

CHEMISCH WEEKBLAD.

Orgaan van de Nederlandsche Chemische Vereeniging.

ONDER REDACTIE VAN

Dr. L. TH. REICHER (Amsterdam) en Dr. W. P. JORISSEN (Helder).

Uitgever: D. B. CENTEN, Amsterdam.

Agent voor Ned. Indië: H. VAN INGEN, Soerabaia.

*Het auteursrecht van den inhoud van dit Blad wordt verzekerd volgens
de Wet van 28 Juni 1881, Staatsblad No. 124.*

N^o. 29. Amsterdam, 16 April 1904. 1^e Jaargang.

INHOUD: Prof. J. F. EIJKMAN, Over een synthese van aromatische vetzuren met behulp van laktonen. — Dr. H. L. VISSER, Vetbepaling in kaas en voeder-middelen. — Dr. B. SJOLLEMA, Vetbepaling in kaas. — Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Boekaankondiging. — Ingekomen verhandelingen.

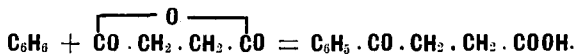
Over een synthese van aromatische vetzuren met behulp van laktonen

DOOR

J. F. EIJKMAN.

In verband met het in No. 26 van dit weekblad (blz. 349) medegedeeld onderzoek, waarbij de wenschelijkheid gebleken was den optischen invloed na te gaan van in de zijketen van aromatische vetzuren *aan verschillende C-atomen* gesubstitueerde alkylen, beproefde ik of ter verkrijging van γ . alkylphenylboterzuren deze zouden kunnen ontstaan door kondenseering van *laktonen* met benzol en -derivaten, bijv. uit γ . valerolakton $\text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CO}$ het γ . methylphenylboterzuur $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$.

Het hiervoor het meest aangewezen condensatiemiddel was ongetwijfeld het AlCl_3 , dat door FRIEDEL en CRAFTS ¹⁾ met zooveel succes voor de bereiding van koolwaterstoffen en ketonen uit alkyl- en zuurchloriden was aangewend. Ook gelukte hiermede de condensatie met anhydriden van tweebasische zuren, zooals CO_2 en SO_2 en wat de organische betreft met *phtaalzuur anhydride* ²⁾ (FRIEDEL en CRAFTS) en *barnsteenzuuranhydride* ³⁾ (BURCKER):

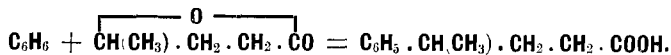


1) Compt. rend. **84, 85, 86, 88, 91.**

2) Bull. S. chim. **1881.** 503.

3) Ann. d. chim. & d. phys. (5). **26,** 485.

Met deze laatste reaktie zou dan de beoogde synthese de meeste analogie bezitten, ofschoon daar het aangrijpingspunt een carbo-nylgroep is, terwijl in het geval der laktonen dit daarentegen de CH groep zoude moeten zijn :



Men zou zich kunnen voorstellen, dat het bij de inwerking van AlCl_3 optredende HCl den laktonring opent en het daardoor gevormde γ -chlorboterzuur dan met benzol onder afsplitsing van HCl gekondenseerd wordt. Evenwel zijn, zoover mij bekend, uit zoodanige gechlorde vetzuren volgens de FRIEDEL—CRAFT'sche methode geen gekondenseerde phenylvetzuren te bereiden.

Hoe dit zij, na eenige minder goed geslaagde voorproeven bleek ten slotte de gewenschte synthese met bevredigende kwantitatieve opbrengst plaats te vinden. Voorloopig heb ik haar slechts met een paar laktonen, een aliphatisch, het γ -valerolakton en een aromatisch, het *phenylbutyrolakton* uitgevoerd, doch hoop ik dit onderzoek voort te zetten en over andere laktonen uit te breiden.

γ . Methylphenylboterzuur $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$.

30 g. γ -methylbutyrolakton, uit laevulinezuur (techn.) door reductie met natriumamalgaam bereid, worden met 60 g. benzol gemengd en 50 g. AlCl_3 toegevoegd. Allengs treedt sterke warmte- en HCl ontwikkeling op, en als deze is gematigd, wordt nog eenigen tijd op waterbad met terugvloeiakoeler verwarmd. Er is dan eene dikstrooperige vloeistof ontstaan, die in water gegoten eene overvloedige afscheiding geeft van eene witte, eigenaardig kaasachtige, murwe massa, die, na met zoutzuurhoudend water te zijn afgewassen, bleek te bestaan uit het normale aluminiumzout van het γ -Methylphenylboterzuur.

1.0654 g. der bij 100° gedroogde stof leverden nl. na verassing in Pt. schaal 0.1041 g. $\text{Al}_2\text{O}_3 = 9.8\%$ terwijl ber. op



Ter verkrijging van het vrije zuur werd de massa met HCl en ether onder omschudden behandeld tot alles in oplossing was overgegaan, de etherische oplossing met water gewassen en de ether afgedestilleerd. Het terugblijvende zuur kookte bijna geheel konstant bij 147°_2 , 170°_{10} , 187°_{25} , 210°_{85} . Spec. gew. 1.0554

bij 15°; kleurlooze vloeistof, die bij afkoeling dik strooperig wordt en daardoor niet kristalliseert. Door uitvriezen der etherische oplossing onder sterke afkoeling kon het gekristalliseerd verkregen worden en smolt bij ca 13°.

Het kalkzout is in water moeilijk oplosbaar, daarentegen oplosbaar in alcohol en ether; uit het ammoniakzout wordt het door CaCl_2 amorph neergeslagen.

0.1754. g. vereischten 9.9 CC $\frac{N}{10}$ NaOH dus Aeq. gew. = 177, ber. $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2 = 178$.

		ber. $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2$.	
0.2443 g. = 0.6639 g. CO_2	74.11	74.16	% C.
en 0.1725 " H_2O	7.85	7.86	% H.

γ . Methyltolylboterzuur $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$.

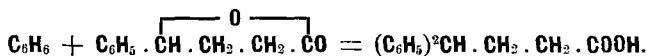
Het werd op geheel dezelfde wijze uit toluol verkregen. Kleurlooze strooperige vloeistof, die ik nog niet kristallijn kon verkrijgen. Kpt. 154°₂, 176°₁₀. Spec. gew. 1.0398 bij 15°.

0.1954 g. vereischten 10.1 CC. $\frac{N}{10}$ NaOH dus aeq. gew. = 194. ber. $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2 = 192$.

		ber. $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$.	
0.2327 g. = 0.6399 g. CO_2	75.0	75.0	
en 0.1788 " H_2O	8.3	8.33	

γ . Diphenylboterzuur $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$.

Dit zuur werd op analoge wijze verkregen uit benzol en phenylbutyrolakton.



De bij de menging van het reaktieprodukt met water afgescheiden massa werd als voren in HCl en ether opgenomen en het zuur ter bevrijding van eventueel onveranderd gebleven lakton uit de etherische oplossing met natronloog tot zwak alkalische reaktie uitgeschud. Door zoutzuur uit deze oplossing vrijgesteld, werd het door uitvriezen der etherische oplossing en omkristallisatie uit alcohol geheel gezuiverd. Het zuur vormt kleurlooze kristallen, die bij 107° smelten.

0.2403 g. = 10.0 CC. $\frac{N}{10}$ NaOH. dus aeq. gew. = 240.3, ber. $C_{16}H_{16}O_2 = 240$.

			ber. $C_{16}H_{16}O_2$
0.2795 g. = 0.8202 g. CO_2	80.03	80.00 % C.	
en 0.1370 " H_2O	6.63	6.67 % H.	

Den Heer I. T. HENRARD breng ik gaarne mijn dank voor de verleende hulp bij de uitvoering der elementairanalyses.

Maart 1904.

Vet-bepaling in kaas en voedermiddelen

DOOR

Dr. H. L. VISSER.

1. In kaas.

Van verschillende zijden werd in de laatste jaren de meening geuit, dat de gebruikelijke vetbepaling door extractie van het te voren al dan niet in een lichtgasstroom gedroogde materiaal in sommige gevallen, met name bij eiwitrijke stoffen, onjuiste uitkomsten zou opleveren.

Zoo werd door DORMEYER aangegeven bij de vetbepaling in vleesch enz. het eiwit eerst door behandeling met pepsine in oplossing te brengen, welke methode later ook voor kaas en gluten werd aanbevolen.

Deze peptoniseering is echter steeds eene zeer langdurige bewerking, terwijl bij het daarop volgende uitschudden der gepeptoniseerde vloeistof met aether het verkregen vet steeds met een weinig vreemde stoffen verontreinigd bleef.

Intusschen gaf reeds een tiental jaren geleden S. BONDZYNSKI ¹⁾ eene methode ter bepaling van het vetgehalte van kaas, waarbij door koken met 20 % HCl in een gegradueerde buis het eiwit werd opgelost, waarna het vet met aether werd uitgeschud en in een aliquoot gedeelte der aether-vetoplossing werd bepaald.

Eenige jaren later werd door N. GERBER zijne bekende acid-butyrometrische vetbepaling ook voor kaas uitgewerkt en aanbevolen.

¹⁾ Zeitschrift FRESSENIUS, **33**, 186.

Ik was in de gelegenheid eene reeks analyses te verrichten volgens de drie genoemde methoden in kaas, bereid aan de proefzuivelboerderij alhier, waarbij mij ten dienste stonden de opgaven der gebruikte hoeveelheden melk met bekend vetgehalte, het vetgehalte der verkregen wei, het gewicht der verschelde en der marktrijpe kaas.

Uit deze gegevens kon dus, zonder noemenswaardige fout te maken, het vetgehalte der kaas worden berekend en was hiermede eene geschikte gelegenheid geboden om de verschillende methoden op hunne juistheid te controleeren.

De kaas was bereid op de gebruikelijke Noord-Hollandsche manier, nl. uit afgeroomde avond- en volle ochtendmelk.

Het vetgehalte der melk werd bepaald volgens GERBER, dat der wei volgens GERBER en door aether-extractie; waar deze cijfers voldoende overeen kwamen, werd het gemiddelde hiervan genomen, in een enkel geval van grooter afwijking werd de berekening volgens beide waarden gemaakt.

De vetbepaling in de kaas volgens de extractie-methode werd verricht door 5 gr. der in een vleeschmolen fijngemaakte kaas met zand te mengen en tot constant gewicht te drogen; de massa vervolgens in een SOXHLET-toestel met aether te extraheeren en na extractie gedurende minstens 6 uur nog eenmaal de massa fijn te wrijven en wederom met aether te extraheeren.

De methode van BONDZYNSKI werd, eenigszins gewijzigd, als volgt toegepast:

In een getarreerd kolfje werden van 3 tot 5 gr. kaas nauwkeurig afgewogen, 10 cc. zoutzuur van 20—25 % toegevoegd en $\pm$ 10 minuten zacht gekookt; na bekoeling werd eene nauwkeurig afgemeten hoeveelheid petrol. aether (kockpunt 50°—60°) toegevoegd, het kolfje met eene met water bevochtigde kurk gesloten, eenige malen omgeschud en ter volledige scheiding der vloeistoffen eenige uren ter zijde gesteld. Van de petrol. aether vet-oplossing werd nu een aliquoot deel afgepipetteerd, de petrol. aether afgedestilleerd en het kolfje daarna nog een half uur in een waterdroogstoof gedroogd. De gevonden en berekende waarden volgen hieronder:

Loopend nummer.	Vetgehalte volgens :					Opmerkingen.
	Aether-extractie methode.	Gewijzigde methode van BONDZYNSKI.	Methode van GERBER.	Berekend uit kaasopbrengst		
1408	{ 18.9 19.4	21.44	20.9 21.5	21.8	Van No. 1414 kon het vet-gehalte niet berekend worden, daar het vet-gehalte der gebruikte melk niet was bepaald.	
1409	{ 17.6 18. —	19.7	19.5	20.6		
1410	{ 15.2 15.3	18.3	18.5	18.4		
1411	{ 15.4 15.5	19.3	19 —	19.4	Bij No. 1415 vertoonden de vetbepalingen in de wei volgens GERBER en gew. analytisch een aanzienlijk verschil (0.16 % GERBER en 0.37 % gew. anal.), zoodat het vet-gehalte van de kaas naar beide waarden werd berekend.	
1412	16.8	19.2	20.—	19.6		
1413	{ 16.1 16.4	19.3	19.—	19.4		
1414	18.1	19.5	19.—	—		
1415	{ 13.9 15.—	17.—	17.5	20.2 17.6		

Uit deze cijfers blijkt in de eerste plaats de voldoende overeenstemming tusschen het berekend vetgehalte en de volgens GERBER en na behandeling met HCl verkregen waarden. GERBER's bevinding dat zijne methode iets te hooge uitkomsten geeft, waarom hij aanraadt van het gevonden vetgehalte 0.5 % af te trekken, vond ik niet bewaarheid. Tevens bleek, dat de aether-extractiemethode bij de gebruikte kaassoort doorlopend veel te lage cijfers geeft, met verschillen van in enkele gevallen ruim 3 %.

Niet bij alle kaassoorten is dit echter het geval. Onderstaande cijfers zijn afkomstig van een Amerikaansche „full cream” Cheddar-kaas.

Aether-extractie :	BONDZYNSKI.	GERBER.
36,5 %	36,80 %	36,8 %
37,0 %	36,88 %	36,9 %

De overeenstemming der drie verschillende methoden is dus hier eene zeer voldoende.

Een magere kaas, in den bekenden vorm der Goudsche kazen, gaf de volgende uitkomsten:

Aether-extractie:	BONDZYNSKI.	GERBER.
2,2 %	3,83 %	5,5 %
	4,16 %	

Om uit te maken of door de behandeling met zoutzuur het vet wellicht zou worden aangetast, werd eene grootere hoeveelheid kaas op boven beschreven wijze behandeld. Het zich afscheidende vet werd in een scheitrechter met warm water gewaschen en vervolgens door een droog filter gefiltreerd. In dit vet werden bepaald: refractometercijfer, Joodgetal volgens WIJS en vluchtige vetzuren, en deze bepalingen tevens verricht in het door extractie met aether verkregen vet:

	Refract. cijfer bij 25°.	Joodgetal.	Vluchtige vetzuren.
Vet gewonnen door extractie.	53.8	45.2	27.9
Vet gewonnen na beh. met HCl.	53.8	46.7	27.3

Van een ander monster kaas werd het vet, na behandeling met zoutzuur, met petrol. aether uitgeschud en refractometercijfer benevens Joodgetal vergeleken met de door aether-extractie verkregen waarden, ten einde na te gaan of door petrol. aether eenig niet-vet in oplossing werd gebracht:

	Refract. bij 25°.	Joodgetal.
Vet door extractie met aether. .	53.5	40.—
Vet na behandeling met HCl . .	52.8	42.2

Uit deze cijfers blijkt genoegzaam dat het vet door behandeling met zoutzuur niet wordt aangetast. Naast de methode van GERBER, vooral geschikt voor massa-onderzoekingen en daarbij goede uitkomsten gevend, kan de methode van BONDZYNSKI als weinig kostbare en nagenoeg geen apparaten vereischende methode ter bepaling van het vetgehalte in kaas worden aanbevolen.

2. In voedermiddelen.

Voor de vet-bepaling in voedermiddelen, na behandeling met zoutzuur, werd een eenigzins andere weg gevolgd. Ontstaat bij kaas na koken met HCl eene heldere oplossing, waarboven het vet komt te drijven, zoodat dit gemakkelijk met petrol. aether kan worden uitgeschud, bij de cellulose-bevattende voedermiddelen ontstaat bij deze werkwijze een pap, die voor daarop volgende behandeling met petrol. aether minder goed toegankelijk is. Alleen bij voedermiddelen als glutenmeel en vleeschmeel, die met zoutzuur nagenoeg geheel oplossen, kan de hierboven beschreven werkwijze gevolgd worden.

Voor andere voedermiddelen, zooals lijnkoek, werd gebruik gemaakt van de methode, door BERNTROP ¹⁾ voor brood aangegeven. Deze werd als volgt uitgevoerd: 5 à 10 gr. der stof werden met 100 cc. 10 % HCl in een bekersglas, dat met een horlogeglas bedekt was, gedurende $\pm \frac{1}{2}$ uur zacht gekookt en de vloeistof na bekoeling en verdunning met water door een zuigfilter gefiltreerd; de terugblijvende massa met water tot neutrale reactie uitgewasschen en zoo droog mogelijk afgezogen; filter met residu in een papierhuls gebracht en in een gasstroom gedroogd.

Op de gewone wijze werd vervolgens het vet geëxtraheerd.

De uitkomsten der op deze wijze verrichte bepalingen volgen hieronder, waarnaast ter vergelijking de volgens de gewone aether-extractiemethode verkregen waarden.

De Joodgetal-bepalingen werden verricht volgens WIJS, het refractie-cijfer bepaald bij Na-licht.

Loopend No. en soort.	Vet volgens aetherextractie	Joodgetal	Repallicijfer bij 15°.	Vet na behandeling met HCl.	Joodgetal.	Repallicijfer bij 15°.	Opmerkingen.
653. Maïs	4.57%	111.2	—	5.21%	108.4	—	1) Opgave van BENEDIKT ULZER.
658. Lijnkoek	8.2 „	122.1 190.1	91.2	8.96 „	189.1	92.8	
662. Idem	5.08 „	192.8 188.3	91.3	5.56 „	179.9	90.3	
661. Lijnmeel	9.2 „	—	—	9.8 „	—	—	
665. Idem	9.5 „	—	87.3	10.12 „	—	87.—	
666. Idem	8.9 „	—	86.3	9.41 „	—	86.3	

¹⁾ Scheikundig Jaarboekje 1903.

Loopend No. en soort	Vet volgens aetherextractie	Joodgetal.	Refractiecijfer bij 15°.	Vet na behandeling met HCl.	Joodgetal.	Refractiecijfer bij 15°.	Opmerkingen.
683. Idem (Cleveland's lijnmeel).	2.27%	—	—	3.20% 3.37 "	—	—	
659. Rijstmeel.	15.— "			15.52 "			
Vleeschmeel	11.2 "			9.7 " ²⁾			2) Behandeld als bij kaas omschreven. 3) Behandeld met 5 % HCl. 4) Volgens methode GERBER. *) Bij 40.5°.
	11.2 "			9.7 " ³⁾			
				10.4 " ⁴⁾			
281. Grondnoten- koek	8.2 "	88.2	48.9*)	8.1 "	86.6	47.5*)	
698. Glutenmeel	6.73 "	123.8 126.3	63.5*)	9.71 " 9.48 "	132.3	65.5*)	
756. Glutenvoer	2.5 "	—	—	4.82 "	—	—	
719. Raapkoek	11.06 "	103.1	60 *)	12.10 "	109.7	60.5*)	
655. Katoenzaad- meel	9.34 "	115.8	—	10.86 "	108.9	—	

Uit deze cijfers blijkt dat in bijna alle gevallen na behandeling met HCl een aanmerkelijk hooger vetgehalte werd verkregen. Vooral is dit het geval bij het eiwitrijke glutenmeel. Eene uitzondering maken vleeschmeel en grondnotenkoek. Bij het vleeschmeel is het vetgehalte volgens de aether-extractie 1,5 % hooger. Het bleek echter, dat uit het aldus verkregen vet met verdund zoutzuur bij gewone temperatuur een stof was te isoleeren, die na verdamping van het zoutzuur in kristalnaaldjes achterbleef. (Kreatine of kreatinine?)

Wat de grondnotenkoek betreft, wellicht laat zich de gelijke uitkomst der beide bepalingen verklaren uit het feit, dat het grondnotenvet bijna geheel uit vrije vetzuren bestaat.

Ten einde na te gaan of het hooger gehalte ook werkelijk van vet afkomstig was, werd eene grootere hoeveelheid lijnmeel ge-extraheerd, daarna met 5 % HCl gekookt en het residu na uitwasschen en drogen in gasstroom met petrol. aether geëxtraheerd. Van het dus verkregen vet werden Joodgetal, refractie-cijfers en verzeepingsgetal bepaald. Deze bedroegen:

Joodgetal	155,9
Refractie-cijfer	73,8 bij 15°
Verzeepingsgetal	175.

(hiervoor kon slechts ruim 100 mgr. gebezigd worden).

Evenzoo werd het monster glutenmeel No. 698 behandeld. Het gewonnen „meer”vet gaf een Joodgetal van 136,7.

Ik meen hieruit te kunnen afleiden, dat het hooger gehalte werkelijk van vet afkomstig is, hoewel dit „meer”vet van eenigzins andere samenstelling is dan het bij gewone aether-extractie te winnen vet. En verder meen ik uit de bovenstaande cijfers te mogen afleiden, dat door de behandeling met HCl het vet niet wordt aangetast.

In hoeverre deze uitkomsten van invloed zouden kunnen zijn op de waardebepaling van voedermiddelen laat zich nog niet beslissen. Hiervan zou eerst sprake kunnen zijn, wanneer was aangetoond, dat ook het gevonden meer-vet in het darmkanaal werd geresorbeerd. Proeven, in deze richting gedaan, hebben bij de groote moeilijkheid, uit gedroogde faecaliën een vet te extraheeren, dat vrij is van galkleurstoffen enz., nog geen resultaten opgeleverd.

In elk geval biedt de hierboven omschreven werkwijze door het gemis van bijzondere toestellen en eenvoudigheid van uitvoering voordeelen aan boven de door PFEIFFER en RIECKE ¹⁾ aangegeven vetbepaling in dierlijke weefsels, voedermiddelen enz.

Hierbij wordt de stof eerst met verdund zoutzuur gekookt en vervolgens in een continu werkend apparaat de vloeistof met aether geëxtraheerd. De aciditeit van het vet wordt in de aetherische oplossing bepaald. Ook bij de door mij beschreven werkwijze kan dit bepaald worden.

Een lijnkoek met 13,8 % vet, waarin 9,3 % zuur (berekend op oliezuur), gaf na behandeling met HCl 14,3 % vet, waarin 13,2 % zuur.

Aannemende dat het „meer”vet uit vrije vetzuren bestaat, komen deze uitkomsten genoegzaam overeen.

Eindelijk wilde ik er nog op wijzen, dat voor de vetbepaling in sommige melasse-mengvoeders alleen op de omschreven wijze bruikbare resultaten kunnen verkregen worden. Volgens de officieele methoden der Rijks-Landbouwproefstations moet voor de vetbepaling in melasse-mengsels de stof eerst met koud water worden uitgeloozd, waarop na drogen het vet met aether wordt geëxtraheerd.

1) PFEIFFER und RIECKE, Mitteil. der Landw. Institute. Breslau. 2^{ter} Bd. Heft 11. p 295.

Enkele melasse-mengvoeders, waarbij lijnmeel als melasse-drager werd gebezigd, gaven bij behandeling met water eene slijmerige massa, die aan elke poging tot filtratie weerstand bood. Behandeling met verdund zoutzuur gaf echter bruikbare resultaten.

Ten slotte een woord van dank aan Dr. v. D. ZANDE, directeur van dit proefstation, die mij de welwillende beschikking gaf over een gedeelte van het analyseren-materiaal.

Rijks-Landbouwproefstation.

Hoorn, 5 Maart 1904.

Vetbepaling in kaas

DOOR

Dr. B. SJOLLEMA.

Het is bekend dat vetbepaling in kaas, evenals in eenige andere stoffen, moeilijkheden oplevert. Past men de handelwijze toe, die gewoonlijk voor vetbepaling in voederstoffen wordt gevolgd, n.l. extraheeren met aether na drogen bij circa 100° C., dan wordt een te laag cijfer gevonden. Er blijft vet in de kaasterug, dat ook door zeer langdurig extraheeren niet geheel in oplossing gaat. Het kwam mij waarschijnlijk voor, dat dit verschijnsel een gevolg is van het insluiten van vet door eiwitachtige stoffen, die door verhitting coaguleeren en hoornachtig worden, en ten gevolge daarvan zich niet met aether laten doortrekken.

Is deze veronderstelling juist, dan mag aangenomen worden, dat in het vermijden van verhitting het middel gelegen is om tot goede cijfers te geraken.

Deze overweging gaf mij aanleiding om eenige vergelijkende vetbepalingen in kaas te verrichten en wel op drie volgende wijzen:

a. door 6 gram kaas met aether te extraheeren in een toestel van SOXHLET, nadat ze zooveel mogelijk was fijn gewreven, al of niet onder toevoeging van zand, en in een waterdroogstoof gedurende een uur bij nagenoeg 100° C. in een gasstroom (lichtgas) was gedroogd. Na afdestilleeren van den aether werd het vet gedurende 1½ uur in een waterdroogstoof gedroogd en daarna gewogen.

b. door 6 gram te behandelen volgens a, echter met dit verschil, dat het drogen van de kaas niet in een gasstroom bij na-

genoeg 100° C. plaats vond doch in een vacuum-exsiccator boven zwavelzuur, dus zonder verhitting.

c. volgens de methode van BONDZYNSKI (waarbij de eiwitachtige stoffen onder verwarming met sterk zoutzuur worden opgelost en het vet in aether wordt opgenomen).

Bij gemis van een GOTTLIEB'sche buis werd een gewone cylindrische gecalibreerde buis genomen. De aflezing van de aetherlaag was in sommige gevallen minder nauwkeurig. Om aan dit bezwaar te gemoet te komen werd dan na het afschenken van de aetherlaag opnieuw met aether geschud en deze behandeling tweemaal herhaald.

Zooals reeds onder *a* is gezegd, vond bij sommige analyses volgens *a* en *b* wel, en bij andere, nl. bij de 1e en 2e partij, geen toevoeging van zand onder het fijnwrijven plaats. Het niet gebruiken van zand bood het voordeel aan van de verschillen tusschen de resultaten volgens *a* en *b* duidelijker te doen uitkomen. Geen zand werd gebruikt bij de analyses der beide eerste monsters.

De zuiverheid van het geëxtraheerde vet werd onderzocht met den refractometer. De overeenstemming der refractie-cijfers, verkregen volgens de drie methoden, acht ik voldoende, vooral omdat in aanmerking genomen moet worden, dat door het drogen van de kleine hoeveelheden vet na de extractie bij nagenoeg 100° C. de refractiecijfers (door oxydatie) verandering moeten hebben ondergaan:

	Vetgehalte in procenten volgens			Refractiecijfer van het vet bij 25° C.		
	Methode <i>a</i> drogen bij na- genoeg 100° C.	Methode <i>b</i> drogen in vac. exsiccator.	Methode <i>c</i> BONDZYNSKI.	Methode <i>a</i>	Methode <i>b</i>	Methode <i>c</i>
1 ^{ste} partij	12.6	16.55	16	53.2	53.8	52.8
2 ^e "	13.4	16.6	17.35	52.8	53	53.5
3 ^e "	17	18.4	18.35	53.8	54.3	55
4 ^e "	3.2	5.8	5.4	54.3	56	54.8
5 ^e " , 1 ^{ste} monster	12.7	15.4	15.6 ¹⁾			
5 ^e " , 2 ^e "	12.1	15.6	—			
6 ^e "	15	17.2	17.6			

1) Het komt mij niet onwaarschijnlijk voor dat volgens BONDZYNSKI allicht te

Uit de bovenstaande cijfers blijkt, dat inderdaad verwarming vóór het extraheeren onvolledig oplossen van het vet ten gevolge heeft.

De overeenstemming tusschen de cijfers, verkregen volgens BONDZYNSKI en die volgens de methode *b*, mag voldoende geacht worden bij de analyses der monsters van de 3e, 4e en 5e partij.

Het monster van partij 2 werd, zooals reeds vermeld is, vóór de behandeling volgens *a* en *b* niet met zand fijn gewreven. Dat hierin volgens *b* 0.75 % minder werd gevonden dan volgens BONDZYNSKI, toont ongetwijfeld aan, dat zorgvuldig fijnwrijven noodig is, ook dan wanneer zonder verwarming wordt gedroogd.

Een methode om kaas gemakkelijk zeer fijn te wrijven bestaat daarin, ze met een weinig water in een mortier te wrijven; men verkrijgt hierbij een emulsie.

Wordt deze emulsie met zand vermengd en in 'een vacuum-exsiccator gedroogd, dan levert extractie met aether, niettegenstaande de groote mate van fijnheid, een te laag cijfer op. Zoo werd in de 5e partij tweemaal 14.2 % vet gevonden, dus ruim 1 % minder dan volgens BONDZYNSKI, in de 6e partij 16,2 %, dus ook ongeveer 1 % te weinig.

Het kwam mij waarschijnlijk voor, dat de oorzaak hiervan gezocht moest worden in een omhulling van het vet door de eiwitachtige stoffen, welke bij het wrijven met water in, oplossing gingen. In plaats van met water werd daarom met een weinig alcohol van 96 % fijngewreven. Ook op deze wijze bleek kaas zich gemakkelijk zeer fijn te laten maken.

Op drie verschillende wijzen zijn vetbepalingen in de met alcohol fijngewreven kaas (telkens 3 gr.) verricht.

α door de met alcohol bevochtigde en fijn gemaakte massa met zand te mengen, den mortier met aether na te wasschen, in een vacuumexsiccator te drogen en daarna op de gewone wijze met aether te extraheeren.

β door te handelen als bij α , echter met dit verschil, dat in de vochtige massa geen zand maar een rol filtreerpapier (bestemd voor melkonderzoek) werd gebracht.

hooge cijfers worden gevonden, wanneer, zooals bij de 2^e, 3^e, 4^e, 5^e en 6^e partij geschiedde, de zure vloeistof nog tweemaal met verschen aether wordt geschud. Bij de monsters van de 7^e en 8^e partij werd van het bekende volume der aetherlaag een bekend gedeelte genomen en daarna omgerekend.

Het BONDZYNSKI cijfer van de 1^e partij is minder nauwkeurig doordat de grenslaag tusschen aether en zuur onscherp was.

γ door de met een weinig alkohol fijngewreven massa terstond met een grootere hoeveelheid aether (bijv. 50 cc.) te overgieten, enkele uren te laten staan (af en toe te schudden) en daarna den aether af te filtereeren, na te wasschen en op de gewone wijze het vet in de aetheroplossing te bepalen.

In procenten uitgedrukt werden de volgende vetgehalten gevonden:

	Methode BONDZYNSKI.	Methode α	Methode β	Methode γ
6e partij	17.6	17.2	17.3	—
7e "	16.8	—	—	16.8
8e "	13.—	—	—	13.1
9e "	28.—	—	—	28.—

Om volgens β het cijfer 17,3 te verkrijgen moest tweemaal geëxtraheerd worden. Ook bij vermenging met zand worden door herhaald fijn wrijven en extraheeren nog geringe hoeveelheden vet in oplossing gebracht, wat toegeschreven moet worden aan de omstandigheid, dat het zand het onmogelijk maakt na de droging de massa opnieuw goed fijn te maken. Zoowel de bepaling volgens BONDZYNSKI als die volgens γ is driemaal in partij 7 verricht.

Uit het bovenstaande volgt, dat het vet van kaas, na goed fijnwrijven met alkohol, zeer gemakkelijk kwantitatief in aether oplost, vooral dan, wanneer na het fijnwrijven niet gedroogd wordt; zelfs drogen in een exciccator, al of niet in vacuo, bemoeilijkt het oplossen van het vet.

Het bleek dat het digereeren slechts zeer kort, eenige minuten, behoeft te duren, wanneer op circa 50 cc. aether 3 gr. kaas genomen wordt. Verwarmen van den aether is onnoodig. Dat de alkohol geen invloed op het resultaat heeft, bleek uit het volgende. Van partij 7 werden 3 gr. met alkohol fijngewreven en daarna in een vacuum-exsiccator boven zwavelzuur gedroogd. De droge massa werd weder fijn gewreven en nu met aether gedigereerd. In den aether waren nu geen alkohol en water aanwezig. Hierbij werd 16,9% gevonden. Het refractiecijfer van het vet was 55,9, terwijl het vet, verkregen volgens BONDZYNSKI, bij dezelfde temperatuur 56 aanwees. Ook het vet, verkregen bij de andere bepalingen volgens de digestiemethode, gaf refractiecijfers, die goed overeenstemden met die van het volgens BONDZYNSKI verkregen vet. Voor het fijnwrijven van 3 gr. kaas werden ongeveer 5 cc.

alkohol gebruikt. Voor het filtreeren der vetoplossing moet een zeer fijn filter worden gebruikt daar anders het gevaar bestaat dat het filtraat troebel is. Het is duidelijk, dat men bij de methode γ (de digestiemethode) met aether tot een bepaald volume kan brengen en daarvan, om nawasschen te vermijden, een bekend gedeelte verder analyseeren, indien de correctie voor het volume van de onopgeloste kaasbestanddeelen bekend is.

Deze digestiemethode is zeer eenvoudig. Ik acht ze zekerder en veiliger, vooral in handen van niet zeer geoefende analytici, dan methoden, waarbij onder aanwending van zuren of alkaliën de eiwitstoffen moeten worden opgelost.

Met andere stoffen, waarvan het bekend is, dat de gewone methode van onderzoek te lage cijfers geeft, heb ik geen onderzoekingen verricht. Wellicht zijn er nog andere stoffen dan kaas, waarvoor het niet noodig is tot omslachtige methoden, zooals van DORMEYER of LIEBERMANN en SZE'KELY zijn toe- vlucht te nemen. De hierboven medegedeelde analyses zijn ver- richt door den eer Heer M. J. VAN 'T KRUIJS, assistent aan het proefstation alhier, wien ik voor zijn hulp en toewijding bij dit onderzoek gaarne hier mijn dank betuig.

Rijkslandbouwproefstation,
Groningen, 7 Maart 1904.

Nederlandsche Chemische Vereeniging.

CANDIDAAT-LID :

D. SCHOTEL, Chemicus aan de Maatschappij voor Zwavelzuur- bereiding, Uithoorn. Voorgesteld door Dr. E. VAN DE STADT, Zaan- dam, en Dr. E. B. VAN DIJCK, Amsterdam.

JAN RUTTEN, *Secretaris*.

Stationsweg 84, 's-Gravenhage.

Boekaankondiging.

O. KÜHLING, KARL HEUMANN's Anleitung zum Experimentieren bei Vorlesungen über anorganische Chemie zum Gebrauch an Universitäten, technischen Hochschulen und höheren Lehran- stalten. Dritte Auflage, mit 404 Abbildungen, Braunschweig, F. VIEWEG und Sohn, 1904, 818 pp., Mk. 19.—, geb. Mk. 20.—.

Deze derde druk verschijnt tien jaar na den dood van den ver-

dienstelijken schrijver, die vooral bekend is geworden door zijne synthese van de indigotine. Bij vergelijking met den vorigen druk valt dadelijk de uitbreiding, die de tegenwoordige bewerker, Prof. KÜHLING, er aan gegeven heeft, in het oog. Hij ontving op zijn verzoek talrijke mededeelingen van Duitsche hoogleeraren. Vooral waren hem behulpzaam de professoren E. FISCHER en H. LANDOLT, die hem hunne college-journalen ter beschikking stelden.

Vermeld zij nog, dat ook aan de bekende leerboeken van OSTWALD (anorg. en analyt.), ERDMANN (anorg.), LÜPKE (electrochem.) e. a. een aantal proeven ontleend werden.

Begrijpelijkjerwijs is zoo een zeer belangrijke verzameling verkregen, die echter het nadeel heeft bijna uitsluitend aan Duitsche bronnen te zijn ontleend. Zij maakt dan ook o. a. het raadplegen van boeken als BENEDICT's Chemical Lecture Experiments en NEWTH's werkje, dat denzelfden titel draagt, niet overbodig.

Mme S. CURIE, Untersuchungen über die radio-aktiven Substanzen, übersetzt und mit Litteratur-Ergänzungen versehen von W. KAUFMANN, Braunschweig, F. VIEWEG und Sohn, 1904, 132 pp., 14 fig., M. 3.—.

Onder leiding van Prof. E. WIEDEMANN zal bij VIEWEG verschijnen eene verzameling monografieën op natuurwetenschappelijk en mathematisch gebied. Het eerste nummer vormt eene vertaling van de dissertatie van Mevrouw CURIE, die eveneens verschenen is in de laatste afleveringen van den jaargang 1903 van de Ann. de chim. et de phys. Door de schrijfster zijn in de vertaling een aantal toevoegingen aangebracht, terwijl de vertaler eenige aanmerkingen bijschreef en een literatuuroverzicht aan het einde gaf, dat met de noten aan den voet der bladzijden wel niet volledig de literatuur weergeeft, maar toch het voornaamste omvat.

Ingekomen verhandelingen.

E. COHEN en E. GOLDSCHMIDT, De enantiotropie van het tin.

J. F. ELJEMAN, Over de inwerking van zinkchloriden op zuuresters van phenolen.

A. SMITS, Een nieuw apparaat voor de bepaling der kookpuntsverhooging.