv. 119 literatuuropgaven). Totaal zijn 49 verbindingen opgenomen, waaronder practisch alle tegenwoordig in zwang zijnde reagentia voorkomen. In een volgenden druk zouden misschien een of meer der organische arseenzuurverbindingen (propyl-, methyl-, phenyl-, hydroxyphenyl-arseenzuur), welke specifieke reagentia ter kwantitatieve bepaling van zirkoon en titaan zijn, opgenomen kunnen worden. Vermeldenswaard is nog de zeer lage prijs van dit handige en uitstekende boekje.

A. Claassen.

544.4 (022)

A. MacCulloch, M. Sc. Tech., A. J. C., F. Inst. F., Gas Analysis. H. F. & C. Witherby, Ltd., London, 1938, 15 × 23 cm, 166 pp., 7 s. 6 d.

De gasanalyse is het onderdeel van de analytische chemie, dat in de gebruikelijke handboeken veelal in beknotten vorm wordt behandeld; een boekwerk over dit gebied verdient daarom alle belangstelling. Dit kan evenwel van dit werk niet gezegd worden, immers het ontbreken van het belangrijke werk van Scheffer e.a., duidt reeds op een leemte in de behandelde onderwerpen.

Verdunning van het gasmonster, zooals door den schrijver wordt voorgesteld, indien de afwijking van de wet van Avogadro in rekening gebracht moet worden, is een verplaatsing van de uit deze afwijking optredende fouten. De tabel, die in het boek voorkomt, over het koolmonoxydegehalte van de Londensche atmosfeer, is verkregen met behulp van de joodpentoxyde-methode, waarbij, afgezien van de onjuistheid van het titreeren van het vrijgekomen jodium, dit wordt bepaald met 1/500 n(!) natriumthiosulfaat. Voor het vochtig houden van gasmonsters, opgevangen boven kwik, wordt het gebruik van verdund zwavelzuur (sterkte?) voorgesteld; voor het herleiden op droog gas wordt evenwel de dampspanning van water gebruikt.

Deze bezwaren maken, dat wij de verschijning van dit boek eerst na het aanbrengen van menige verbetering zullen kunnen waardeeren.

A. Slooff.

620.1 (08)

Mitteilungen der deutschen Materialprüfungsanstalten. Sonderheft XXXIII (65 pp., 21 × 29 cm, 79 fig., 16 tabellen, RM. 15.40): Leitgedanken einer neuzeitlichen Werkstoff-Forschung. Sonderheft XXXII (88 pp., 21 × 29 cm, 132 fig., RM. 9.60): Querschnitte durch das Gebiet der Werkstoff-Prüfung und -Forschung. Herausgegeben vom Präsidenten des Staatlichen Materialprüfungsamt Berlin—Dahlem. Verlag J. Springer, Berlin, 1937.

In het „Geleitwort“ wordt aangekondigd, dat met dit boek een poging gedaan is door systematische onderzoeken op het gebied van het materiaalonderzoek de uiteenlopende takken der verschillende wetenschappen weer tot elkaar te brengen.

Jammer genoeg wordt echter in dit werk van die syste-

matische onderzoeken niets verteld, maar wordt een droge, inhoudslooze systematiek gegeven. Wat is bijv. de zin van een der vele tabellen (blz. 35) met bijbehorende, zeer fraaie photo's met de indeeling: Der geometrische Aufbau der Betonkörper.

Aufbauteil 1. Ordnung: Bauwerk.

Aufbauteil 2. Ordnung: Säule, Platte, Balken, Vollmauer.

Aufbauteil 3. Ordnung: Zement-Gerüst, Zuschlag-Gestein.

Aufbauteil 4. Ordnung: Gel, Kristall.

Aufbauteil 5. Ordnung: Molekül.

Brengt men zoo de wetenschappen bijeen? Wordt er een brug geslagen tusschen mineralogie en metallographie door er op te wijzen, en met wederom zeer fraaie foto's te verduidelijken, dat er een zekere analogie is tusschen den deformatietoestand in een getrokken metaaldraad, een gesteentelaag en een gletscher? De biologie wordt toch werkelijk niet met deze wetenschappen tot een geheel gemaakt, door de diepzinnige opmerking, dat (textiel-)weefsel en organismen behoeven tot de groep der „Körper mit skelet-artigem Aufbau“. De onbelangrijke inhoud steekt wel zeer sterk af tegenover de fraaie uitvoering; maar die fraaie uitvoering alleen is niet RM. 15.40 waard.

Het tweede werkje behandelt, volgens de gestelde systematische principes, achtereenvolgens: Grenzflächenfragen; Knochenbrüche, beurteilt nach den Grundsätzen und Erkenntnissen der technischen Mechanik; Gedanken über die Konstitutionsforschung der Metalle und Legierungen; Werkstoff-Forschung und Physik; Entwicklung der chemischen, physikalisch-chemischen und physikalischen Prüfverfahren in ihrer Anwendung auf die Metallkunde; Dauerwärme-Beständigkeit nichtgeschichteter Kunstharz-Pressstoffe; vom Kriechen oder Fließen des erhärteten Betons und seiner praktischen Bedeutung; Einfluss ungleichförmig verteilter Spannungen auf die Festigkeit von Werkstoffen; Gesetzmässige Abhängigkeit der Biege-wechselfestigkeit von Probengrösse und Kerbform; Einfluss des durch die Gestalt erzeugten Spannungszustandes auf die Biege-wechselfestigkeit; gestaltliche Gefügebesehrreibung als aussichtreiche Grundlage der mechanischen Werkstoffbeurteilung, op zoodanige wijze, dat zij niet de belangstelling van den bespreker vermochten te wekken. Ook hier weer alle lof voor de fraaie illustraties.

A. E. van Arkel.

CHEMISCHE KRINGEN.

Amsterdamsche Chemische Kring. Op Donderdag 30 Maart a.s. zal Dr. Ir. A. van Rossem, directeur van den Rijksrubberdienst te Delft, in het gebouw van den Keuringsdienst van Waren, Keizersgracht 732—734, Amsterdam-C, een voordracht houden over: Het vulcanisatieproces, zijne technische beteekenis en wetenschappelijke bestudeering (met projectie). Aanvang 8¼ uur.

* * *

Arnhemse Chemische Kring. In de vergadering van 21 Maart heeft Dr. T. Folp m e r s (Rotterdam) gesproken over *Chemisch-biologische verrichtingen van snelle filters en langzame zandfilters bij de bereiding van drinkwater uit rivierwater* (met lichtbeelden).

* * *

Chemische Kring Batavia. In de vergadering van 9 Maart sprak Dr. L. P o n s over *biotine*.

In 1901 ontdekte de Vlaamsche onderzoeker E. Wildiers, dat een kleine hoeveelheid gist, geënt in een synthetische voedingsoplossing, hierin slechts groeide, wanneer hij een kleine hoeveelheid van bepaalde extracten toevoegde.

Hij veronderstelde, dat in een dergelijk extract een groei-bevorderende stof aanwezig was, welke stof hij „bios“ noemde.

Verdere proefnemingen, vooral van Amerikaansche en Canadeesche onderzoekers, brachten aan het licht, dat „bios“ uit verschillende factoren moest bestaan en dat verschillende gist-rassen in het algemeen een verschillende behoefte hebben aan deze factoren.

In 1934 gelukte het Prof. Kögl en medewerkers te Utrecht de belangrijkste van deze groeifactoren uit eigeel te isoleren. Van deze isoleeringsmethode werd een kort overzicht gegeven.

De verkregen groeistoefen bleek te bestaan uit de methylester van een zwavelhoudend aminozuur en had de samenstelling $C_{11}H_{18}O_3N_2S$. Het aminozuur kreeg de naam: biotine. Wegens de moeilijke toegankelijkheid van deze stof (uit 1650 kg eigeel konden slechts 136 mg biotine-ester worden verkregen), maar vooral ook wegens de groote bestendigheid van het molecule, was het echter nog niet mogelijk de structuur geheel op te helderen. Tot slot werden nog enkele onderzoeken vermeld, waaruit bleek, dat biotine ook een physiologische betekenis bezit voor andere plantaardige organismen dan gist.

* * *

Chemische Kring Buitenzorg. Vrijdagavond 3 Maart kwam de Chemische Kring in een buitengewone vergadering bijeen in het Proetstation West-Java.

Dr. Ir. R. Houwink uit Amsterdam hield een interessante voordracht over *synthetische harsen*, waarvan hieronder een kort verslag wordt gegeven.

Het geven van een definitie van harsen is op zichzelf een moeilijke, waarvoor men momenteel nog geen uitweg heeft gevonden. De meeste gangbare definities zijn zoodanig, dat andere stoffen, als bijv. rubber, er ook onder vallen. Vermoedelijk zal een definitie slechts kunnen bestaan op grond van bepaalde arbitraire afspraken.

Harsvorming kan in beginsel op twee verschillende wijzen plaats vinden, n.l. door afkoeling en door polymerisatie. Bij de eerste methode doorloopt men verschillende stadia, die door een continuen overgang der fysische eigenschappen gekenmerkt zijn, welke overgang in de meeste gevallen, vooral bij de handeisharsen, reversibel is, d.w.z. dat men door verwarming den overgang weer kan omkeeren.

Bij polymerisatie heeft eveneens een geleidelijke harsvorming plaats, welke echter gewoonlijk irreversibel is. Volgens de in-deeling van Kienle heeft men de onderscheiding tusschen (2,2)-reacties en (2,3)-reacties. De eerste leiden dikwijls tot lineaire polymeren; bij de tweede soort ontstaan gewoonlijk driedimensionale structuren. Een tusschenvorm vindt men in de cross-linking tusschen keten-moleculen.

Nagegaan werd de verandering in fysische eigenschappen bij de verschillende geschetste polymerisatie-reacties en de waargenomen verschijnselen werden op grond van de veronderstelde molecuulstructuren verklaard.

Overgaande op de technische toepassingen werd aan de hand van het principieel verschil tusschen lineaire- en sphäro-kolloïden de toepassing als spuit- of als persmateriaal toegelicht.

De spr. zette uiteen tot welke verschillende fabricagemogelijkheden dit bij massa-productie leidt; ook besprak hij uitvoerig de technische mérites van de verschillende verkregen producten.

Na de pauze werden twee films vertoond, welke waren vervaardigd op het Proefstation West-Java over de oculatie van thee en over de bereiding van kleine hoeveelheden thee in het laboratorium. De vertooning der films werd voorafgegaan door een korte inleiding door Dr. W. B. Deijis. Een explicatie bij de films gaven Dr. M. J. Dijkman en Dr. Deijis.

* * *

Chemische Kring Breda. Op 28 Febr. l.l. sprak Dr. N. W. H. Addink (Eindhoven) over: „*Fluorescentie-verschijnselen*”.

Na enkele voorbeelden van luminescerende stoffen uit het dagelijksch leven en een kort historisch overzicht te hebben gegeven, ging spreker verder in op fluorescentie- en phosphorescentie-verschijnselen. Bij fluorescentie treden meer op den voorgrond de eigenschappen van het molecule. Vergelijk b.v. de structuur van fluoresceïne met die van phenolphthaleïne; de eerste stof kan fluoresceeren, bij de tweede wordt de opgenomen energie volledig in thermische energie omgezet.

De storende invloeden (damping) van omgevende moleculen worden besproken naar aanleiding van publicaties van Gaviola, die oplossingen in vloeistoffen onderzocht; van Kautsky, die o.a. het bijzonder lang nalichten van adsorbaten van organische kleurstoffen aan b.v. silica of cellulose waarnam en de groote betekenis van zuurstof voor het fluorescentie-proces vaststelde; tenslotte van Tiede, die fluoresceerende kleurstoffen in vaste oplossingen onderzocht.

Hoewel onder bepaalde omstandigheden lang nalichten kan optreden, behoren de besproken voorbeelden tot de groep der fluorescentie-stoffen.

De echte phosphoren onderscheiden zich door „Ausleuchtung” (een van tevoren bestraald preparaat, dat niet meer nalicht, gaat opnieuw licht emitteren uitsluitend tengevolge van temperatuurverhoging) en photo-elektrische geleiding. De bijzondere bouw van het kristalrooster — echte phosphoren moeten steeds volledig gekristalliseerd zijn — wordt nader bekeken. Noodzakelijk blijken storingen in het rooster te zijn. Deze storingen kunnen o.a. het gevolg zijn van:

- 1°. Verontreinigingen, afkomstig van de dubbellaag van het kolloïdaal neergeslagen preparaat (Tiede en Schieede, 1923; Boissevain en Drea, 1928).
- 2°. Verontreinigingen, welke als metaalverbindingen worden toegevoegd. Deze kunnen isomorf of niet-isomorf met het grondmateriaal kristalliseren. Verschillende voorbeelden worden hierbij aangehaald (Lenard, Guntz en vele anderen).

De emissiebanden van de phosphoren zijn breed.

De lezing werd toegelicht door vele fraaie proeven, terwijl tenslotte eenige meer of minder technische toepassingen werden gedemonstreerd, o.a. de verhoging van het lichtrendement van gasontladingslampen.

* * *

Haagsche Chemische Kring. De Directie van de N.V. Bataafsche Petroleum-Maatschappij is gaarne bereid, om de leden van den Haagschen Chemischen Kring in de gelegenheid te stellen, een bezoek onder deskundige leiding te brengen aan de *tentoonstelling* van de door deze Mij. bereide producten. De tentoonstelling wordt georganiseerd aan de Carel van Bylandtlaan 30 en het bezoek zal plaats kunnen hebben op Vrijdag 6 April a.s., des namiddags om 2 uur.

Hun, die van deze gelegenheid gebruik wenschen te maken, wordt verzocht zich voor 2 April op te geven bij den 1^{en} Secretaris, Dr. F. Hoeke, Thomas Schwenckestraat 29, 's-Gravenhage.

PERSONALIA, ENZ. ¹⁾

Aan de Universiteit te Groningen is geslaagd voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak pharmacie, de heer F. Huizinga.

* * *

Aan de Universiteit te Leiden zijn geslaagd: voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak pharmacie, de dames W. Hoogeboezem en A. W. van Muywijk en voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde L de heer T. Meijers.

* * *

Bioluminescentie. Voor het Natuurkundig Gezelschap te Utrecht, heeft Dr. Ir. K. L. van Schouwenburg gesproken over *het lichtgeven van levende organismen*.

De verschijnselen der bioluminescentie zijn reeds eeuwen bekend en toch is onze kennis daaromtrent nog zeer beperkt, daar dit probleem verschillende aspecten heeft, welke op uiteenlopende gebieden van ons natuurwetenschappelijk denken en kennen liggen. Men kan zich in de eerste plaats afvragen welke organismen licht geven en hoe de organen gebouwd zijn, waarin het licht tot stand komt. Dit is het terrein van den zoöloog-anatoom. In de tweede plaats is er de vraag naar het chemisme der bioluminescentie, welke vraag, sinds men weet, dat een enzymatisch proces aan deze lichtemissie ten grondslag ligt, thuis hoort op het terrein van den biochemicus. Voorts kan men zich rekenschap geven van den samenhang tusschen de luminescente reactie en de andere gelijktijdig in de cel verloopende chemische reacties, welk probleem den fysioloog-biochemicus zal interesseeren. Tenslotte kan men trachten door te dringen in het probleem der luminescentie zelve en dus de voorwaarden vaststellen, waaronder een bepaalde chemische reactie met lichtemissie zal verlopen.

Allereerst geeft spr. een opsomming van de vele lichtende organismen, die wij kennen. Sommige scheiden een lichtend slijm uit, andere hebben, soms zeer gecompliceerd gebouwde, organen, waarin de lichtemissie is geconcentreerd. Bij deze laatste groep is het licht in enkele gevallen te danken aan een symbiose met lichtbacterien, die zich in deze organen ontwikkelen.

Over het chemisme der bioluminescentie zijn het eerst door Boyle in 1667 proeven gedaan. Deze nam waar, dat voor de lichtemissie lucht, dus zuurstof, noodig was. De Réaumur ont-

¹⁾ Berichten voor deze rubriek zijn steeds welkom.

dekte, dat het slijm, dat door den boormossel werd uitgescheiden, alleen in vochtigen toestand licht uitzond. Eerst 150 jaar later heeft Dubois aan extracten van vuurvliegjes aangetoond, dat het lichten een enzymatisch proces is, waarbij een thermostabiele stof, luciferine, onder medewerking van een enzyme, luciferase, door de zuurstof uit de lucht wordt geoxydeerd. Ook uit verschillende andere dieren konden lichtemitterende extracten worden bereid, waarin de aanwezigheid van dergelijke stoffen kon worden aangetoond. In vele gevallen echter faalden deze pogingen, b.v. bij de lichtbacteriën, waarvan het lichten nog nimmer los van de levende cel werd waargenomen. Van de eigenschappen van het luciferine en luciferase is een uitgebreide studie verricht door Harvey, die o.a. aantoonde, dat het geoxydeerde luciferine weer gereduceerd kon worden.

Wat betreft de rol, die het proces der bioluminescentie in de lichtgevendende cel speelt, is het, op grond van de noodzakelijkheid der zuurstof voor de lichtemissie, aannemelijk een samenhang met de ademhalingsprocessen te veronderstellen. Bij het proces der celademhaling wordt de waterstof, welke door het hydrogenatiesysteem aan het substraat wordt onttrokken, via verschillende tusschensystemen overgedragen op het fermenthaemine van Warburg, waar de reactie met de zuurstof plaats vindt. In de lichtgevendende cel zou het luciferine dan de rol van een waterstofoverdrager in het ademhalingsproces spelen. Het luciferine-luciferase-systeem moet echter een tweede tusschenweg in de ademhaling zijn, naast de hoofdketen der ademhaling, waarvan de zuurstofverzorging plaats heeft door het fermenthaemine van Warburg. Het feit, dat de hoofdketen der ademhaling en de lichtemissie een verschil in gevoeligheid voor specifieke ademhalingsvergiften zooals blauwzuur vertoonen, steunt deze opvatting zeer.

In het laatste deel van zijn lezing ging spr. meer in het bijzonder in op de chemisch-fysische grondslagen van de bioluminescentie, aan de hand van de door Drew en Weiss ontwikkelde theorieën en hij voerde de bezwaren aan, welke tegen deze beide opvattingen kunnen worden geopperd.

Lezingen van Prof. F. Joliot (Parijs). Op uitnodiging van de Organisatie van natuurphilosophische en technologische faculteiten in Nederland heeft Prof. Joliot op 21 Maart te Utrecht en op 22 Maart te Groningen gesproken over „Progrès recents en physique nucléaire” en op 23 Maart te Delft over „Technique et applications de la transmutation des éléments”. Prof. Coster (Groningen) schrijft over hem het volgende:

„F. Joliot is als professor aan het Collège de France verbonden en directeur van het nieuw gestichte Laboratoire de Chimie Nucléaire te Parijs. Zijn grootste bekendheid heeft hij verworven door de onderzoeken, die hij te zamen met zijn vrouw Irène Curie, de dochter van mevr. M. Curie, in het laboratorium van deze laatste heeft verricht. De belangrijkste dezer onderzoeken zijn ten eerste die, welke betrekking hebben op de ontdekking van het neutron.

Bothe en Becker hadden aangetoond, dat bij bestraling van het element beryllium met alpha-stralen een zeer doordringende straling ontstond: zij geloofden, dat dit een uiterst „harde” gamma-straling moest zijn. Het echtpaar Joliot-Curie nu liet zien, dat deze straling nieuwe onverwachte eigenschappen bezat. Ten eerste bleek zij door stoffen, die veel waterstof bevatten (paraffine), sterker geabsorbeerd te worden, dan door zware elementen (als lood), ten tweede werd de ioniserende werking dezer stralen sterk verhoogd, indien de ionisatiekamer met paraffine werd bekleed. Deze eigenschappen der nieuwe straling werd door Chadwick in hetzelfde jaar (1932) verklaard door aan te nemen, dat zij bestond uit ongeladen deeltjes (neutronen), die ongeveer dezelfde massa hebben als de (positief geladen) waterstofkern. Doordat zij ongeladen zijn, bewegen zij zich veel gemakkelijker door de materie dan geladen deeltjes; doordat zij zoo zwaar zijn als waterstofkernen, worden zij juist door waterstof het sterkst geremd. Zij geven bij botsing met een waterstofkern aan deze een groote snelheid en de snel bewegende positief geladen waterstofkern ioniseert de lucht. Deze ontdekking, waartoe het echtpaar Joliot-Curie den stoot gegeven had, werd in belangrijkheid zoo mogelijk nog overtroffen door de ontdekking van de kunstmatige radioactiviteit door dezelfde onderzoekers. In 1933 stelden zij vast, dat een aantal lichte elementen (o.a. borium, magnesium, aluminium) bij bombardement met voldoende snelle alpha-deeltjes zelf radio-actief wordt. Dit onderzoek werd later in verscheidene laboratoria in alle deelen van de wereld voortgezet en uitgebreid, zoodat nu bijna alle elementen radio-actief gemaakt kunnen worden. Dit heeft ons een veel dieper inzicht gegeven in de structuur van de kern en van het nog dagelijks

voortgaand onderzoek kunnen nog belangrijke resultaten verwacht worden. In het jaar 1935 ontving het echtpaar Joliot den Nobelprijs voor scheikunde; in hetzelfde jaar kreeg Chadwick dien voor natuurkunde.”

Zevenentwintigste Nederlandsch Natuur- en Geneeskundig Congres. Dit congres zal van 11 tot 13 April a.s. te Nijmegen worden gehouden.

In de onderafdeeling voor scheikunde spreken op 13 April: Prof. Dr. H. J. C. Fendeloo (Wageningen) over „Polarografisch onderzoek over de adsorptie van kationen door kolloïden”; drs. J. A. W. van Laar (Utrecht) over „De beteekenis van polarografische onderzoekingsmethoden voor de kolloidchemie”; drs. A. J. van Pelt (Naarden), mede namens Prof. Dr. J. P. Wibaut (Amsterdam), over „De toepassing van hoogere temperaturen bij praeparatief organisch-chemisch werk”; Prof. Dr. A. H. W. Aten (Amsterdam) over „Objectieve colorimetrie”; Dr. Ir. P. M. Heertjes (Delft) over „Dichtheidsbepalingen als hulpmiddel bij het vezelonderzoek”; Dr. J. M. Stevels (Eindhoven) over „Nieuwere onderzoekingen met behulp van diffusievlammen”; drs. A. H. W. Aten Jr. (Eindhoven) over „Kunstmatige radioactieve stoffen als indicator”; drs. S. A. Troelstra (Utrecht) over „Moderne electro-dialyse”; Dr. H. Gerding (Amsterdam) over „De toepassing van metingen van het Raman-effect en van ultrarode absorptie op eenige chemische problemen”.

Verder spreken nog: in de onderafdeeling voor diergeneeskunde Dr. L. Seekles (Utrecht) over „Eenige merkwaardige veranderingen in de chemische samenstelling van het bloed bij mond- en klauwzeer van het rund”, in de afdeeling voor biologische wetenschappen Prof. Dr. O. de Vries (Groningen) over „De magnesiumverzorging der cultuurplanten en Prof. Dr. B. Sjollema (Utrecht) over „De magnesiumbehoefte van het dierlijk lichaam”, in de afdeeling voor wis- en natuurkundige wetenschappen Dr. J. H. de Boer (Eindhoven) over „Absorptie- en emissiebanden bij organische fluoresceerende stoffen”.

Een twintigtal firma's heeft een tentoonstelling van instrumenten en praeparaten ingericht.

Wegens de gebeurtenissen in Tsjecho-Slowakije heeft Prof. Dubský (Brno) zijn voorgenomen bezoek aan ons land uitgesteld.

40ste Kon. Nederl. Jaarbeurs. Een onzer medewerkers schrijft: Als altijd is ook ditmaal de Philips-stand belangrijk en aantrekkelijk door de vele nieuwe vindingen.

Voor de chemische industrie is van belang de kleine laschtransformator, daar voor het groote vaatwerk der chemische industrie voorheen de geklonken naden onaangenaam waren. Het electrisch lasschen is thans zoo algemeen geworden, dat elke verbetering of uitbreiding op dit gebied met vreugde begroet wordt.

Ook de magnetische filter kan in menig bedrijf nuttig zijn ter verwijdering van fijne ijzerdeeltjes.

Van zuiver chemisch belang is een meetapparaat voor het geleidingsvermogen van oplossingen als bedrijfscontrole; de „Philoscop” (een Ohmmeter) kan natuurlijk ook voor tal van andere doeleinden gebruikt worden — als aanwijzer voor juiste instelling dient een klein kathodestraalbuisje. De afmetingen van dit bijzonder nuttige instrument zijn $13 \times 13 \times 17$ cm en het gewicht is 2.9 kg, zoodat het gemakkelijk draagbaar is.

Uit den aard der zaak is op de Jaarbeurs voor de chemie niet zooveel aanleiding om ten toon te stellen als voor andere takken van nijverheid. Wij vermelden echter den stand van de Nederl. Chamotte-Fabrieken te Geldermalsen, waar onze aandacht gevestigd werd op drooggeperste vuurvaste steen. Het droogpersen brengt als groot voordeel de scherpe hoeken en gladde vlakken, zoodat bij het metselen een minimale hoeveelheid specie gebruikt wordt, een detail, dat voor de bestendigheid inderdaad van groote beteekenis is.

De Chamotte-Fabrieken brengen, behalve producten van het oude beproefde materiaal; chamotte, thans ook steenen en vormstukken van ander vuurvast materiaal met hooger smeltpunt — we noemen de silica-steenen, siliciumcarbide-steenen, korund-steenen, magnesiet-steenen, ook zirconium-steenen.

Bij de Enci-Cemij zagen wij een zuiver witte cement toegepast als deklaag; als onverwachte bijzonderheid vermelden wij, dat deze witte cement aangemaakt wordt met karnemelk of ondermelk, voorwaar een voor een stukadoor ongewoon mengsel.

In de vergadering van 16 Maart 1939 van het Natuurkundig Gezelschap te Leiden heeft Prof. Dr. A. E. van Arkel gesproken over „Water”.

* * *

In de vergadering van 24 Maart 1939 der 1e afdeling van het Genootschap ter bevordering van Natuur-, Genees- en Heelkunde te Amsterdam heeft Dr. A. Brouwers gesproken over: „De productie van neutronen en radio-actieve elementen.”

* * *

Op 31 Maart a.s. wordt te Berlijn (W 35), Hofmann-Haus, Sigismundstrasse 4, een gemeenschappelijke vergadering gehouden van de Dechema (Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen E.V.) en de Fachgruppe Apparatebau der Wirtschaftsgesellschaft Maschinenbau.

Nadere inlichtingen over de te behandelen onderwerpen geeft de Dechema, Berlin W 35, Potsdamerstrasse 111.

TER BESPREKING ONTVANGEN BOEKEN.

(aanvragen te richten tot de redactie).

Annual reports of the Society of Chemical Industry on the progress of applied chemistry, 1938, vol. XXIII. Society of Chemical Industry, London, N.W. 1, 1939, 14 × 21 cm, 861 pp., voor leden 7 s 6 d., niet-leden 12 s. 6 d.

Fr. Brückner und W. Dörfeldt, Fortschritte in der Zuckerindustrie (Rübe und Rohr). Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig, 1939, 15 × 22 cm, 33 Abb., 156 pp., Ausland: RM. 8.25, geb. RM. 9.—.

G. Herzberg, Molekülspektren und Molekülstruktur. I. Zweiatomige Moleküle. Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig, 1939, 15 × 23 cm, 408 pp., 169 Abb., Ausland: RM. 21.—, geb. RM. 22.50.

W. van Dam en G. Hovinga, Over den invloed van de behandeling van den room vóór het karnen op de stevigheid van de boter. Verslagen van landbouwkundige onderzoekingen, No. 44 (16) C. Algemeene Landsdrukkerij, den Haag, 1938, 17 × 24 cm, 15 pp., f 0.30.

Hermann Staudinger, Anleitung zur organischen qualitativen Analyse, Dritte Auflage, Julius Springer, Berlin, 1939, 14 × 21 cm, 157 pp., RM. 6.90.

D. Hoger, Fundamentals of the petroleum industry. McGraw-Hill Publ. Co. Ltd., London, 1939, 445 pp., 14 × 21 cm, 21 sh.

E. Sutermeister und F. L. Browne, Casein and its industrial applications. Reinhold Publ. Co., New-York, 1939, 433 pp., 16 × 24 cm, \$ 6.50.

CORRESPONDENTIE ENZ.

Het N.I.D.E.R. meldt ons, dat het tijdschrift „The American Dyestuff Reporter” aanwezig is in de bibliotheek der Hoogere Textielschool, Enschede, de Ruyterplein 3.

Ir. Slingervoet Ramondt deelt ons mede, dat het ook aanwezig is in de bibliotheek der Technische Hoogeschool te Delft.

* * *

Men vraagt wat er bestaat op het gebied van wandversiering van een scheikunde-lokaal (behalve portretten): kristalroosters, atoombouwschema's, isotopenkaarten, afbeeldingen betrekking hebben op het periodiek systeem, enz.

* * *

Men zoekt een modern boek over de inrichting van een analytisch laboratorium (toestellen, titreertafels, enz.).

* * *

Personalia. Hoewel deze rubriek met zorg bewerkt wordt, ontsnapt van tijd tot tijd een examen of een promotie aan de aandacht der Redactie. Daarom verdient het aanbeveling deze rubriek te controleren en aanvullingen of verbeteringen *spoedig* in te zenden. Toezending van een exemplaar der dissertatie of van het titelblad voorkomt de niet-vermelding der promotie.

Ook de inzending van berichten over congressen, vergaderingen, benoemingen enz. zal zeer op prijs worden gesteld.

* * *

Inzendingen uit Nederl.-Indië, waarvan de correctie aan de Redactie wordt overgelaten, worden *spoedig* geplaatst. De datum van afzending dient zooveel mogelijk als maatstaf voor de volgorde van opneming.

VRAAG EN AANBOD *).

Correspondentie wordt over deze rubriek niet gevoerd: de Redactie zendt alleen brieven door, waarvoor men porto insluit.

Ter overneming gevraagd:

Een microscoop.
Een kolloid-molentje.
Een kleine laboratoriuminventaris.

Ter overneming aangeboden:

Een teerviscosimeter volgens Engler.
Een lab. autoclaaf, klein model, $\pm$ 10 at.
J. König, Chemie d. menschlichen Nahrungs- u. Genussmittel, 4de dr.
Post, Chem.-techn. Analyse, 3de dr.
D. Holde, Untersuch. d. Kohlenwasserstoffe; Öle u. Fette, 5de dr., 1918.
Neubauer u. Huppert, Analyse d. Harns, 2 dln., 1910.
Beythien, Hartwich u. Klimmer, Handb. d. Nahrungsmitteluntersuch., 1920.
H. Meyer, Analyse u. Konstitutionsermittlung org. Verbindungen, 1916.
Heftner, Technologie der Fette u. Öle, 1919—'21.
Gildemeister u. Hoffman, Die aetherische Öle, 3 dln., 1916.
Laboratorium-meubelen, -apparaten, chemicaliën.
Z. Elektrochem., 1894 t/m 1914; 1919 t/m 1923; 1929 t/m 1935.
Physica, 1921 t/m 1933.
Z. Physik Bd. 4 t/m 18.
Science (Amer.), 1919 t/m 1933.
Marx, Handb. d. Radiologie, 5 dln.
Stähle, Handb. d. anorg. Arbeitsmethoden, 5 dln.
Chwolson, Lehrb. d. Physik, 1908—1922, 7 dln.
Luger's Lexikon d. ges. Techn., 1914, 9 dln.
Brockhaus, Konv. Lexikon, 1910, 17 dln.
J. Am. Chem. Soc., 1931, 1932, 1933.
Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 1929/1938.
Ind. Eng. Chem. News Ed., 1926/1938.
Die chem. Fabrik, 1928/1938.
Die Mühle, 1928/1938.
Nederland. Tijdschr. Hyg. Microbiol. Serol., Bd. 1/8.
Antonie v. Leeuwenhoek, Bd. 1/4.
Natuurk. Voordr. Mij. Diligentia, 1928/1938.
Lorentz, Leerb. d. Differentiaal- en Integraalrekening, 1882.
Grotendorst, Differentiaal- en Integraalrekening, 1916.
Verdam, Werktuigkunst, 1829/1833, 4 banden met atlas.
Bosscha, Leerb. d. Natuurkunde, 5 bnd.
Müller-Pouillet's Lehrb. d. Physik u. Meteorologie, 4 Bd., 10de dr.
Borgesius, De Relativiteitsleer, 1923.
Einstein, Über die spezielle u. die allgem. Relativitätslehre, 1921.
Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Physik, 1914.
Vogt, Grundriss d. Geologie, 1861.
Sackur, Lehrb. d. Thermochem. u. Thermodynamik, 1912.
Kuenen, Die Eigenschaften der Gase, 1919.
Planck, Thermodynamik, 1917.
Eversheim, Angew. Elektrizitätslehre, 1916.
Findlay, Der osmotische Druck, 1914.
Bobilioff, Anatomie en Physiologie v. Hevea Brasiliensis, 1930.
Ditmar, Die Synthese d. Kautschuks, 1912.
Djakonow u. Lermantoff, Die Bearbeitung d. Glases auf dem Blasetische, 1911.
Achema-Jahrbücher, 1925/'30, 1935/'36.
J. v. Wiesner, Die Rohstoffe des Pflanzenreichs, 4. Aufl. (P. Kraus & W. v. Brehmer), 2 Bde, 2253 pp. (1927—28).
H. S. Taylor, Industrial hydrogen, 1921, 210 pp.
F. Muhlert & K. Drews, Technische Gase (Herstellung, Verwendung), 1928, 416 pp.
G. le Bas, The molecular volumes of liquid chem. compounds, 1915, 275 pp.
H. le Chatelier, La silice et les silicates, 1914, 574 pp.
W. Ramsay u. G. Rudorf, Die Edalgase, 1918, 416 pp.
C. D. Harries, Untersuch. ü. Ozon u. seine Einwirkung auf org. Verb., 1916, 720 pp.
E. W. Washburn, Principles of physical chemistry, 1915, 445 pp.
G. Urbain & A. Sénéchal, Chimie des complexes, 1913, 477 pp.
A. Werner, Neuere Anschauungen a. d. Gebiete d. anorg. Chemie, 1913, 419 pp.
A. Werner, Neuere Anschauungen, 1920 (4. Aufl. v. P. Karrer), 432 pp.
J. J. Berzelius, Leerb. der scheikunde, 6 dln., 1834/1841.
L. J. Thenard, Traité de chimie, 4 dln., 1821.
L. J. Thenard, Traité de chimie, 1829.
J. B. Trommsdorff, Leerb. der scheikunde, 3 dln., 1827/1832.

*) Wie uitvoerigere mededeeling wenscht, plaatse een advertentie.

Handelingen 6e Int. Congres v. toegep. chemie, Rome 1906, 7 dln.
 Handelingen 7e Int. Congres v. toegep. chemie, Londen 1909, 18 dln.
 Handelingen 8e Int. Congres v. toegep. chemie, 1912, 29 dln.
 Handelingen Ned. Natuurk. en Geneesk. Congres, 1897—1937.
 Handelingen 1er Congrès Int. du Froid, 1908, 3 dln.
 Verhandelingen Bataafsch Genootschap, 13 div. deelen.
 Voordrachten Bat. Genootschap, bundel I en II (1914—1925).
 Gedenkboek Bat. Genootschap, 1769—1919.
 Natuurk. Voordrachten Mij. Diligentia, 1911—1929.
 Chem. Weekblad 1928, 1929, 1930, in afl.
 J. H. van 't Hoff, Ansichten über die org. Chemie, 1878/1881, 3 dln.
 A. v. d. Toorn, Handl. tot het vinden der ware sterkte van het acidum aceticum, 1824.
 M. Drapiez, Dictionnaire de chimie, 1825.
 J. Liebig, Traité de chimie organique, 1843.
 G. J. Mulder, Physiologische scheikunde, 1843.
 A. Payen, Précis de chimie industrielle, 1849, 2 dln.
 Fresenius, Quant. chem. Analyse, 2 dln., 6e druk.
 A. P. N. Franchimont, De koolstof.
 J. P. C. van Tricht, Woordenb. der scheikunde, 1856/1870, 12 dln.
 The official Journal, Patents, London, 1 Sept. 1897—31 Dec. 1898 en 1 Jan. 1931—31 Dec. 1938 (in afl.).
 Tageszeitung für Brauerei, 1932—1938 (geb.).
 Chimie et Industrie, 1926—1937, geb., en 1938 in afl.
 Octrooi en Merk, 1929—1938 (geb.).
 Petit Journal du Brasseur, 1936—1938 (geb.).
 De Ingenieur, 1936—1938 (geb.).
 Ned. Tijdschr. v. Hygiëne, deel 1—8 (geb.).
 Antonie van Leeuwenhoek, deel 1—4 (geb.).
 Chem. Weekblad 1921—1938 (geb.).

De opgaaft van het aangeboden en gevraagde wordt tweemaal geplaatst. Wenscht men daarna nog plaatsing, dan is daarvoor een nieuwe opgaaft noodig. Men wordt dringend verzocht, dadelijk kennis te geven, indien plaatsing niet meer noodig is.

RECTIFICATIE.

In het „Chemisch Weekblad” van 4 Maart j.l. werd bij de bespreking van de „Tabulae Biologicae”, Vol. XV als schrijver van de bijdrage „Sexualhormone” 1, 2, abusievelijk vermeld R. Oppenheimer. Men gelieve hiervoor te lezen R. Oppenauer (medewerker aan het Pharmaco-Therapeutisch laboratorium der Universiteit van Amsterdam, direct. Prof. Dr. E. Laqueur).

J. SELMAN.

Economische Berichten.

Nadere inlichtingen verstrekt het Bureau der Vereeniging van de Nederlandsche Chemische Industrie, Laan Copes van Cattenburch 16, Den Haag¹⁾.

Cuba.

Geneesmiddelen. Naar verluidt worden geneesmiddelen in den vorm van pillen of tabletten, voor zoover het pharmaceutische specialiteiten zijn, niet meer ondergebracht onder tariefpost 99, maar onder post 110a. Dit beteekent een verlaging van het invoerrecht van 0.40 op 0.20 Peso per kg. Pillen en tabletten, welke als specialiteiten worden aangerekend, moeten ingeschreven zijn en in een verpakking, geschikt voor den detailverkoop, in den handel worden gebracht. Voorts moeten de etiketten voorzien zijn van het gedeponeerde handelsmerk en den naam van den fabrikant. Geneesmiddelen in den vorm van pillen en tabletten, welke niet aan deze voorwaarden voldoen, worden niet als specialiteiten beschouwd en ressorteeren dientengevolge onder tariefpost 99 (invoerrecht 0.40 Peso per kg).

Fransch West-Afrika.

Veranderingen in het invoerregiem. Ingevolge een decreet van het Ministerie van Landbouw, gepubliceerd in het „Journal Officiel” van 9 Maart j.l., zijn voor onderstaande buitenlandse niet uit Frankrijk afkomstige chemische producten de navolgende rechten vastgesteld. Tusschen haakjes zijn vermeld de minimumrechten in frcs. per 100 kg bruto.

Lanoline (post 37) 7% ad val. (155); oliezuur voor het wasschen en invetten van wol (post 216) 7% ad val. (74);

andere oliezuren (post 217) 7% ad val. (74); met olie aangefengende verven, uitgezonderd die met-roet en „carbon black” (post 228), 7% ad val. (55) en zeepen, andere dan toiletzeepen (post 232) 7% ad val. (118). Dit beteekent voor de posten 37, 216 en 217 een handhaving van het invoerrecht en alleen een verandering van de minimumrechten, die tot nu toe voor genoemde posten respectievelijk bedroegen 441, 32, 59 frcs. per 100 kg bruto. De invoerrechten op artikelen ressorterende onder de posten 228 en 232 bedroegen aanvankelijk 8% ad val. en de minimumrechten respectievelijk 50 en 97 frcs. per 100 kg bruto.

Griekenland.

Kunstmeststoffen. Ingevolge een onlangs uitgevaardigde verordening mogen kunstmeststoffen, welke uit ingevoerde grondstoffen vervaardigd zijn of uit ingevoerde mesten door menging zijn samengesteld, niet naar clearinglanden worden uitgevoerd. Deze bepalingen gelden niet voor de firma's: N.V. voor chemische producten en kunstmeststoffen in Piræus en de N.V. Chemische Industrie in Athene.

Mauritius.

Veranderingen in het invoerregiem. Onlangs zijn de navolgende veranderingen in de tariefwet aangebracht: Pek en koolteer uit post 5 van 2 op 1 Rs. per 100 kg, vloeibare lakken, alle soorten (post 85) van 10 op 9 Rs. per hl. De Britsche preferentieele rechten zijn voor genoemde posten gelijk gebleven en zijn respectievelijk nihil en 7.50 Rs. per 100 kg.

Nicaragua.

Extra-rechten. Ingevolge een op 14 December j.l. gepubliceerd decreet, zijn nieuwe extra rechten ingesteld. Zoo wordt op verven, lakken, kunstmeststoffen, teer, creoline en desinfectiemiddelen een extra recht geheven van 0.40 Cordobas per 100 kg of gedeelte ervan. Voor alle andere producten bedraagt dit recht 1.20 Cordobas per 100 kg of gedeelte ervan.

Nieuw Zeeland.

Veranderingen in het invoerregiem. Ingevolge Ministerieel Besluit zijn o.a. de navolgende veranderingen in het invoerregiem aangebracht:

Stearine, mits bestemd voor de rubberindustrie als vulcanisatieversneller (Post 34) 1 d. per lb. (Britsch preferentieel recht 0.75 d. per lb.).

(N.B. Het invoerrecht op stearine, voor andere dan genoemde doeleinden bestemd, is ongewijzigd gebleven op 45 (Britsch preferentieel recht 25% ad val.)

Aardappel- en tapioca-stijfsel, in lossen vorm (d.i. in zakken of verpakking van 100 lbs. en meer), mits bestemd voor de vervaardiging van koudwaterpasta's en dergelijke kleefmiddelen (post 448) vrij van rechten.

Noorwegen.

Natriumhydroxyde. Het Ministerie van Financiën heeft besloten, dat natriumhydroxyde voor de bepaling van de omzetbelasting gerekend wordt als hulpstof en niet als grondstof of halffabriek bij de vervaardiging van papier. Dientengevolge wordt op het product, bestemd voor de papierindustrie, een omzetbelasting van 1% geheven.

Zuid-Slavië.

Zwavel. Ingevolge een beslissing van het Ministerie van Financiën, gepubliceerd in het Staatsblad van 3 Maart j.l., kan gezuiverde zwavel en zwavelbloem (post 197, 2) voor den tijd van 6 maanden met ingang van 4 Maart j.l. vrij van rechten worden ingevoerd.

Zweden.

Invoerrekening voor glucose. In de periode tusschen 6 Februari 1939 t/m 31 Maart 1939 is de invoer van druivensuiker en glucose alsmede van glucosestroop (uit tariefpost 122) zonder vergunning van het „Kgl. Kommerskollegium” verboden.

De prijsstijging van aardappelen en daarmede eveneens van aardappelmeel heeft het concurrend vermogen van de buitenlandse glucose-industrie verminderd en een vergrooten invoer ten gevolge gehad, zoodat de afzet van aardappelen voor de vervaardiging van glucose in gevaar kwam. Na afloop van de invoerrekening is erop te rekenen, dat de invoerrechten voor deze artikelen verhoogd zullen worden, terwijl tevens de glucose-industrie haar tegenwoordige prijzen dan niet zonder vergunning van de commissie voor aardappelmeel mag verhoogen.

¹⁾ De met * gemerkte berichten zijn ontleend aan gegevens, verstrekt door den Economischen Voorlichtingsdienst van het Departement van Economische Zaken.