



De afsterving van micro-organismen onder invloed van temperatuur, waterstof-ionen en ongedissocieerde zuren

<https://hdl.handle.net/1874/286028>

1926

DE AFSTERVING VAN
MICRO-ORGANISMEN
ONDER INVLOED VAN TEMPERATUUR
WATERSTOF-IONEN EN
ONGEDISSOCIEERDE ZUREN

F. TEKELENBURG

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

S
CHT
6

A. qu.
192

DE AFSTERVING VAN MICRO-ORGANISMEN
ONDER INVLOED VAN TEMPERATUUR, WATERSTOF-IONEN
EN ONGEDISSOCIEERDE ZUREN

RIJKSUNIVERSITEIT UTRECHT



1295 2523

DE AFSTERVING VAN MICRO-ORGANISMEN
ONDER INVLOED VAN TEMPERATUUR, WATERSTOF-IONEN
EN ONGEDISSOCIEERDE ZUREN

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD
VAN DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE AAN
DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE UTRECHT, OP GEZAG
VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS DR A. NOORDTZIJ,
HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER GODGE-
LEERDHEID, VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAAT
DER UNIVERSITEIT TEGEN DE BEDENKINGEN VAN
DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE TE
VERDEDIGEN OP MAANDAG 13 DECEMBER 1926,

DES NAMIDDAGS TE 4 UUR, DOOR

FRANÇOIS TEKELENBURG

GEBOREN TE UTRECHT

H. J. PARIS
AMSTERDAM MCMXXXVI

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

AAN DE NAGEDACHTENIS VAN
MARIA DUYST VAN VOORHOUT
AAN MIJN AANSTAANDE VROUW

Nu, na het voltooien van dit proefschrift, is het mij een welkome gelegenheid, U, Oud-Hoogleeraren, Hoogleeraren en Lectoren in de faculteit der Wis- en Natuurkunde te danken voor het onderricht en de vorming, die ik van U heb mogen ontvangen.

Hooggeleerde VAN ROMBURGH, Uw heldere en boeiende colleges zullen mij steeds in aangename herinnering blijven.

Hooggeleerde COHEN, U dank ik voor het vele, dat ik op colleges en practica van U heb mogen leeren.

Zeer erkentelijk ben ik U, Hooggeleerde KRUYT, voor Uw onderricht. Ik beschouw het als een voorrecht, Uw belangwekkende colleges te hebben gevolgd.

U, Hooggeleerde ORNSTEIN, dank ik voor het genoten onderwijs in de theoretische natuurkunde.

Hooggeleerde DE GRAAFF, Hooggeachte promotor, U in het bijzonder dank ik voor den steun en de belangstelling, mij bij de bewerking van dit proefschrift betoond. Gevoelens van groote erkentelijkheid vervullen mij voor de wijze, waarop Gij mij geleid hebt op een terrein, waar nog zooveel werk voor den chemicus is weggelegd. De tijd, dat ik als Uw assistent werkzaam was, beschouw ik van groot belang voor mijn wetenschappelijke ontwikkeling.

Hooggeleerde SCHOORL, U dank ik voor de gastvrijheid mij steeds in Uw laboratorium verleend.

Tot U, Zeergeleerde KOLTHOFF, richt ik een hartelijk woord van dank voor de steeds aanwezige bereidwilligheid tot gedachtenwisseling, waarbij Uw kennis der literatuur mij van veel nut was.

INHOUD

INLEIDING	1
PHYSISCH-CHEMISCH DEEL	
HOOFDSTUK I — <i>Het bepalen van de waterstof-ionenconcentratie bij hoogere temperaturen</i>	15
HOOFDSTUK II — <i>De veranderingen van de waterstof-ionenconcentratie van eenige organische zuren en buffermengsels met de temperatuur</i>	38
HOOFDSTUK III — <i>Bespreking van de resultaten</i>	47
BACTERIOLOGISCH DEEL	
HOOFDSTUK I — <i>De werking van waterstof-ionen bij verschillende temperaturen op Bacterium coli commune, Bacterium pyocyaneum en Staphylococcus pyogenes aureus</i>	51
HOOFDSTUK II — <i>De werking van hydroxyl-ionen bij verschillende temperaturen</i>	57
HOOFDSTUK III — <i>De relatieve bactericide eigenschappen van waterstof-ionen, ongedissocieerde zuren en anionen bij constante temperatuur</i>	60
SAMENVATTING	71
LITERATUUR	72
TABELLEN	74

INLEIDING

Talrijk zijn de verrichte onderzoekingen omtrent de beteekenis van de chemische reactie van den voedingsbodem voor het leven van de verschillende bacteriën. Zoo o.a. door LÜBBERT (Biologische Spaltpilzuntersuchungen. Würzburg 1886), DEELEMANN (Arb. a. d. Kaiserl. Ges. Amt. Bd 13), COBBETT (Ann. de l'Inst. Past. Bd 11, (1897), SCHREIBER (C. f. Bakt. Abt. I Orig. Bd 19, (1896), LAITINER (Ibid. Bd 23, (1898), WLADIMIROFF en KRESLING (Dtsch. med. Wochenschr. 1899), UFFELMANN (Berlin. Klin. Wochenschr. 1899), FICKER (C. f. Bakt. Abt. I Orig. Bd 27, (1900), FINKELSTEIN (Dtsch. med. Wochenschr. 1900), SCHLÜTTER (C. f. Bakt. Abt. I Orig. Bd 29, (1901), RODELLA (Ibid. 29, (1901), FERMI (Ibid. 1901),

In het algemeen geldt een neutrale of zwak alkalische reactie als eerste levensvoorwaarde: echter komen z.g. acidophile (d. w. z. resistent ten opzichte van zuur) zoowel als alkali-resistente micro-organismen voor.

Door DRESER¹⁾ werd het eerst op het verband, dat bestaat tusschen de toxische werking van verschillende stoffen en hun dissociatiegraad, gewezen. Hij sprak het vermoeden uit, dat de meer of mindere giftigheid van enkele kwikverbindingen ten opzichte van de levende cel afhankelijk zou zijn van het aantal aanwezige kwik-ionen.

PAUL en KRÖNIG²⁾ verrichtten een uitgebreid onderzoek omtrent de juistheid van deze veronderstelling. Het resultaat was, dat zij niet geheel de meening van DRESER konden bevestigen. De desinfecteerende werking van verschillende zouten hangt niet alleen af van de concentratie van het zich in de oplossing bevindende metaal-ion, doch eveneens van de specifieke eigenschappen van het zout en van het oplosmiddel. Sterke zuren vertoonen in con-

¹⁾ Arch. f. exp. Pathologie 32.

²⁾ Z. f. phys. Chem. 21, 414, (1896).

centraties van 1 mol. per L. en grooter, behalve een specifieke werking van het waterstof-ion, ook eene van het anion. De verdunde sterke zuren werken naarmate zij gedissociëerd zijn, en wel in dien zin, dat de giftigheid grooter is naarmate de dissociatie grooter is.

Verrassende verschillen in toxische werking van allerlei zuren vond J. F. CLARK ¹⁾. De mate van dissociatie toch hield blijkbaar geen verband met de giftige werking, en hij zag zich genoodzaakt de ongedissociëerde moleculen een belangrijke rol toe te kennen.

Evenmin konden SCHEUERLEN en SPIRO ²⁾ als STEVENS ³⁾ de ontwikkeling van schimmels in bepaalde oplossingen met behulp van de ionen-theorie verklaren.

Uit de onderzoeken van BIAL ⁴⁾ is af te leiden, dat anorganische zuren, bij gelijke verdunning, des te sterker remmend werken op de vergisting van glucose door *Saccharomyces cerevisiae*, naar gelang de dissociatie grooter is. De sterke zuren als H_2SO_4 , HNO_3 , HCl en trichloor-azijnzuur zijn in toxisch vermogen ongeveer gelijkwaardig.

Oxaalzuur, mierenzuur en phosphorzuur moeten, om een zelfden invloed als de genoemde sterke zuren te kunnen uitoefenen, in twee tot driemaal grootere concentratie worden aangewend, terwijl deze concentratie voor zwakke organische zuren als azijnzuur, propionzuur en boterzuur ongeveer tien maal zoo groot moet zijn.

Verder toonde BIAL aan, dat door terugdringing van de dissociatie, door toevoeging van een neutraal zout van het betrokken zuur, de remmende werking op de gisting wordt verzwakt. Daar nu de anionen afzonderlijk in de gebruikte concentratie geen merkbaren invloed uitoefenen — hetgeen blijkt uit het niet giftige gedrag der alkali-zouten —, meent BIAL, dat de storende werking geheel aan het waterstof-ion moet worden toegeschreven.

WINSLOW en LOCKRIDGE ⁵⁾ vonden, dat sterke zuren als HCl en H_2SO_4 in die concentratie, waar ze voor een groot deel gedissociëerd zijn, zeer giftig werken, terwijl zwakke zuren als

¹⁾ Bot. Gaz. 28, 378, (1899).

²⁾ Münch. med. Wochenschr. 1897.

³⁾ Bot. Gaz. 26, 377.

⁴⁾ Z. f. phys. Chem. 40, 513, (1902).

⁵⁾ J. infect. Dis. 3, 547, (1906).

azijnzuur en benzoëzuur juist bij de concentraties, waar de dissociatiegraad klein is, het zelfde effect hebben. Dit laatste schreven zij toe aan de ongedissociëerde moleculen.

PAUL, BIRSTEIN en REUSZ ¹⁾ vonden, dat niet alleen de waterstof-ionenconcentratie de oorzaak is van de giftwerking van verschillende zuren, doch dat het anion hierbij eveneens een belangrijke rol speelt. Voor de anorganische zuren geldt, dat anionen, welke op zichzelf niet toxisch zijn, den desinfecteerenden invloed van het waterstof-ion begunstigen, zoodat aan deze de eigenschappen van positieve katalysatoren moeten worden toegeschreven. Zij nemen aan, om de sterk giftige werking te kunnen verklaren, dat bij de onderzochte organische zuren, in casu azijnzuur en boterzuur, de ongedissociëerde moleculen werkzaam zijn.

Hun conclusies zijn o.a. dat de desinfecteerende werking van azijnzuur en n. boterzuur veel sterker is dan die van HCl in isohydrische oplossingen, en verder, dat de desinfectie-snelheidsconstante (zie blz. 13) van HCl van $\frac{1}{25}$ — $\frac{1}{150}$ n. ongeveer evenredig is met den wortel uit de zuurconcentratie, terwijl voor n. boterzuur van $\frac{1}{6}$ — $\frac{1}{26}$ n. deze constante evenredig is met het kwadraat van de zuurconcentratie. Voor azijnzuur van $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{3}$ n. is deze grootheid evenredig met de zuurconcentratie. n. Boterzuur werkt dus relatief het sterkst, daarna azijnzuur en tenslotte zoutzuur.

Ook JOHANNESSEN ²⁾ vond, dat ongedissociëerde moleculen van organische zuren een rol spelen bij de vergisting van glucose door gist, en wel, dat de invloed een remmende is.

MICHAELIS en MARCORA ³⁾ stelden vast, dat *Bacterium coli* in een melksuiker bevattenden voedingsbodem altijd dezelfde p_H eindwaarde bereikte, n.l. p_H 5, terwijl zij vonden, dat genoemd organisme bij een zuurgraad overeenkomende met p_H 4,7 altijd ten gronde ging. Zij meenden, dat *Bact. coli* het vermogen bezit, om zichzelf te behoeden tegen het bereiken van een schadelijke waterstof-ionenconcentratie.

BRÜNN ⁴⁾ onderzocht verschillende azijnzuurmengsels, waarvan hij de p_H berekende, op hun toxische werking. Hij vond, dat bij

¹⁾ Bioch. Z. **29**, 202, (1910).

²⁾ Bioch. Z. **47**, 97, (1912).

³⁾ Z. f. Imm.forsch. u. exp. Ther. **14**, 170, (1912).

⁴⁾ Diss. Berlijn 1913.

zuren, waarvan de alkali-zouten geen bactericide werking bezitten, de waterstof-ionenconcentratie de doodende factor is. Zoo wordt volgens genoemden onderzoeker het *Bact. coli* na 24 uur gedood bij een p_H van 4,69.

W. M. CLARK ¹⁾ wees er op, dat toevoeging van kleine hoeveelheden melkzuur aan een lactose bevattenden, met *Bact. coli* geënten voedingsbodem de eindwaterstof-ionenconcentratie beïnvloedde en dat deze kleiner werd, naarmate de bufferwerking van den gebruikten voedingsbodem grooter was. Hij veronderstelde, dat er een toxische werking was van de ongedissociëerde zuren naast die van de waterstof-ionen.

NORTON en NSU ²⁾ meenen ook dat de anionen de werking van de waterstof-ionen begunstigen en bovendien, dat de ongedissociëerde moleculen negatief katalytisch ten opzichte van de waterstof-ionen werken. Toevoeging van een zout met hetzelfde anion als het betrokken zuur had verzwakking van de desinfecteerende werking ten gevolge, hoewel deze verzwakking grooter was dan alleen van de vermindering van de waterstof-ionenconcentratie verwacht kon worden. Zouten, welke geen invloed op de dissociatie van het zuur hadden, veroorzaakten een toename van het desinfecteerend vermogen.

Deze resultaten zijn niet in overeenstemming met andere, door PAUL, BIRSTEIN en REUSZ ³⁾ gepubliceerde gegevens. Hier toch wordt vermeld, dat zouten, welke op zich zelf niet giftig zijn, de desinfecteerende werking van anorganische zuren, zoowel met dezelfde als met verschillende anionen vermogen te versterken.

TAYLOR ⁴⁾ bestudeerde de desinfectie van in den oorlog verkregen verwondingen en bepaalde de concentraties van eenige organische en anorganische zuren, noodig om den groei van *Staphylococcus pyogenes* te verhinderen. Het viel hem op, dat organische zuren onderling zeer groote verschillen vertoonden wat toxisch vermogen betrof.

WOLF en HARRIS ⁵⁾ wijzen op den schadelijken invloed van

¹⁾ J. of biol. Chem. **22**, 87, (1915).

²⁾ J. Infect. Dis. **18**, 180, (1916).

³⁾ Bioch. Z. **29**, 249, (1910).

⁴⁾ Lancet **2**, 192, 294, (1917).

⁵⁾ Bioch. Z. **11**, 213, (1917).

de waterstof-ionen zoowel als van de ongedissociëerde moleculen. Melkzuur had ongeveer dezelfde werking als zoutzuur, terwijl barnsteenzuur en boterzuur bij een geringere waterstof-ionenconcentratie den groei belemmerden.

WYETH¹⁾ vindt iets dergelijks bij *Bact. coli*. Hij bepaalde de p_H waarbij de groei van *Bact. coli* werd verhinderd door toevoeging van acetaat, lactaat of chloride. Deze waarde bedroeg respectievelijk 4,68; 4,47 en 4,27. Hieruit volgt dus, dat azijnzuur meer remmend werkt dan melkzuur, hetgeen aan de kleinere dissociatieconstante van azijnzuur zou kunnen worden toegeschreven, daar hier dan eerder een bepaalde concentratie ongedissociëerd zuur bereikt zou worden dan dit het geval is bij melkzuur.

Als men de actieve massa van de zuren beschouwde, was zoutzuur werkzamer dan melkzuur of azijnzuur, doch de letale waterstof-ionenconcentratie lag voor de organische zuren lager dan voor HCl.

VAN DAM²⁾ maakte het waarschijnlijk, dat het eindigen van de melkzuurgisting, door de gewone lactococcen veroorzaakt, moest worden toegeschreven zoowel aan de werking van de ontstane waterstof-ionen als aan die van de ongedissociëerde melkzuur-moleculen, indien men van aangezuurde melkwei uitging. Wordt bij melkwei een oplosbaar lactaat gevoegd, waardoor dus de dissociatie van het ontstane melkzuur teruggedrongen en het aantal ongedissociëerde moleculen vergroot wordt, dan blijkt de gisting niet meer mogelijk te zijn, zoodra de concentratie van de ongedissociëerde zuurmoleculen ongeveer 0,01 n. bedraagt. De eind p_H is dan ook kleiner dan de eigenlijke letale.

Wordt aan de melkwei vóór het enten zoutzuur toegevoegd, dan vormt zich zooveel melkzuur als met een waterstof-ionenconcentratie van 10 à 20×10^{-5} overeenkomt. Hier is het uitblijven van verdere gisting toe te schrijven aan de waterstof-ionen, daar nu de letale concentratie van het ongedissociëerde melkzuur niet bereikt wordt.

VAN DAM wijst er op, dat bij het bestudeeren van de biologische eigenschappen van zuur-produceerende micro-organismen

¹⁾ Bioch. J. 12, 382, (1918).

²⁾ Bioch. Z. 87, 107, (1918).

op de bufferwerking van den voedingsbodem moet worden gelet.

Ook proeven door SVANBERG ¹⁾ verricht wijzen in deze richting. Bovendien toonde SVANBERG aan, dat de belangrijk meer zuur-produceerende lactobacillen, bij kweken in melkserum ook door de ongedissociëerde melkzuurmoleculen in ontwikkeling gehinderd worden. De letale zuurconcentratie is hier $\pm 0,1$ n. Hieruit volgt, dat noch de in een bepaald medium bereikte waterstof-ionenconcentratie, noch de potentieele zuurgraad een biologisch kenmerk van de melkzuur-bacteriën kan zijn. Mogelijk geldt dit wel voor de concentratie van de ongedissociëerde melkzuurmoleculen. De moeilijkheid is echter een voedingsbodem te bereiden, waarbij het mogelijk is deze letale zuurconcentratie aan te toonen. Wel vond HOLWERDA ²⁾ een zekere constante, welke echter afhankelijk is van de samenstelling van den voedingsbodem, in casu het milieu.

LORD ³⁾ schrijft het uitblijven van verderen groei in glucose-bouilloncultures van pneumococcen toe aan de waterstof-ionen.

BALDWIN ⁴⁾ meent, dat alleen de waterstof-ionenconcentratie en niet de totale hoeveelheid aanwezig zuur invloed heeft op den groei van bacteriën. Daarom vindt hij het verkieslijker de waterstof-ionenconcentratie te meten in plaats van den titreerzuurgraad te bepalen. Bovendien moet bij het bepalen van den titreerzuurgraad rekening gehouden worden met de aanwezige buffers.

JONES ⁵⁾ toonde aan, dat daarentegen bij aanwezigheid van bloedserum en ascitesvloeistof (zie LORD l.c.) de resistentie van pneumococcen ten opzichte van waterstof-ionen aanmerkelijk is vermeerderd.

Iets dergelijks nam FORSTER ⁶⁾ waar bij *Streptococcus hemolyticus*.

VERMAST ⁷⁾ verrichtte proeven over de desinfecteerende werking van salicylzuur en benzoëzuur. Deze bleek onafhankelijk

1) Z. physiol. Chem. 108, 120, (1919).

2) Bioch. Z. 128, 465, (1922). Diss. Utrecht 1922.

3) J. Am. M. Ass. 72, 1364, (1919).

4) Proc. Indiana Acad. Sc. 171—3, (1919); Chem. Abstr. 4018, (1921).

5) J. Inf. Dis. 26, 160, (1920); Ibid. 26, 435, (1920).

6) J. of Bact. 6, 161, (1921).

7) Bioch. Z. 125, 106, (1921).

te zijn van de totale hoeveelheid zuur zoowel als van de waterstof-ionenconcentratie, doch afhankelijk van de concentratie van het ongedissociëerde zuur.

JOACHIMOGLU ¹⁾ ging den invloed van de waterstof-ionenconcentratie na op de antiseptische werking van sublimaat. Met behulp van verschillende buffermengsels werden de verlangde p_H 's verkregen en aan deze oplossingen sublimaat toegevoegd. Het bleek nu, dat de giftige eigenschappen van een zelfde hoeveel- $HgCl_2$ bij een p_H 5,0—6,6 het sterkst waren.

SCHEER ²⁾ toonde de onjuistheid aan van de veronderstelling van MICHAËLIS en MARCORA (l.c.). Door aan voedingsbodems van nagenoeg gelijke bufferwerking verschillende suikers toe te voegen en de begin- en eindwaterstof-ionenconcentratie te bepalen, bleek, dat het slechts van het medium afhangt, welke eind- p_H de cultuur bereikt, zoodat zelfsterilisering zeer wel mogelijk is. Een bepaalde invloed van de aanvangswaarde der waterstof-ionenconcentratie, welke door middel van zoutzuur- of loog-toevoeging willekeurig veranderd kan worden, werd niet waargenomen, mits deze beginconcentratie natuurlijk niet op zich zelf reeds toxisch werkte. Anders was het, wanneer melkzuur of azijnzuur werd toegevoegd. Het was mogelijk de eind- p_H steeds grooter (dus de waterstof-ionenconcentratie kleiner) te doen worden door meer melkzuur of azijnzuur in den voedingsbodem te brengen. Ook hier dus werd een groote invloed aan de ongedissociëerde moleculen toegekend.

Indien het juist is, dat het gistingsvermogen van bepaalde bacteriën eerst bij een steeds dezelfde eind-aciditeit verdwijnt (MICHAËLIS, SCHEER, ADAM) dan is te verwachten, dat in verschillende voedingsbodems, al naar gelang het buffervermogen (d.i. de weerstand, welke het medium vertoont ten opzichte van zuur of loog, om den reëlen zuurgraad te veranderen, dus $\frac{d(\text{zuur})}{d p_H}$ of $\frac{d(\text{loog})}{d p_H}$) verschillende hoeveelheden zuur gevormd worden.

MÜLLER ³⁾ toonde aan, dat de invloed van pepton op de ver-

¹⁾ Bioch. Z. **134**, 490, (1922).

²⁾ Bioch. Z. **130**, 535, 545, (1922).

³⁾ Bioch. Z. **131**, 485, (1922).

gisting van rietsuiker door *Bacterium lactis aërogenes* berust: 1e op de eigenschap van stikstofbron te zijn en 2e op zijn bufferwerking. Om in de noodige hoeveelheid stikstof te voorzien is een gehalte van 1 % pepton voldoende, terwijl verdere toevoeging van pepton de gisting versterkt door bufferwerking, welke wellicht ook door citraat- of fosphaatmengsels kan verkregen worden. Het verloop van de gisting van een met *Bact. lact. aërogen.* geënte pepton-suikeroplossing wordt minder beïnvloed door de waterstof-ionenconcentratie dan wel door de specifieke eigenschappen van de ongedissociëerde zuren. Zoo bestaat er samenhang tusschen de suikerconcentratie en het bufferend vermogen van het medium. Is dit laatste klein ten opzichte van de suikerconcentratie, dan heeft toevoeging van suiker geen vermeerdering van de gisting ten gevolge, terwijl, indien dit vermogen relatief groot is, de aciditeit eerst toeneemt om ten slotte weer te verminderen en zelfs negatief kan worden.

Ook VERZAR¹⁾ en medewerkers wijzen op den invloed van den bufferrijkdom van den voedingsbodem. Kweekt men *Bact. coli* in bufferarmen 1 % glucosebouillon, dan bereikt de cultuur, onafhankelijk van de beginreactie, een p_H van 4,08. Evenzoo bij een gehalte van 3 % in zoowel bufferarme als bufferrijke vloeistoffen. Daarentegen wordt in 1 % bufferrijke glucose-bouillon al naar de aanvangsreactie bedraagt een andere p_H bereikt. De hoeveelheid gevormd zuur hangt af van het punt, waarbij de karakteristieke p_H is bereikt. Dit gebeurt, wanneer alle buffers gebonden zijn, dus in bufferarme oplossingen eerder en bij kleiner zuurconcentratie dan in bufferrijke. Alle waargenomen gevallen, eveneens de onafhankelijkheid van de beginreactie zoowel als de gevonden constante titreereindwaarden, laten zich volgens genoemden auteur aldus verklaren.

De meeningen van de verschillende onderzoekers loopten dus nog al uiteen. Uit het bovenstaande literatuuroverzicht blijkt echter wel voldoende, dat noch de reële, noch de potentieele aciditeit elk afzonderlijk den groei van bacteriën beheerschen, doch samen. Het bepalen van de waterstof-ionenconcentratie is dus van even groot belang als het bepalen van den titreerzuurgraad.

¹⁾ Bioch, Z. **141**, 13, (1923).

Terwijl men vroeger allerlei eigenschappen aan den titreerzuurgraad toeschreef, beschouwden velen, na de door SÖRENSEN (1909) gepubliceerde gegevens, den reëlen zuurgraad als den maatgevenden factor. Vele bepalingen van de eind p_H van verschillende culturen zijn verricht, omdat men meende hierin een diagnostisch kenmerk te bezitten. Langzamerhand bleek echter dat dit geenszins het geval is en dat de samenstelling van den voedingsbodem een belangrijke rol speelt.

Indien men zich echter rekenschap geeft van wat eigenlijk de waterstof-ionenconcentratie beteekent en welk verband er bestaat tusschen deze en de concentratie van de gedissociëerde en niet gedissociëerde moleculen, dan is zulks in het geheel niet vreemd. Van physisch-chemisch standpunt beschouwd is het reeds te verwachten, dat van een constante eind- p_H geen sprake kan zijn indien de voedingsbodem niet altijd dezelfde eigenschappen bezit.

Beschouwen we een zwak zuur HA, dat gedissociëerd is volgens de evenwichtsvergelijking:



dan krijgen we, door toepassing van de wet van GULDBERG en WAAGE:

$$[H^+] = K \frac{[HA]}{[A^-]} \quad (2)$$

Hierin stelt $[H^+]$ de concentratie van het waterstof-ion voor, $[A^-]$ die van het anion en $[HA]$ die van het ongedissociëerde zuur. K is de voor elk zuur specifieke dissociatieconstante.

Produceert een micro-organisme tijdens zijn groei in een bepaalden voedingsbodem een zuur, dan zal dit met de aanwezige buffers reageeren en er heeft zoutvorming plaats. De totale hoeveelheid gevormd zuur, waaronder we dus verstaan zoowel de concentratie van het gedissociëerde als ongedissociëerde zuur, is te bepalen door een zekere hoeveelheid met loog van bekende sterkte te titreeren tot dezelfde waterstof-ionenconcentratie als de voedingsbodem oorspronkelijk bezat. Aldus vindt men:

$$[HA] + [A^-] = x$$

Meet men nu ook de waterstof-ionenconcentratie $[H^+]$, dan is uit

vergelijking (2) de concentratie van het ongedissociëerde zuur te berekenen:

$$[H^+] = K \frac{[HA]}{x - [HA]} \quad (3)$$

Verwekt nu een bacterie in een voedingsbodem een karakterestieke waterstof-ionenconcentratie, dan correspondeert hiermee een evenzoo karakterestieke verhouding van de concentratie van het ongedissociëerde zuur tot het gedissociëerde gedeelte. Het is dus geenszins toelaatbaar om de verdere verschijnsels geheel aan de waterstof-ionenconcentratie toe te schrijven. In tegendeel, de concentratie van het ongedissociëerde zuur is in den regel aanmerkelijk grooter dan die van de waterstof-ionen. En al hebben deze laatste ongetwijfeld sterk toxische eigenschappen, hetgeen men ziet in de groote desinfecteerende werking van de sterke anorganische zuren, de waterstof-ionenconcentratie, welke meestal ter sprake komt bij de zwakke organische zuren (en het zijn juist deze, die voornamelijk een rol spelen in biologische processen) is veel kleiner dan die van de ongedissociëerde moleculen. Zoo heeft een oplossing van 0,1 n. zoutzuur een p_H van 1,04, hetgeen overeenkomt met een waterstof-ionenconcentratie van ongeveer 0,1 n., terwijl de p_H van een 0,1 n. oplossing van azijnzuur 2,87 bedraagt, wat correspondeert met een waterstof-ionenconcentratie van $1,3 \times 10^{-3}$, d.i. dus 75 maal kleiner.

Evenmin mag een eventueele invloed van het anion uitgesloten worden.

Indien het juist is, dat de ongedissociëerde moleculen een schadelijken invloed uitoefenen, dan is te verwachten, dat een zuur-produceerend micro-organisme, geënt op voedingsbodems met verschillend bufferend vermogen, in dat milieu, hetwelk het rijkst is aan bufferstoffen, een *kleiner* p_H bereikt, dan in het bufferarme medium. Want in den eerstgenoemden voedingsbodem toch zal eerder de toxische concentratie van het ongedissociëerde zuur bereikt zijn dan in den tweeden.

Omgekeerd, indien de eind- p_H gelijk is, dan zal in den eersten voedingsbodem meer ongedissociëerd zuur aanwezig zijn dan in den tweeden. Immers: indien b.v. de totale hoeveelheid gevormd

zuur in het bufferrijke milieu x bedraagt en die in het bufferarme y , waarbij dan x grooter is dan y , dan zal:

$$[H^+] = \frac{[H_1A_1]}{x - [H_1A_1]} = \frac{[H_2A_2]}{y - [H_2A_2]}$$

Vele in de literatuur vermelde gegevens zijn van dit standpunt beschouwd te verklaren.

Uit het voorafgaande blijkt wel voldoende, dat de eind- p_H slechts dan als diagnostisch kenmerk toegepast zal kunnen worden, indien men algemeen een voedingsbodem van volkomen dezelfde samenstelling en bufferwerking gebruikt ¹⁾).

Niet alleen voor de bacteriologische systematiek is het van belang den invloed van de gedurende den groei zich vormende waterstof-ionen, ongedissociëerde zuren en anionen te kennen, ook voor de physische en chemische sterilisatie is dit een factor van beteekenis.

Een andere zijde van het vraagstuk is verder hoe de sterilisatie feitelijk tot stand komt.

De celdood is het gevolg van de verandering en beschadiging van het levend celprotoplasma, en voor dit mogelijk is, zal het gift den celwand moeten doordringen. Volgens M. TRAUBE ²⁾, den ontdekker van de z.g. neerslagmembranen, is dit slechts mogelijk, indien de poriën van den celwand een voldoende grootte bezitten om de betreffende deeltjes door te laten, en hij beschouwt dus den celwand als een soort molecuulzeef.

NERNST ³⁾ huldigde de opvatting, dat de doordringbaarheid van een membraam voor een bepaalde stof afhangt van het oplossend vermogen van de membraan voor die stof. Dit was een der grondslagen van de theorie van OVERTON ⁴⁾. Deze zegt, dat de celwand rijk is aan lipoïden, d. z. stoffen, welke de meeste eigenschappen van vetten bezitten. De celwand is dan doorlaatbaar voor verbindingen welke z.g. „lipoïdlöslich” zijn, een eigenschap, die

¹⁾ KOLTHOFF. Tijdschr. v. Vergel. Geneesk. enz. 9, (1925).

²⁾ Arch. f. Anat., Physiol. u. Med. 87, (1867).

³⁾ Z. f. phys. Ch. 6, 37, (1890)

⁴⁾ Vierteljahrsschr. d. Naturf. Gesellsch. Zürich 44, (1899); Studien über Narkose. Jena 1901).

onder meer ongedissociëerde organische moleculen zou toekomen, terwijl gedissociëerde stoffen dit vermogen missen. Echter vermag deze theorie lang niet van alle verschijnsels een verklaring te geven.

I. TRAUBE¹⁾ stelt tegenover de theorie van OVERTON zijn „Haftdruck” theorie. Onder „Haftdruck” wordt verstaan de aantrekkende kracht tusschen oplosmiddel en opgeloste stof: deze grootheid is niet te verwarren met den osmotischen druk en vindt een maat in de oppervlaktespanning van het oplosmiddel. Ook deze theorie heeft tegenspraak verwekt, voornamelijk van physisch-chemische zijde. In verdere publicaties zoekt TRAUBE dan ook meer een verklaring der desinfectie langs kolloïdchemischen weg en meent, dat factoren als oppervlaktespanning, adsorptie, electricische potentiaal, zwelling, uitvlokking en osmose een belangrijke rol spelen²⁾.

Bij de vele zijden, die het vraagstuk der desinfectie vertoont, dient men bij de beoordeeling der experimenten en resultaten, zooals deze in de betreffende literatuur te vinden zijn, wel in het oog te houden of getracht is een verklaring van de desinfecteerende werking te vinden, dan wel deze laatste te bepalen.

Verder moet onderscheid gemaakt worden tusschen groeibemmerden invloed en vernietiging van het levend micro-organisme.

Wil men de mate van desinfecteerend vermogen van giften kennen, dan kan dit geschieden door bepaling van de z.g. desinfectie-snelheidsconstante, waarbij de afsterving quantitatief gevolgd wordt. MADSEN en NYMEN³⁾ toonden aan, dat bij behandeling van bacteriën met desinfectantia de afsterving met den tijd volgens dezelfde wetten plaats heeft als de mono-moleculaire chemische reactie. Is N het oorspronkelijke aantal levende bacteriecellen, n het aantal na den tijd t gedooide cellen dan stelt $(N - n)$ de hoeveelheid levende cellen na den tijd t voor. We krijgen dan de differentiaalvergelijking: $\frac{dn}{dt} = K(N - n)$ waarin $\frac{dn}{dt}$ de desinfectie-snelheid voorstelt en K de desinfectie-snelheidscon-

¹⁾ Pflügers Arch. **105**, 541, (1904); **123**, 419, (1908); **132**, 511, (1910); **140**, 109, (1911); Intern. Z. f. phys. chem. Biol. **1**, 275, (1914). Bioch. Z. **42**, 150, 190, 205, 207, (1912); Bioch. Z. **100**, 148, (1919).

²⁾ Bioch. Z. **98**, 197, (1919); Z. f. Immunitätf. **29**, 286—302, (1920); Bioch. Z. **120**, 90, (1921); Ibid. **157**, 383, (1925).

³⁾ Z. f. Hyg. u. Inf. Bd 57.

stante. Hieruit volgt: $\frac{dn}{(N-n)} = K dt$. Integreering heeft tot resultaat: $-\ln(N-n) = Kt + \text{constante}$. Is $t = 0$, dan $n = 0$, dus de constante $= -\ln N$ of $K = \frac{1}{t} \ln \frac{N}{N-n}$.

Door dus op bekende tijden quantitatieve tellingen van het aantal levende cellen te verrichten kan K berekend worden, en heeft men hierin een maat voor het desinfecteerend vermogen van de betrokken stof.

REICHENBACH ¹⁾ en PAUL ²⁾ hebben op deze wijze verschillende constanten kunnen berekenen.

RIDEAL en WALKER ³⁾ nemen een waterige phenol-oplossing als maatstaf en bepalen dan de concentratie van het desinfectiemiddel, waarbij een zekere hoeveelheid bacterie-materiaal in denzelfden tijd vernietigd wordt als door de phenol-oplossing. De verhouding tusschen de concentraties van het desinfectans en de phenol-oplossing noemen zij phenol-coëfficiënt. Eenigszins gewijzigd wordt deze methode in de Vereenigde Staten gevolgd ⁴⁾.

Ook kan men een zekere hoeveelheid bacteriën in het desinfectans brengen en op bekende tijden hieruit overenten op een voedingsbodem, en op deze wijze vinden wanneer de vloeistof steriel geworden is.

Op die manier kan men dus de gebruikte agentia vergelijken, waarbij echter niet uit het oog verloren mag worden, dat de tijd, gedurende welken men zijn waarneming uitstrekt, relatief is, zoodat, indien in de eene vloeistof steriliteit optreedt en in de andere niet, dit geenszins wil zeggen, dat het tweede milieu alle giftige eigenschappen mist. Ook komt het voor, dat enkele nog levenskrachtige kiemen overblijven, nadat de grootste meerderheid gedood is en men dus verwarrende resultaten kan verkrijgen.

De laatste methode is toegepast bij dit onderzoek, hetwelk zich ten doel gesteld heeft de werking van de waterstof-ionen in goed gedefinieerde buffermengsels bij verschillende tempera-

¹⁾ Z. f. Hyg. u. Inf. Bd 69.

²⁾ Bioch. Z. 29, 202, (1910).

³⁾ J. of the Royal San. Inst. London 24, 424, (1903).

⁴⁾ Hyg. Laboratory. Bull. 82, (1912).

turen, benevens die van eenige organische zuren en hun zouten en mengsels van beide, op rein-culturen van enkele micro-organismen na te gaan, om eventueel hieruit den relatieven invloed van de waterstof-ionen, de ongedissociëerde moleculen en de anionen te kunnen beoordeelen.

Daar het meten van waterstof-ionenconcentraties in de toegepaste natuurwetenschappen thans veel voorkomt en over de bepaling van de p_H bij andere temperaturen dan kamertemperatuur weinig in de literatuur gevonden wordt, is hieraan bijzondere aandacht besteed.

PHYSISCH-CHEMISCH DEEL

HOOFDSTUK I

Het bepalen van de waterstof-ionenconcentratie bij hogere temperaturen

Door gebruik te maken van de wetten der elementaire physieke chemie is het mogelijk de waterstof-ionenconcentratie van verschillende oplossingen te berekenen.

De afleiding van de formules kan men vinden in de bekende boeken van MICHAËLIS: Die Wasserstoff-ionenkonzentration, Berlin 1914 en I. M. KOLTHOFF: Der Gebrauch von Farbenindikatoren, Berlin 1926.

Voor de waterige oplossingen van zwakke zuren, waarvan de dissociatie minder dan 1 % bedraagt, geldt:

$$[H^+] = \sqrt{Kc} \quad (4)$$

waarin $[H^+]$ de waterstof-ionenconcentratie voorstelt, K de dissociatieconstante van het betrokken zuur en c de concentratie.

Heeft men een twee-basisch zuur, waarvan de eerste dissociatieconstante groot is ten opzichte van de tweede, dan geldt dezelfde berekening als voor een één-basisch zuur. Is het verschil echter niet zoo groot, dat een verwaarloozing van de tweede dissociatieconstante is gerechtvaardigd, dan wordt het geval iets ingewikkelder en komt men ten slotte tot een derde machtsvergelijking van $[H^+]$.

Heeft men een mengsel van aequivalente hoeveelheden van een zwak zuur met zijn Na-zout, dan is bij benadering

$$[H^+] = K \quad (5)$$

Voor oplossingen van zouten van zwakke zuren vindt men:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O} \times K}{c}} \quad (6)$$

waarin K_{H_2O} het ionen-product van water voorstelt, K de dissociatieconstante van het zuur en c weer de concentratie. Voor zure zouten is de formule:

$$[H] = \sqrt{K_1 K_2} \quad (7)$$

toe te passen, indien de dissociatieconstante K_1 klein is t. o. v. de concentratie c .

We zien dus, dat het mogelijk is de waterstof-ionenconcentratie van verschillende oplossingen in bepaalde gevallen bij benadering te berekenen. Voorwaarde is echter, dat de dissociatieconstanten bekend zijn: bovendien gelden de formules slechts bij niet te groote concentraties.

Het zal dus in de meeste gevallen wenschelijk zijn de waterstof-ionenconcentraties door directe meting te bepalen. Electrometrisch kan dit geschieden door gebruik te maken van de waterstofelectrode of de chinhydronelectrode.

De quantitative betrekking, welke bestaat tusschen osmotischen druk en E. M. K. wordt weergegeven door de formule van NERNST ¹⁾:

$$E_c = \frac{RT}{nF} \lg \frac{P}{c} \quad (8)$$

E_c is hierin het potentiaalverschil tusschen electrode en vloeistof, P de electrolitische oplossingsdruk van de electrode, c de concentratie van de ionen, welke de electrode kan leveren. Deze formule geldt ook voor de waterstofelectrode, welke zich geheel als een metaalelectrode gedraagt. In dat geval stelt dus c de concentratie van de H-ionen voor.

Om echter het potentiaalverschil tusschen een electrode en omspoelende electrolyt te kunnen meten, heeft men een tweede electrode met electrolyt noodig om de verbinding met den electrometer mogelijk te maken. Daar bij alle metingen steeds de algebraïsche som der E. M. K.'s van twee „half-elementen” wordt

¹⁾ Z. f. phys. Chem. 4, 129, (1889).

bepaald, kan men dus één E. M. K. een willekeurige waarde toekennen. Op voorstel van NERNST neemt men het potentiaalverschil tusschen een waterstofelectrode onder atmosfeerdruk en een vloeistof normaal aan H-ionen, gelijk nul aan (de z.g. vergelijkingselectrode).

Is dan de vergelijkingselectrode normaal aan H-ionen, waarvoor dus geldt:

$$E_1 = \frac{RT}{nF} \lg \frac{P}{1} \quad (9)$$

dan krijgt men de bekende formule voor de concentratieketen:

$$E = E_c - E_1 = \frac{RT}{nF} \lg \frac{P}{c} - \frac{RT}{nF} \lg \frac{P}{1} = \frac{RT}{nF} \lg \frac{1}{c}, \quad (10)$$

of wel, als $\frac{RT}{nF}$ wordt omgerekend en de natuurlijke logarithme tot de Briggsche herleid:

$$E = 0,0001983 T \log \frac{1}{c}$$

Op voorstel van SÖRENSEN ¹⁾ rekt men met de negatieve logarithme van de waterstof-ionenconcentratie om met positieve getallen te kunnen werken. Onder de waterstofionen-exponent p_H wordt aldus verstaan:

$$-\log c = \frac{E_c - E_1}{\frac{RT}{nF}} = \frac{E_c - E_1}{0,0001983 T} \quad (11)$$

Echter brengt het gebruik van de normaal waterstof-electrode als vergelijkingselectrode praktische bezwaren mee, daar de groote diffusiepotentiaal, welke veroorzaakt wordt door het verschil in ionen-beweeglijkheid, aanleiding geeft tot het maken van fouten.

Gewoonlijk wordt daarom de kalomel-electrode ²⁾ als standaard gebezigd.

Is nu π de E. M. K. gemeten tegen de standaardelectrode en π_0 de E. M. K. van die standaardelectrode ten opzichte van de

¹⁾ Compt. rend. du Lab. de Carlsberg 8, 28, (1909).

²⁾ OSTWALD-LUTHER. Phys. chem. Messungen IV. Aufl. 481.

normaal-waterstofelectrode bij dezelfde temperatuur T , dan is

$$p_H = \frac{\pi - \pi_0}{0,0001983 T} \quad (12)$$

Deze formule geldt voor verschillende temperaturen. Wil men uit de gemeten waarde π de p_H berekenen, dan moet de waarde van π_0 bij de temperatuur T bekend zijn. De verandering van π_0 met de temperatuur hangt af van de temperatuurcoëfficiënt van de electrode, welke normaal is aan waterstof-ionen en van die der standaardelectrode; en wel is de temperatuurcoëfficiënt van π_0 gelijk aan de algebraïsche som van die der beide electroden afzonderlijk.

De waarde van π_0 bij kamertemperatuur is niet met groote zekerheid bekend. Men moet n.l. metingen verrichten met vloeistoffen, waarvan de waterstof-ionenconcentratie nauwkeurig bekend zijn. Buffermengsels zijn in dit geval niet te gebruiken, omdat juist met de kennis van de standaardwaarde π_0 de waterstof-ionenconcentraties van buffer-oplossingen worden berekend. Gewoonlijk gebruikt men zoutzuur in kleine concentraties waaraan KCl is toegevoegd. De zuurconcentratie moet klein zijn ten einde de diffusiepotentiaal geen te groote waarde te doen krijgen, terwijl er aan den anderen kant een grens gesteld moet worden, opdat verontreinigingen uit de lucht of het glas niet storend werken. De hoeveelheid toegevoegd KCl moet dienen om de diffusiepotentiaal te elimineeren. Internationaal neemt men bij gebruik van de 0,1 n. kalomel-electrode als standaard-electrode algemeen de waarde aan, welke door SÖRENSEN (l.c.) is gevonden. Die waarde is berekend uit de E.M.K. van de keten: H-electrode — 0,01 n. HCl + 0,09 n. KCl — 0,1 n. kalomel-electrode. Daarbij heeft SÖRENSEN de p_H van het zoutzuur-kaliumchloride-mengsel berekend uit het electrisch geleidingsvermogen volgens het isohydrische principe van ARRHENIUS ¹⁾:

$$p_H = 2,038$$

Volgens ARRHENIUS wordt de dissociatiegraad van het zuur beheerscht door de concentratie van het gemeenschappelijk ion: de dissociatiegraden worden uit het electrisch geleidingsvermogen berekend.

¹⁾ Z. phys. Chem. 31, 204, (1899).

Volgens de tegenwoordige opvattingen neemt men voor sterke electrolyten een volledige dissociatie aan. De actieve massa van een ion a is echter niet gelijk aan de totale concentratie c , doch ten gevolge van inter-ionische krachten een functie hiervan:

$$a = f_a c$$

f_a is de activiteitscoëfficiënt van het betrokken ion.

Er zijn verschillende formules om dezen activiteitscoëfficiënt te berekenen o.a. door BJERRUM en BRÖNSTED ¹⁾ gegeven.

Echter, zodra de zoutconcentraties niet meer klein zijn, vindt men met behulp van deze formules evenmin een constante waarde voor π_0 als op de wijze van berekening door SÖRENSEN toegepast, terwijl bij een geringere zoutconcentratie het weinig uitmaakt, of men met de waterstof-ionenconcentratie dan wel met de activiteit der waterstof-ionen rekent.

Wel bestaat er een meer ingewikkelde formule van BJERRUM ter berekening van den activiteitscoëfficiënt, welke ook bij grooter zoutconcentratie slechts geringe verandering in de π_0 -waarde doet te voorschijn komen. Echter spelen in deze formule hydratatiecijfers een rol, terwijl het bestaan der hydratatie geenszins bewezen is. In tegendeel, van fysische zijde (DEBYE, HÜCKEL) is er op gewezen dat het waarschijnlijker is dat elektrische krachten tusschen ionen en oplosmiddel werkzaam zijn, dat het oplosmiddel als het ware geperforeerd is door de ionen ²⁾. De onderlinge elektrische afstooting van de in water opgeloste ionen komt hierop neer, dat zij zich bij voorkeur met H_2O -moleculen omhullen en niet met andere ionen. De z.g. hydratatiecijfers zouden dan geen reële betekenis hebben.

DEBYE en HÜCKEL berekenen op meer exacte wijze activiteitscoëfficiënten: echter is de theorie der activiteit nog niet „af” en verdient het aanbeveling zich te beperken tot het oude isohydrische principe en dus voor π_0 de waarde aan te nemen zooals SÖRENSEN deze reeds in 1909 heeft aangegeven,

Of dit dus de juiste standaardwaarde is, wordt in het midden gelaten; LEWIS, BRIGHTON en SEBASTIAN ³⁾, die de E. M. K. gemeten

¹⁾ J. Am. Chem. Soc. 44, 877. 942 (1922). Zie ook: WALDEN. Das Leitvermöge der Elektrolyte. Leipzig 1924.

²⁾ Hückel. Physik. Z. 26, 93, (1925).

³⁾ J. Am. Chem. Soc. 39, 2245, (1917).

hebben van de keten H-electrode — 0,01 n. HCl — 0,1 n. kalomel-electrode, dus zonder KCl, berekenen een waarde voor π_0 welke 2 m. Volt lager is dan die van SÖRENSEN.

Voor dit onderzoek maakt het ook weinig uit welke standaard-waarde aangenomen wordt, daar het slechts gaat om den temperatuurcoëfficiënt van π_0 te weten te komen.

Het eenige onderzoek over den temperatuurcoëfficiënt van de n-waterstofelectrode is door SÖRENSEN EN KOEFOED verricht ¹⁾. De metingen geschieden tegen de 0,1 n. kalomelelectrode in een luchtthermostaat. Verdere bijzonderheden worden niet vermeld. Uit den bekenden temperatuurcoëfficiënt van de 0,1 n. kalomel-electrode berekent SÖRENSEN, dat de potentiaal der n-waterstof-electrode bij stijgende temperatuur per graad 0,85 m. Volt daalt.

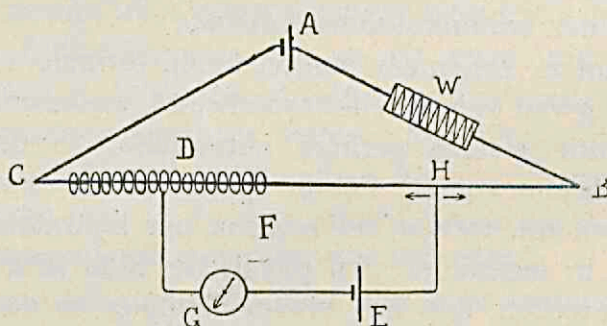


Fig. 1.

Daar het voor dit onderzoek noodig was de waterstof-ionen-concentratie van verschillende vloeistoffen te kennen bij hogere temperaturen en daar er in de literatuur weinig gegevens zijn over den temperatuurcoëfficiënt van de waterstofelectrode, leek het ons gewenscht dezen, zoowel als dien van de kalomelelectrode, te bepalen om aldus een voorstelling te krijgen van de betrouwbaarheid der methodiek.

Bij toepassing van de compensatie-methode van POGGENDORF-DU BOIS-REYMOND werd de Student's potentiometer met galvanometer van LEEDS en NORTHRUP gebruikt.

Deze potentiometer berust op het volgende principe (zie fig. 1). A is het stroomleverende element en E de onbekende E.M.K.,

¹⁾ SÖRENSEN. Compt. rend. d. Lab. d. Carlsberg, no. 9, (1912); SÖRENSEN en K. LINDERSTRÖM-LANG. Ibid. 15 no. 6, (1924).

terwijl tusschen C en F een aantal weerstanden van onderling dezelfde grootte zijn aangebracht, waarbij bovendien elke weerstand gelijk is aan dien van den draad FB. De weerstand kan zoowel bij D als H worden veranderd: de grove instelling geschiedt bij D, de fijnere bij H. Is nu door juiste schakeling van de weerstanden de zijketen stroomloos, wat met behulp van den galvanometer G geconstateerd kan worden, dan is:

$$E = \frac{DH}{BC} \times \text{potentiaalverschil B—C.}$$

Is nu b.v. de totale weerstand tusschen B en C 1000 Ohm en het potentiaalverschil 1 Volt, dan komt 1 Ohm overeen met een E.M.K. van 1 m. Volt. Leest men dus af voor $DH = a$ Ohm, dan is $E = a \times 0,001$ Volt en men kent dus direct de verlangde E.M.K.

Bij den Student's potentiometer nu is de totale weerstand tusschen de punten C en B 2300 Ohm en wel verdeeld in 22 klosjes van 100 Ohm en een draad met sleepcontact van 100 Ohm.

Men begint nu door in plaats van het onbekende element E een normaalelement in te schakelen en verplaatst de respectievelijke krukken van de weerstandklosjes en den verdeelden draad zoodanig, dat men de E.M.K. van het normaal element op de bijbehorende schaalverdeeling afleest (1,0184 Volt bij 18°). Nu regelt men de weerstandsbank W zoo, dat bij sluiting de zijketen stroomloos is. Dit komt hier op neer, dat de E.M.K. tusschen begin- en eindpunt van den potentiometer tot 2,3 Volt gereduceerd is. (Als stroombron A worden 2 accumulatoren gebruikt). Daar de totale weerstand 2300 Ohm bedraagt, komt dus 1 Ohm overeen met 1 m. Volt. Nu schakelt men het normaal element uit en het onbekende in en plaatst de krukken (zonder dat iets aan den weerstand W veranderd wordt!) zoodanig, dat de zijketen stroomloos is. Men kan dan de E.M.K. op den potentiometer direct aflezen.

De bijbehorende galvanometer met sterke demping maakt een aflezing tot op 0,1—0,05 m. Volt mogelijk.

Alvorens de potentiometer in gebruik te nemen werd het toestel eerst geijkt met behulp met 2 precisie-rheostaten (zie fig. 2). R_1 en R_2 zijn precisie-rheostaten. Gedurende het ijken is de

totale weerstand in R_1 en R_2 gelijk aan 2300 Ohm. De beginweerstand in R_1 is 1000 Ohm, die in R_2 1300 Ohm. De potentiometer wordt op 1,000 Volt gesteld en de weerstand Rheo zoodanig geregeld, dat de zijketen stroomloos is, hetgeen met behulp van den galvanometer G te constateeren is. Nu wordt de potentiometer op 0,900 Volt (enz.) gesteld, de weerstand in R_1 900 Ohm gemaakt, in R_2 1400 Ohm, enz. enz.

De resultaten zijn, zooals uit de tabel blijkt, bevredigend.

Stand potentiometer	Wijst te hoog
1,0	0,1 m. Volt
0,9	0,0
0,8	0,0
0,7	0,0
0,6	— 0,1
0,5	— 0,1
0,4	— 0,1
0,3	— 0,1
0,2	— 0,1
0,1	— 0,1
Stand draad	
0,01 (10)	0,0
0,02 (20)	0,0
0,03 (30)	0,0
0,04 (40)	— 0,1
0,05 (50)	— 0,1
0,06 (60)	— 0,2
0,07 (70)	— 0,2
0,08 (80)	— 0,2
0,09 (90)	— 0,2
0,095 (95)	— 0,2
0,098 (98)	— 0,3
0,099 (99)	— 0,4

Omdat bij deze proeven de temperatuur geleidelijk werd opgevoerd, was een luchtthermostaat minder geschikt voor ons doel, daar het bij gebruik hiervan veel te lang duurt voor de electrode-vaten de gewenschte temperatuur hebben aangenomen. De be-

palingen werden dus in een waterthermostaat verricht, waarbij een laag vloeibare paraffine het hinderlijke, eventueel storende verdampen voorkwam. Hoewel MICHAËLIS (Die Wasserstoffionen-konzentration, Berlin 1914) het gebruik van een waterthermostaat afraadt, heeft ons onderzoek op dit punt geen moeilijkheden ondervonden. De temperatuur werd tot op $0,1^{\circ}\text{C}$ constant gehouden, hetgeen voor ons doel voldoende was.

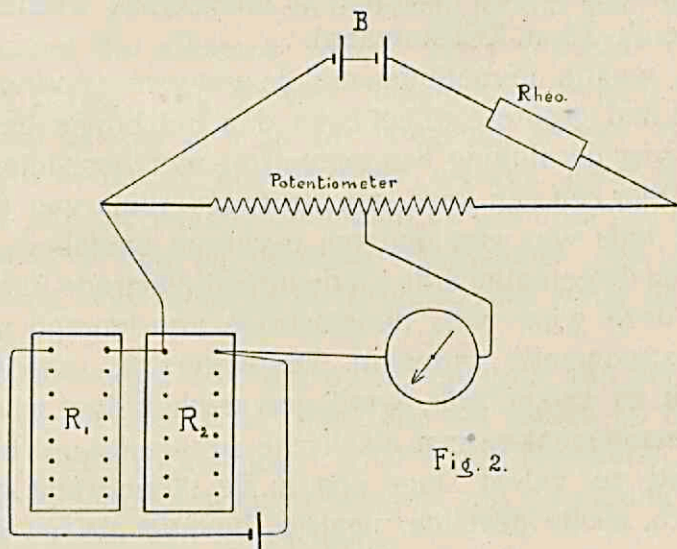


Fig. 2.

Daar de gebruikelijke vormen van electrode-vaten minder geschikt zijn indien men een waterthermostaat aanwendt, moest de apparatuur eenigszins worden gewijzigd. Het electrode-vat voor de kalomelelectrode was uit Jena-normaalglas vervaardigd en had een inwendige diameter van 2 cm en een hoogte van 7 cm. Het was gesloten door een twee maal doorboorde gummi-stop: door de eene opening stak de capillair, waarin van onderen een stukje platina was gesmolten, hetwelk contact maakte met het kwik, terwijl door de andere de verbindingshevel met het tweede electrode-vat werd aangebracht. Deze verbindingshevel was een u-vormige buis met een inwendigen diameter van 0,5—1 mm. Als verbindingsvloeistof deed dienst 1,75 respectievelijk 3,5 n. KCl, waaraan 2 % agar-agar was toegevoegd. De agar-agar werd boven de vrije vlam in de zout-oplossing opgelost, gefiltreerd en de warme vloeistof in de capillair gezogen. Daar nu tijdens het afkoelen en stollen de agar-houdende vloeistof

stof zich uit de einden van de capillair terugtrekt, werd met behulp van een stukje gummislang en een stukje capillair de u-buis aan beide einden verlengd zoodanig, dat een verbinding glas op glas werd verkregen. Was de buis gevuld en afgekoeld, dan werden voorzichtig de stukjes gummislang langs de u-buis naar boven geschoven en de losse stukjes capillair loodrecht op de verschuivingsrichting afgenomen. Indien de verbindingshevels niet in gebruik waren werden ze met beide beenen in 1,75 respectievelijk 3,5 n. KCl bewaard.

Het vat, waarin de metingen met de waterstofelectrode werden uitgevoerd had grootere afmetingen dan het boven beschreven. Ook hier was de sluiting een gummistop met verschillende doorboringen. Door een van deze stak de toevoerbuis van de waterstof. Deze buis was van onderen u-vormig omgebogen, terwijl een deel van de geplatineerde platinadraad-electrode in het buisje stak. Op deze wijze was de electrode voortdurend in contact met de instroomende waterstof. De waterstof, ontwikkeld uit zuiver zink en zwavelzuur, werd gewasschen door zilvernitraat, kaliumpermanganaat en een alkalische pyrogallool-oplossing. Ten slotte werd ze geleid door een in de thermostaat geplaatste waschflesch, welke dezelfde vloeistof bevatte als het electrodevat. Door een tweede doorboring van de kurk kon de verbindingshevel worden aangebracht, terwijl de overtollige waterstof door een derde doorboring kon ontwijken.

Indien men de normaal-kalomelelectrode verwarmt tot een bepaalde temperatuur en de electrode zonder schudden rustig in de thermostaat laat staan, dan behoudt zij langen tijd de potentiaal, behoorende bij de oorspronkelijke temperatuur. Het duurt soms 2 uur en langer voor het evenwicht zich heeft hersteld, en wil men zeker zijn van de waargenomen E. M. K. dan moet men nog langer wachten om te controleeren of de E. M. K. inderdaad constant is.

Schudt men de electrode bij de gewenschte temperatuur gedurende enkele minuten, dan moet worden gewacht tot het gesuspendeerde kalomel volkomen is bezonken, daar anders een te edele potentiaal wordt waargenomen, en ook in dit geval kost alles veel tijd, daar men toch steeds controle-metingen moet verrichten. Meet men reeds terwijl de vloeistof nog troebel is

van het opgeschudde kalomel, dan kan men fouten maken van 1 tot 1,5 m. Volt. Een ander bezwaar is, dat de kalomelelectrode, nadat ze op hoogere temperatuur geweest is na het afkoelen tot kamertemperatuur niet meer de oorspronkelijke potentiaal vertoont. Zoo kon worden waargenomen, dat een tot 60° verwarmde electrode bij 18° een potentiaal had, welke 5 m. Volt positiever was dan oorspronkelijk. Deze afwijking kan het gevolg zijn van zoowel het oververzadigd zijn van de vloeistof aan kalomel na het afkoelen als van het veranderde evenwicht:

$\text{Hg}^{++} + \text{Hg} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{++}$. Bij hoogere temperatuur verandert dit evenwicht en het herstelt zich slechts langzaam na het afkoelen. Indien de elektroden na het afkoelen worden geschud en men wacht tot alles bezonken is, of indien de electrodevloeistof wordt ververscht door een bij dezelfde temperatuur geschudde 1 n. KCl-oplossing met HgCl en kwik, vindt men weer de oorspronkelijke waarden.

Uit dit alles blijkt dus, dat bij het gebruik van een kalomel-electrode als standaard, het electrode-vat steeds op die temperatuur moet worden gehouden, waarbij wordt gemeten. Bij steeds wisselende temperaturen is het werken met de kalomelelectrode als standaard niet aan te bevelen.

Om na te gaan of het inderdaad mogelijk is een kalomel-electrode te gebruiken bij steeds wisselende temperaturen (in de literatuur wordt over eenige experimenteele moeilijkheid niet gerept (WALBUM ¹⁾), werd de temperatuurcoëfficiënt bepaald van de n. kalomelelectrode. Door vergelijking van de aldus gevonden waarden met de door RICHARDS ²⁾ opgegevene, zouden we kunnen concludeeren of onze opstelling en methode goed was.

Er werden twee verschillende elektroden gebruikt, terwijl een derde electrode, geplaatst in een Dewar's vat, door smeltend ijs op 0° werd gehouden. Eerst werd nu gecontroleerd of de elektroden, bij 18° met elkaar verbonden, geen potentiaalverschil vertoonden. De resultaten zijn in de volgende tabellen weergegeven ³⁾.

¹⁾ Compt. rend. d. l. Soc. Biol. 83, 707 (1920).

²⁾ Z. phys. Chem. 24, 49, (1897).

³⁾ I. M. Kolthoff en F. Tekelenburg. Versl. Kon. Ac. v. W. 35, 190, (1926).

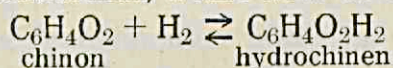
Kal. electr. I temp. (—)	Kal. electr. II temp. (+)	E. M. K. in Volts	Temp. coëff.
0°	18,6°	0,0114	0,00061
0°	26,2°	0,0155	0,00060
0°	30,3°	0,0175	0,00057
0°	40,2°	0,0231	0,00057
0°	50,2°	0,0288	0,00057
0°	60,2°	0,0343	0,00056
			gemiddeld: 0,00059
			tusschen 0° en 30°: 0,00058

Kal. electr. I temp. (—)	Kal. electr. III temp. (+)	E. M. K. in Volts	Temp. coëff.
0°	26,2°	0,0161	0,00061
0°	30,4°	0,0184	0,00060
0°	40,2°	0,0229	0,00057
0°	50,1°	0,0291	0,00058
			gemiddeld: 0,00059
			tusschen 0° en 30°: 0,00060

Bij hogere temperaturen wordt de potentiaal positiever.

De gevonden temperatuurcoëfficiënt is dus in goede overeenstemming met het resultaat der nauwkeurige metingen van RICHARDS (l.c.) die 0,00061 opgeeft.

Hoewel de kalomelelectrode dus, indien men met de noodige voorzorgen werkt, te gebruiken is, zal voor metingen bij steeds andere temperaturen een vergelijkingselectrode welke zich vlugger instelt, wenschelijker zijn. Daarom werd nagegaan of de chinhydron-electrode, geplaatst in een oplossing van 0,01 n. HCl + 0,09 n. KCl, voor genoemd doel bruikbaar is. Deze electrode heeft een bepaalden waterstofdruk, welke door de omkeerbare reactie:



wordt beheerscht. De chinhydron-electrode kan in vele gevallen in plaats van de waterstofelectrode toegepast worden. Vooral BIILMANN en medewerkers hebben veel werk op dit gebied gepresteerd ¹⁾. Een voorstel om de chinhydronzoutzuurelectrode

¹⁾ Voor literatuur zie: I. M. KOLTHOFF. Chem. Weekbl. **22**, (1925).

als vergelijkingselectrode aan te wenden is reeds door VEIBEL ¹⁾ gedaan. Hij bepaalde den temperatuurcoëfficiënt van de cel: Pt-chinhydron, electrolyt, waterstof-Pt, bij verschillende temperaturen (0° — 18°). Ook BILMANN en KRARUP ²⁾ verrichtten dergelijke metingen (0° — 37°). Zij vonden dat de potentiaal-temperatuurcurve van de chinhydronelectrode een rechte is, terwijl de temperatuurcoëfficiënt van de E. M. K. van genoemde cel — 0.00074 bedraagt.

Om deze waarde te verifiëren hebben we een en ander gecontroleerd. Ter elimineering van de diffusiepotentiaal werd de extrapolatiemethode van BJERRUM ³⁾ toegepast.

Er zijn verschillende manieren aangegeven om de fouten, door de diffusiepotentiaal veroorzaakt, uit te schakelen. Zoo is het mogelijk in sommige gevallen de diffusiepotentiaal met behulp van door PLANCK ⁴⁾ gegeven formules te berekenen. TOWER ⁵⁾ heeft deze methode iets veranderd.

Een andere weg is de diffusiepotentiaal te verminderen door een indifferente electrolyt in overmaat toe te voegen aan beide electrode-vloeistoffen, zoodat de concentraties van deze electrolyt in beide half-elementen gelijk is en veel grooter dan die der overige aanwezige stoffen ⁶⁾.

OSTWALD-LUTHER ⁷⁾ bevelen de methode van BJERRUM aan: de verbinding der beide vloeistoffen wordt door middel van een 3,5 n. KCl-oplossing gemaakt. Bovendien wordt een tweede meting met 1,75 n. KCl als verbindingsvloeistof verricht. Wordt de E. M. K. door π voorgesteld, dan geldt de betrekking:

$$\pi = \pi_{3,5} + (\pi_{3,5} - \pi_{1,75})$$

MICHAËLIS ⁸⁾ neemt op de gebruikelijke hierboven genoemde manier een verzadigde KCl-oplossing als tusschenvloeistof, doch plaatst tusschen deze en de electrode de met KCl verzadigde electrode-vloeistof.

¹⁾ J. Chem. Soc. **123**, 2203, (1923).

²⁾ J. Chem. Soc. **125**, 1954, (1924).

³⁾ Z. phys. Chem. **53**, 428, (1905); Z. f. Elektroch. **17**, 58, 389, (1911).

⁴⁾ Wied. Ann. **40**, 581, (1890).

⁵⁾ Z. f. phys. Chem. **20**, 198, (1896).

⁶⁾ BUGARSZKY. Z. f. anorg. Chem. **14**, 150, (1897).

⁷⁾ Phys. chem. Messungen. 4 Aufl. 489.

⁸⁾ Bioch. Z. **141**, 394, (1923); Ibid. **142**, 398, (1923).

LAMB en LARSON ¹⁾ maken gebruik van de z.g. „flowing junction”, waarbij telkens een versch aanrakingsoppervlak wordt verkregen.

Echter zijn de uitkomsten van al deze verschillende werkwijzen niet beter dan van de door BJERRUM toegepaste, terwijl deze laatste tevens zeer eenvoudig is. Ook ATEN en VAN DALFSEN ²⁾ geven de voorkeur aan BJERRUM's extrapolatie-methode.

Gemeten werd dus de E.M.K. van het element $H/Pt - HCl$ 0,01 n. + KCl 0,09 n. — chinhydron/ Pt . bij verschillende temperaturen. Correcties werden aangebracht voor barometerstand en diffusiepotentiaal. (Zie voor correctie barometerstand tabel I).

Bar.	Waterstof-electr. (—)	Chinhydron-electr. (+)	E. M. K. gemeten	E. M. K. gecorrig.	Temp. coëff.
754,4	18°	18°	0,7034	0,7037	
	30°	30°	0,6941	0,6947	0,00075
	40°	40°	0,6856	0,6867	0,00077
	50°	50°	0,6771	0,6790	0,00077
	60°	60°	0,6671	0,6704	0,00079
	70°	70°	0,6552	0,6608	0,00082
gemiddeld: 0,00078					
Bar.	Waterstof-electrode	Chinhydron-electrode	E. M. K. gemeten	E. M. K. gecorrig.	Temp. coëff.
751,1	18°	18°	0,7033	0,7037	
	25°	25°	0,6975	0,6981	0,00080
	30°	30°	0,6937	0,6944	0,00077
	40°	40°	0,6855	0,6867	0,00077
	50°	50°	0,6770	0,6790	0,00077
	60°	60°	0,6655	0,6689	0,00083
	70°	60°	0,6550	0,6607	0,00083
gemiddeld: 0,00079					

In deze cijfers blijkt bij hogere temperaturen een zekere gang aanwezig te zijn. Het is niet onwaarschijnlijk dat de chinhydron-zoutzuurelectrode bij hogere temperatuur minder houdbaar is. Om dit na te gaan werd het element dat bij 25° een E.M.K. van 0.6981 Volt vertoonde, na verwarmd te zijn tot 60° en

¹⁾ J. Am. Chem. Soc. **42**, 229, (1920); Ibid. **43**, 2563, (1921).

²⁾ Rec. **45**, 177, (1926).

weer afgekoeld tot 25°, bij deze laatste temperatuur weer gemeten. De E.M.K. bedroeg 0,6913 Volt, d.i. dus 6,8 m. Volt te laag.

Ook werd geconstateerd dat de chinhydronelectrode slechts korten tijd bij temperaturen van 60°—70° constant blijft.

Werd nu bij 50°, 60° en 70° de chinhydronelectrode telkens vernieuwd, dan werd gevonden:

Bar.	Waterstof-electrode	Chinhydronelectrode	E. M. K. gemeten	E. M. K. gecorrig.	Temp. coëff.
754,4	50°	50°	0,6779	0,6798	0,00069
	60°	60°	0,6688	0,6721	0,00077
	70°	70°	0,6580	0,6636	0,00085
	gemiddeld: 0,00077				

Bij de volgende reeks is de chinhydronelectrode bij 60° vernieuwd.

Bar.	Waterstof-electrode	Chinhydronelectrode	E. M. K. gemeten	E. M. K. gecorrig.	Temp. coëff.
754,5	18°	18°	0,7034	0,7037	
	30°	30°	0,6942	0,6943	0,00074
	40°	40°	0,6857	0,6868	0,00077
	60°	60°	0,6687	0,6729	0,00073
gemiddeld: 0,00075					

Echter schuilt bij al deze metingen wellicht een fout in het feit, dat de verbindings-u-buis tusschen de beide halfelementen niet overal dezelfde temperatuur heeft als deze, daar slechts de electrode-vaten geheel in de thermostaat stonden. Om nu na te gaan of dit werkelijk van grooten invloed is op den bepaalden temperatuurcoëfficiënt werd gebruik gemaakt van een element waarbij dit bezwaar niet bestond. Zoowel de beide electroden als de verbindingsvloeistof bevonden zich in het thermostaat-water. Het gebruikte toestel is in fig. 3 afgebeeld. Het eene been diende als vat voor de waterstof-, het andere als vat voor de chinhydronelectrode. Beide vaten waren gevuld met dezelfde vloeistof (0,01 n. HCl + 0,09 n. KCl). Om te voorkomen dat er chinhydronelectrode in het waterstofelectrode-vat diffundeerde, werd nog

een verbindingsvat aangebracht dat eveneens met de electrode-

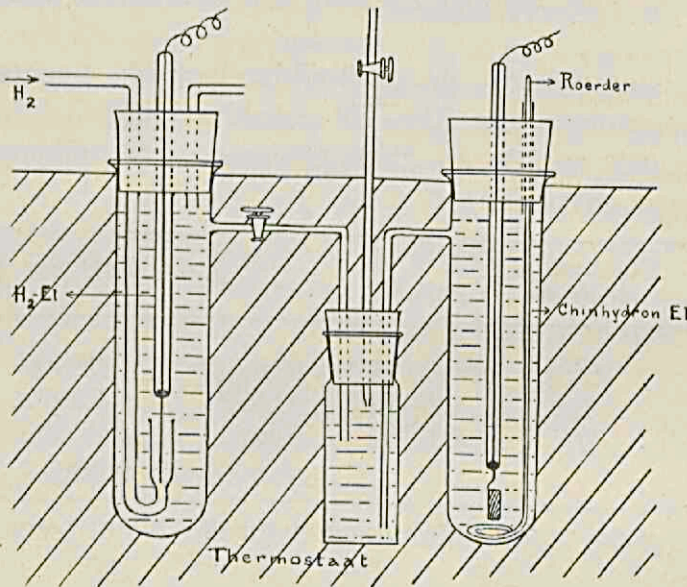


Fig. 3.

vloeistof was gevuld. Een diffusiepotentiaal kon dus niet optreden. In het vat, waarin de chinhydronelectrode was gedompeld, was een glazen roerder aangebracht, zoodat de vloeistof bij de betreffende temperaturen kon worden geroerd en op deze wijze snel kon worden

verzadigd met chinhydrone. De verbindingskraan, welke ook in de thermostaat was gedompeld, werd bij de meting met behulp van een houten gaffel geopend en na de aflezing weer gesloten. Het bleek nu, dat met dit element praktisch dezelfde resultaten verkregen werden als met de eerste opstelling.

Bar	Temp.	E. M. K. gemeten	E. M. K. gecorrig.	Temp. coëff.
771.7	18°	0,7032	0,7033	0,00076 0,00076 0,00077
	25°	0,6978	0,6980	
	30°	0,6938	0,6942	
	40°	0,6857	0,6865	
Bar	Temp.	E. M. K. gemeten	E. M. K. gecorrig.	Temp. coëff.
767.3	18°	0,7034	0,7035	0,00078 0,00077
	40°	0,6855	0,6864	
	50°	0,6770	0,6787	

Ook metingen met enkele andere electrolyten leverden een zelfde resultaat.

0,1 mol. sec. Na-citraat.

Bar	Temp.	E. M. K. gemeten	E. M. K. gecorrig.	Temp. coëff.
767,0	25°	0,6975	0,6978	
	30°	0,6935	0,6940	0,00076
	40°	0,6854	0,6863	0,00077
	50°	0,6770	0,6787	0,00076
	60°	0,6685	0,6715	0,00075

0,1 mol. sec. Na-citraat.

Bar	Temp.	E. M. K. gemeten	E. M. K. gecorrig.	Temp. coëff.
763,3	18°	0,7036	0,7039	
	30°	0,6945	0,6950	0,00074
	40°	0,6855	0,6868	0,00078
	50°	0,6777	0,6795	0,00076
	60°	0,6685	0,6715	0,00077

0,05 mol. Na-bitartraat.

Bar	Temp.	E. M. K. gemeten	E. M. K. gecorrig.	Temp. coëff.
761,6	18°	0,7035	0,7038	
	30°	0,6943	0,6949	0,00074
	40°	0,6867	0,6877	0,00073
	50°	0,6773	0,6791	0,00077

Uit deze gegevens kunnen we dus besluiten, dat de temperatuurcoëfficiënt van het element H/Pt — electrolyt — chinhydron/Pt. bedraagt: $-0,00076 \pm 0,00002$.

In de volgende tabel wordt het resultaat meegedeeld hetwelk verkregen is bij het meten van den temperatuurcoëfficiënt der chinhydron-electrode in het standaard zoutzuur-mengsel. Gemeten

werd tegen een chinhydronelectrode, welke op 0° gehouden werd. Oorspronkelijk hadden de beide electroden bij 18° tegen elkaar gemeten een E. M. K. van 0,0 m. Volt.

Chinhydron-electrode I (+)	Chinhydron-electrode II (-)	E. M. K. in Volts	Temp. coëff.
0°	18°	0,0054	0,00030
0°	25°	0,0074	0,00030
0°	30°	0,0092	0,00031
0°	40°	0,0123	0,00031
0°	50°	0,0152	0,00030
0°	60°	0,0183	0,00030
gemiddeld: — 0,00030			

Ook werd een reeks metingen verricht tegen een op 0° gehouden n. kalomelelectrode.

Kalomel-electrode (-)	Chinhydron-electrode (+)	E. M. K. in Volts	Temp. coëff.
0°	18°	0,3090	0,00036
0°	25°	0,3064	0,00032
0°	30°	0,3048	0,00034
0°	40°	0,3014	0,00034
0°	50°	0,2980	0,00031
0°	60°	0,2949	
gemiddeld: — 0,00033			

De chinhydronelectrode, geplaatst in het standaard zoutzuurmengsel heeft dus een temperatuurcoëfficiënt van — 0,00031.

Vervolgens werd de temperatuurcoëfficiënt bepaald van de waterstofelectrode, welke laatste in aanraking was met het standaard-zoutzuur-mengsel. De metingen zijn uitgevoerd tegen de chinhydronelectrode in hetzelfde mengsel, gehouden op 0°.

Bar.	Chinhydron-electr. (+)	Waterstof-electr. (—)	E. M. K. gemeten	E. M. K. gecorrig.	Temp. coëff.
756.8	0°	18°	0,7093	0,7096	0,00046
	0°	25°	0,7060	0,7064	0,00046
	0°	30°	0,7035	0,7041	0,00046
	0°	40°	0,6985	0,6995	0,00047
	0°	50°	0,6930	0,6948	0,00052
	0°	60°	0,6865	0,6896	0,00049
	0°	70°	0,6793	0,6847	0,00047
					gemiddeld: + 0,00047

Als gemiddelde waarde kan dus worden aangenomen: $+0,00046 \pm 0,00002$.

Daar de chinhydron-electrode in het zoutzuur-kaliumchloride mengsel een temperatuurcoëfficiënt heeft van $-0,00031$, de waterstof-electrode in dezelfde vloeistof $+0,00046$, zoo moet het element chinhydron-electrode/electrolyt/waterstof-electrode, beide in dezelfde vloeistof, een temperatuurcoëfficiënt van $-0,00077$ vertoonen, hetgeen in overeenstemmig is met de gevonden waarde door de directe meting van de E. M. K. van genoemd element: $-0,00076$ tusschen 0° en 60° .

E. BILMANN en KRARUP (l.c.) vonden tusschen 0° en 40° : $-0,00074 \pm 0,00002$.

Uit den temperatuurcoëfficiënt van de waterstof-electrode in het standaard zoutzuur-kaliumchloride mengsel is nu ook de temperatuurcoëfficiënt van de normaal-waterstof-electrode te berekenen.

De p_H van het standaardmengsel bedraagt 2,038. Nemen we aan, dat deze p_H onveranderd blijft bij hogere temperatuur (de dissociatiegraad van HCl verandert bij toenemende temperatuur slechts weinig) dan is de E. M. K. van het element H-electrode/0,01 n. HCl + 0,09 n. KCl/vloeistof 1 normaal aan H-ionen, H-electrode:

$$\pi = 2,038 \times \frac{RT}{F}$$

Rekent men de waarde uit voor π bij een temperatuur T en die bij een temperatuur $T + 1$, dan vindt men dat de E. M. K. toeneemt met 0,0004 Volt. Daar de potentiaal van de waterstof-electrode ten opzichte van het standaardmengsel per graad

0,00047 Volt toeneemt, en deze electrode de kathode van genoemd element is, moet dus de potentiaal van de waterstof-electrode ten opzichte van de vloeistof normaal aan H-ionen, per graad met 0,00087 Volt toenemen, of wel: de temperatuur-coëfficiënt van de normaalwaterstofelectrode is $+ 0,00087$.

SÖRENSEN berekend uit de cijfers van KOEFOED (l.c.) $- 0,00085$. Het minteeken is waarschijnlijk aan een vergissing toe te schrijven.

Uit het voorgaande blijkt dus, dat de kalomelectrode bij wisselende temperaturen niet als standaard electrode is aan te bevelen. De evenwichtstoestand wordt bij verandering van temperatuur slechts langzaam bereikt, terwijl kalomel in gesuspendeerden toestand invloed op de potentiaal heeft. In het bijzonder stelt het evenwicht zich uiterst langzaam in, wanneer men een electrode van hogere temperatuur op lagere brengt.

MICHAËLIS ¹⁾ beveelt als vergelijkings-electrode een azijnzuur-acetaatmengsel, waarin een waterstofelectrode, aan.

Bij dit onderzoek heeft de chinhydronelectrode geplaatst in het standaard zoutzuur-kaliumchloride mengsel van SÖRENSEN als vergelijkings-electrode zeer voldaan. Tot een temperatuur van 40° blijft de potentiaal langen tijd constant: bij hogere temperaturen zijn evenwel veranderingen merkbaar wanneer men eenigen tijd laat staan. Gedeeltelijk kan dit een gevolg zijn van een vervluchtiging van chinon, doch bovendien schijnt er een reactie plaats te hebben tusschen chinon en zoutzuur²⁾. Men vindt n.l. ook na het verwarmen van chinhydron met de electrodevloeistof, bij 60° in een gesloten vat, dat na het afkoelen de potentiaal is gedaald.

Na het langzaam opwarmen van een chinhydronelectrode tot 60° kon na afkoeling tot 18° geconstateerd worden, dat de potentiaal met 6 tot 8 m. Volt was verminderd. Omdat echter de chinhydronelectrode zeer vlug voor gebruik gereed is, bestaat er geen bezwaar om bij 50° respectievelijk 60° en 70° de vergelijkings-electrode te vernieuwen. De electrode wordt dan uitgegloeid, nieuw zoutzuur-kaliumchloride toegevoegd en in het

¹⁾ Die Wasserstoffionenkonzentration, Berlin 1914, blz. 148.

²⁾ Ook is het mogelijk dat de oplosbaarheid van chinon en hydrochinon verschillen. Een chinon-chinhydron- resp. hydrochinon-chinhydronelectrode zou dan betere resultaten moeten geven.

thermostaatwater gedurende 3 minuten geschud. Er moet zooveel chinhydron toegevoegd worden totdat de vloeistof verzadigd is. Bij 70° blijft de potentiaal ± 15 minuten constant.

Bij reeksen metingen die op verschillende dagen onder dezelfde omstandigheden werden uitgevoerd vonden we tot op 0,2 m. Volt overeenstemmende resultaten.

Principieel echter is voor het meten bij hogere temperaturen de waterstofelectrode in het standaard zuurmengsel te verkiezen.

Gebruikt men de chinhydron-zoutzuurelectrode als vergelijkings halfelement, dan moet om de p_H uit de formule:

$$p_H = \frac{\pi - \pi_0}{0,0001983 T} \quad (9)$$

te berekenen, π_0 , d.i. de E. M. K. van de vergelijkingselectrode ten opzichte van de normaal waterstofelectrode bij alle temperaturen bekend zijn. De standaard electrode bevat een vloeistof van bekende p_H ; in geval men de zoutzuur-electrode gebruikt, is deze 2,04 (nauwkeuriger 2,038). We kunnen deze waarde bij de verschillende temperaturen als constant beschouwen, daar de dissociatie-grad van zoutzuur practisch niet verandert.

Voor de E. M. K. van de keten: chinhydronelectrode/electrolyt/H-electrode geldt:

$$E = 0,7038 - 0,00076 (t - 18^\circ)$$

We krijgen door toepassing van formule (9)

$$2,04 = \frac{0,7038 - 0,00076 (t - 18) - \pi_0}{0,0001983 T} \quad (10)$$

of:

$$\pi_0 = 0,7038 - 0,00076 (t - 18) - 2,04 \times 0,0001983 T \quad (11)$$

Meet men dus met de waterstofelectrode tegen de standaard chinhydronelectrode een E. M. K. van π , dan is de p_H :

$$p_H = \left\{ \pi - \frac{0,7038 + 0,00076 (t - 18) + 2,04 \times 0,0001983 T}{0,0001983 T} \right\} \quad (12)$$

of:

$$p_H = 2,04 + \left\{ \pi - \frac{0,7038 + 0,00076 (t - 18)}{0,0001983 T} \right\} \quad (13)$$

In tabel II vindt men de waarden voor $0,7038 - 0,00076(t - 18)$ benevens $\log 0,0001983 T$ voor verschillende temperaturen aangegeven.

Gebruikt men voor de vloeistof, waarvan de p_H bepaald moet worden, ook een chinhydronelectrode, dan wordt de formule:

$$p_H = 2,04 \pm \frac{\pi}{0,0001983 T} \quad (14)$$

Heeft de vloeistof met onbekende p_H een waterstofionenconcentratie groter dan de vergelijkingselectrode dan is deze laatste de kathode van het element en heeft de tweede term van het tweede lid van bovenstaande vergelijking het minus-teeken.

Volgens de hierboven beschreven methode is nu de verandering van de p_H met de temperatuur van de voor het bacteriologisch onderzoek gebruikte buffermengsels en oplossingen van organische zuren bepaald.

De ter sprake komende chemicaliën waren alle KAHLBAUM-preparaten welke zoo mogelijk ongekristalliseerd of gedistilleerd en door karakteristieke reacties werden geïdentificeerd.

α en β -oxy-boterzuur zijn zonder nader onderzoek gebruikt, daar wij hiervan slechts weinig tot onze beschikking hadden.

Meestal is zoowel van de waterstofelectrode als van de chinhydronelectrode gebruik gemaakt. De metingen met behulp van deze laatste electrode zijn makkelijker en vlugger uit te voeren dan die met waterstofelectrode verricht. Echter is het chinhydron slechts in zuur milieu te gebruiken, daar in alkalische vloeistoffen het hydrochinon, dat zich als een zwak zuur gedraagt, met de hydroxyl-ionen reageert. Bovendien heeft in alkalisch milieu makkelijk oxydatie van het hydrochinon plaats. Evenmin is het chinhydron voor alle zure vloeistoffen toe te passen, daar zijn componenten chinon en hydrochinon makkelijk met verschillende stoffen in reactie treden. Daarom is het noodzakelijk de uitkomsten met behulp van de chinhydronelectrode verkregen, te vergelijken met die, welke door middel van metingen met de waterstofelectrode zijn bepaald. In de volgende tabellen zijn de verkregen resultaten verzameld.

In de eerste kolom is de samenstelling van de electrode-vloeistof aangegeven. In enkele gevallen zijn willekeurige hoe-

veelheden van twee verschillende oplossingen met elkaar gemengd: men vindt dan achter de ter sprake komende vloeistoffen „mengsel”. Indien geen mengverhoudingen worden vermeld bestaat de vloeistof uit aequivalente hoeveelheden van de betreffende componenten.

De tweede kolom geeft de temperatuur aan, de derde de barometerstand. In de vierde kolom vindt men de E.M.K. gemeten met 1,75 n. KCl als verbindingsvloeistof, in de vijfde kolom de overeenkomstige waarde bij gebruik van 3,5 n. KCl. Onder $\pi_{\text{gecorrigeerd}}$ in de zesde kolom wordt de door extrapolatie volgens BJERRUM (l.c.) verkregen waarde van de E.M.K. gevonden, waarbij tegelijkertijd voor een barometerstand van 76 cm. is gecorrigeerd. Kolom 7 vermeldt de hieruit berekende p_H . Dit alles heeft betrekking op de waterstofelectrode. Kolom 10 bevat de geëxtrapoleerde waarde van de E.M.K. voor de chinhydronelectrode, terwijl kolom 11 de daaruit berekende p_H weergeeft.

Zoo is P_H van 0,1 m. mierenzuur bij 18° als volgt berekend:

De E.M.K. gevonden bij gebruik van 1,75 n., resp. 3,5 n. KCl als verbindingsvloeistof bedroeg $\pi_{1,75} = 0,7173$ Volts en $\pi_{3,5} = 0,7179$ Volts. De correctie voor de barometerstand bedraagt volgens tabel (I) 0,2 m. Volt. Dit gesubstitueerd in formule (13):

$$p_H = 2,04 + \frac{0,7187 - 0,7038}{0,0001983 \times 291} = 2,30.$$

Bij gebruik van de chinhydronelectrode geldt voor dezelfde vloeistof de volgende berekening:

$$\pi_{1,75} = 0,0225, \quad \pi_{3,5} = 0,0205, \quad \text{zoodat} \quad \pi_{\text{gecorrigeerd}} = 0,0185$$

Gesubstitueerd in formule (14):

$$p_H = 2,04 + \frac{0,0185}{0,0001983 \times 291} = 2,36.$$

HOOFDSTUK II

De verandering van de waterstof-ionenconcentratie van eenige organische zuren en buffermengsels met de temperatuur

Electrodevloeistof	Waterstofelectrode						Chinhydronelectrode			
	Temp.	Bar.	$\pi_{1,75}$	$\pi_{3,5}$	$\pi_{\text{gec.}}$	p_H	$\pi_{1,75}$	$\pi_{3,5}$	$\pi_{\text{gec.}}$	p_H
Mierenzuur 0,1 m.	18°	763,2	0,7173	0,7179	0,7187	2,30	0,0225	0,0205	0,0185	2,36
<i>Onscherpe aflezing bij gebruik van H-electrode.</i>	30°		0,7103	0,7108	0,7118	2,32	0,0208	0,0203	0,0198	2,36
	40°		0,7036	0,7042	0,7058	2,34	0,0212	0,0210	0,0208	2,37
<i>Berekend volgens formule(4)</i>	50°		0,6973	0,6975	0,6995	2,35	0,0228	0,0220	0,0212	2,37
$p_{H_{18^\circ}} = 2,35.$	60°		0,6888	0,6890	0,6923	2,34	0,0238	0,0234	0,0230	2,38
Mierenzuur 0,1 m.	20°	762	0,7863	0,7870	0,7880	3,52	0,0980	0,0962	0,0944	3,66
Na-formiaat 0,1 m.	30°		0,7833	0,7839	0,7851	3,54	0,0982	0,0976	0,0970	3,65
<i>Met de chinhydronelectrode</i>	40°		0,7790	0,7798	0,7816	3,56	0,1002	0,1000	0,0998	3,65
<i>waarschijnlijk de juiste waarde.</i>	50°		0,7750	0,7752	0,7772	3,56	0,1038	0,1037	0,1036	3,66
<i>Berekend volgens formule(5)</i>	60°		0,7699	0,7704	0,7740	3,58	0,1081	0,1078	0,1075	3,66
$p_{H_{18^\circ}} = 3,69.$										
Aziijnzuur 0,1 m.	18°	763,7	0,7468	0,7473	0,7480	2,80	0,0444	0,0442	0,0440	2,80
	30°		0,7405	0,7412	0,7424	2,83	0,0475	0,0472	0,0469	2,82
	40°		0,7350	0,7357	0,7374	2,85	0,0498	0,0495	0,0492	2,83
	50°		0,7291	0,7297	0,7321	2,86	0,0510	0,0517	0,0524	2,84
	60°		0,7215	0,7220	0,7256	2,85	0,0543	0,0542	0,0541	2,85
Aziijnzuur 0,1 m.	25°	770	0,8475	0,8485	0,8497	4,60	0,1520	0,1522	0,1524	4,62
Na-acetaat 0,1 m.	40°		0,8453	0,8457	0,8469	4,61	0,1607	0,1608	0,1609	4,63
<i>Standaardmengsel van</i>	50°		0,8423	0,8430	0,8453	4,63	0,1670	0,1673	0,1676	4,65
<i>Michaelis: $p_H = 4,63$ (18°).</i>	60°		0,8395	0,8403	0,8440	4,65	0,1760	0,1762	0,1764	4,71
<i>Berekend volgens formule(5)</i>										
$p_{H_{25^\circ}} = 4,75.$										
Oxaalzuur 0,1 m.	18°	758	0,6603	0,6578	0,6556	1,21	0,0402	0,0430	0,0458	1,25
<i>Berekend volgens formule(4)</i>	30°		0,6504	0,6479	0,6460	1,23	0,0417	0,0444	0,0471	1,26
	40°		0,6416	0,6390	0,6374	1,24	0,0428	0,0454	0,0480	1,27
	50°		0,6326	0,6299	0,6290	1,26	0,0442	0,0468	0,0494	1,27
$p_{H_{25^\circ}} = 1,21.$	60°		0,6233	0,6206	0,6210	1,26	0,0424	0,0468	0,0494	1,30

Electrodevloeistof	Waterstofelectrode						Chinhydronelectrode			
	Temp.	Bar.	$\pi_{1,75}$	$\pi_{3,5}$	$\pi_{\text{gec.}}$	P_H	$\pi_{1,75}$	$\pi_{3,5}$	$\pi_{\text{gec.}}$	P_H
Oxaalzuur 0,1 m.	20°	758	0,6675	0,6658	0,6644	1,39	0,0318	0,0333	0,0348	1,44
Zuur Na-oxalaat 0,1 m.	30°		0,6598	0,6580	0,6568	1,41	0,0321	0,0337	0,0353	1,46
	40°		0,6510	0,6490	0,6480	1,41	0,0324	0,0342	0,0360	1,46
	50°		0,6419	0,6399	0,6397	1,42	0,0331	0,0347	0,0363	1,48
	60°		0,6323	0,6303	0,6314	1,43	0,0325	0,0344	0,0363	1,49
Zuur Na-oxalaat 0,1 m.	18°	766,3	0,7340	0,7344	0,7350	2,58	0,0339	0,0337	0,0335	2,62
Berekend volgens formule (7)	30°		0,7284	0,7288	0,7297	2,62	0,0369	0,0367	0,0365	2,64
$p_{H_{250}} = 2,94.$	40°		0,7247	0,7247	0,7257	2,66	0,0397	0,0395	0,0393	2,67
	50°		0,7198	0,7198	0,7216	2,69	0,0430	0,0429	0,0428	2,70
	60°		0,7140	0,7140	0,7170	2,72	0,0465	0,0463	0,0461	2,73
Malonzuur 0,1 m.	18°	758,9	0,6934	0,6933	0,6935	1,86	0,0073	0,0080	0,0087	1,89
	30°		0,6843	0,6841	0,6845	1,87	0,0072	0,0080	0,0088	1,90
	40°		0,6763	0,6761	0,6769	1,88	0,0075	0,0083	0,0091	1,90
Malonzuur 0,1 m.	18°						0,0382	0,0385	0,0388	2,71
Zuur malonz.-Na 0,1 m.	30°						0,0402	0,0402	0,0402	2,71
	40°						0,0421	0,0422	0,0423	2,72
Zuur malonz.-Na 0,1 m.	18°						0,1160	0,1158	0,1156	4,04
	30°						0,1210	0,1210	0,1210	4,05
	40°						0,1270	0,1272	0,1274	4,09
Barnsteenzuur 0,1 m.	18°	765	0,7315	0,7320	0,7327	2,54	0,0309	0,0310	0,0311	2,57
Berekend volgens formule (4)	30°		0,7237	0,7243	0,7254	2,55	0,0327	0,0328	0,0329	2,59
$p_{H_{250}} = 2,59.$	40°		0,7118	0,7118	0,7127	2,56	0,0337	0,0337	0,0337	2,58
	50°		0,7104	0,7104	0,7121	2,55	0,0338	0,0332	0,0326	2,55
	60°		0,7020	0,7020	0,7050	2,54	0,0348	0,0343	0,0338	2,57
Barnsteenzuur 0,1 m.	18°	763,2	0,8132	0,8139	0,8148	3,96	0,1152	0,1150	0,1148	4,03
Na-bisuccinaat 0,1 m.	30°		0,8100	0,8105	0,8115	3,98	0,1177	0,1175	0,1173	3,99
	40°		0,8055	0,8060	0,8074	3,96	0,1208	0,1208	0,1208	3,99
	50°		0,8013	0,8016	0,8036	3,95	0,1256	0,1256	0,1256	4,00
	60°		0,7957	0,7960	0,7963	3,97	0,1320	0,1325	0,1330	4,05
Na-bisuccinaat 0,1 m.	18°						0,1541	0,1541	0,1541	4,71
Berekend volgens formule (7)	30°						0,1595	0,1594	0,1593	4,69
$p_{H_{250}} = 4,71.$	40°						0,1646	0,1646	0,1646	4,69
	50°						0,1710	0,1709	0,1708	4,71
	60°						0,1782	0,1783	0,1784	4,74

Electrodevloeistof	Waterstofelectrode						Chinhydroneselectrode			
	Temp.	Bar.	$\pi_{1,75}$	$\pi_{3,5}$	$\pi_{\text{gec.}}$	P_H	$\pi_{1,75}$	$\pi_{3,5}$	$\pi_{\text{gec.}}$	P_H
Na-succinaat 0,1 m.	18°	759,5	1,1185	1,1201	1,1220	9,29				
	30°		1,1188	1,1193	1,1204	9,13				
	40°		1,1178	1,1184	1,1200	9,02				
	50°		1,1176	1,1181	1,1204	8,92				
	60°		1,1168	1,1172	1,1207	8,84				
Glykolzuur 0,1 m.	18°	764,9	0,7197	0,7203	0,7211	2,34	0,0195	0,0195	0,0195	2,38
	30°		0,7122	0,7127	0,7136	2,35	0,0209	0,0210	0,0211	2,39
	40°		0,7053	0,7059	0,7074	2,36	0,0216	0,0217	0,0218	2,39
	50°		0,6990	0,6997	0,7021	2,39	0,0225	0,0227	0,0229	2,39
	60°		0,6905	0,6912	0,6949	2,38	0,0240	0,0243	0,0246	2,41
Glykolzuur 0,1 m.	25°	760,4	0,7910	0,7921	0,7936	3,65	0,0967	0,0971	0,0975	3,69
Glykolzuur-Na 0,1 m.	40°		0,7836	0,7850	0,7874	3,66	0,1018	0,1021	0,1024	3,69
	50°		0,7810	0,7810	0,7828	3,65	0,1060	0,1063	0,1066	3,70
	60°		0,7753	0,7755	0,7788	3,66	0,1112	0,1118	0,1124	3,74
Melkzuur 0,1 m.	18°						0,0182	0,0182	0,0182	2,35
	30°						0,0195	0,0195	0,0195	2,36
	40°						0,0213	0,0215	0,0217	2,38
	50°						0,0226	0,0228	0,0230	2,39
	60°						0,0244	0,0247	0,0250	2,41
Melkzuur 0,1 m.	18°	764,4	0,7965	0,7970	0,7975	3,67	0,0956	0,0955	0,0954	3,70
Na-lactaat 0,1 m.	30°		0,7922	0,7924	0,7930	3,68	0,0999	0,1001	0,1003	3,71
	40°		0,7879	0,7881	0,7892	3,69	0,1037	0,1040	0,1043	3,72
	50°		0,7840	0,7842	0,7861	3,70	0,1082	0,1085	0,1088	3,74
	60°		0,7798	0,7800	0,7832	3,73	0,1136	0,1139	0,1142	3,77
α -Oxy-boterzuur $\pm$ 0,01 m. KCl 0,09 m.	18°	747,5	0,7455	0,7462	0,7473	2,79	0,0452	0,0455	0,0458	2,83
	30°		0,7389	0,7398	0,7414	2,81	0,0474	0,0477	0,0480	2,84
	40°		0,7337	0,7344	0,7363	2,83	0,0497	0,0500	0,0503	2,85
α -Oxy-boterzuur $\pm$ 0,01 m.	18°						0,0992	0,0994	0,0996	3,76
α -Oxy-boterzuur-Na $\pm$ 0,01 m.	30°						0,1037	0,1036	0,1035	3,76
	40°						0,1078	0,1078	0,1078	3,77
β -Oxyboterzuur $\pm$ 0,01 m.	18°	747	0,7642	0,7652	0,7666	3,13	0,0646	0,0650	0,0654	3,17
	30°		0,7589	0,7599	0,7616	3,15	0,0669	0,0672	0,0675	3,16
	40°		0,7538	0,7548	0,7570	3,16	0,0694	0,0694	0,0694	3,16

Electrodevloeistof	Waterstoelelectrode						Chinhydronelectrode			
	Temp.	Bar.	$\pi_{1,75}$	$\pi_{3,5}$	$\pi_{\text{gec.}}$	P_H	$\pi_{1,75}$	$\pi_{3,5}$	$\pi_{\text{gec.}}$	P_H
β -Oxyboterzuur $\pm 0,1$ m.	18°						0,1362	0,1368	0,1374	4,42
β -Oxyboterzuur-Na	30°						0,1422	0,1428	0,1434	4,42
$\pm 0,01$ m.	40°						0,1473	0,1478	0,1483	4,43
Appelzuur 0,1 m.	18°	765	0,7699	0,7702	0,7707	3,20	0,0700	0,0698	0,0696	3,25
Zuur appelzuur-Na 0,1 m.	30°		0,7633	0,7636	0,7643	3,20	0,0720	0,0717	0,0714	3,23
	40°		0,7570	0,7574	0,7587	3,19	0,0741	0,0739	0,0737	3,23
Appelzuur-Na 0,1 m.	18°	765	0,8555	0,8562	0,8571	4,69	0,1565	0,1560	0,1555	4,73
Zuur appelzuur-Na 0,1 m.	30°		0,8523	0,8530	0,8541	4,69	0,1626	0,1621	0,1616	4,73
	40°		0,8512	0,8515	0,8527	4,71	0,1687	0,1682	0,1677	4,74
Tartronzuur 0,1 m.	18°	763,3	0,6798	0,6791	0,6785	1,61				
De chinhydronelectrode ver-	30°		0,6712	0,6703	0,6698	1,63				
toont onregelmatigheden	40°		0,6632	0,6626	0,6629	1,65				
en is niet te gebruiken.										
Tartronzuur 0,05 m.	18°	765,1	0,7149	0,7150	0,7152	2,23				
Zuur tartronzuur-Na 0,05 m.	30°		0,7073	0,7072	0,7075	2,25				
	40°		0,7010	0,7010	0,7019	2,27				
Zuur tartronzuur-Na	18°	753	0,7783	0,7790	0,7800	3,36				
	40°		0,7682	0,7686	0,7701	3,38				
Wijnsteenzuur 0,1 m.	18°	770	0,6975	0,6990	0,7006	1,99	0,0024	0,0030	0,0036	1,99
Berekend volgens formule(4)	30°		0,6892	0,6883	0,6878	1,93	0,0037	0,0042	0,0047	1,96
$p_{H_{180}} = 2,02.$	40°		0,6818	0,6809	0,6808	1,94	0,0041	0,0046	0,0051	1,96
	50°		0,6742	0,6735	0,6744	1,96	0,0030	0,0035	0,0040	1,98
	60°		0,6649	0,6642	0,6664	1,96				
Wijnsteenzuur 0,01 m.	18°	760,7	0,7300	0,7300	0,7303	2,49	0,0282	0,0287	0,0292	2,54
KCl 0,09 m.	30°		0,7216	0,7217	0,7224	2,50	0,0286	0,0291	0,0296	2,53
Berekend volgens formule(4)	40°		0,7149	0,7149	0,7159	2,50	0,0295	0,0300	0,0305	2,53
$p_{H_{180}} = 2,52.$	50°		0,7077	0,7078	0,7097	2,51	0,0302	0,0307	0,0312	2,53
	60°		0,6998	0,7000	0,7033	2,51	0,0310	0,0315	0,0320	2,52
Wijnsteenzuur 0,1 m.	18°	759,5	0,7494	0,7480	0,7469	2,79	0,0450	0,0455	0,0460	2,83
Na-bitartraat 0,1 m.	40°		0,7340	0,7327	0,7324	2,77				
	50°		0,7265	0,7262	0,7277	2,85				
	60°		0,7180	0,7172	0,7195	2,76				

Electrodevloeistof	Waterstofelectrode						Chinhydronelectrode			
	Temp.	Bar.	$\pi_{1,75}$	$\pi_{3,5}$	$\pi_{\text{gec.}}$	p_H	$\pi_{1,75}$	$\pi_{3,5}$	$\pi_{\text{gec.}}$	p_H
Wijnsteen zuur 0,01 m.	18°						0,0537	0,0538	0,0539	2,97
Na-bitartaat 0,01 m.	30°						0,0531	0,0541	0,0551	2,95
	40°						0,0549	0,0560	0,0571	2,96
	50°						0,0578	0,0585	0,0592	2,96
	60°						0,0595	0,0602	0,0609	2,96
Na-bitartraat 0,1 m.	18°	759,2	0,7873	0,7870	0,7870	3,48				
<i>Berekend volgens formule (7)</i>	30°		0,7809	0,7806	0,7809	3,48				
$p_{H_{18^\circ}} = 3,52.$	40°		0,7734	0,7738	0,7752	3,46				
	50°		0,7669	0,7674	0,7697	3,45				
	60°		0,7600	0,7604	0,7639	3,44				
Na-bitartraat 0,01 m.	25°						0,0906	0,0902	0,0898	3,56
<i>Berekend volgens formule (7)</i>	40°						0,0942	0,0938	0,0934	3,54
$p_{H_{25^\circ}} = 3,52.$	50°						0,0964	0,0960	0,0956	3,52
Na-tartraat 0,01 m.	18°						0,1229	0,1225	0,1221	4,16
Na-bitartraat 0,01 m.	30°						0,1265	0,1262	0,1259	4,14
	40°						0,1327	0,1322	0,1317	4,16
	50°						0,1369	0,1363	0,1357	4,16
	60°						0,1413	0,1410	0,1407	4,17
Citroenzuur 0,01 m.	18°	752,2	0,7314	0,7319	0,7328	2,54	0,0296	0,0300	0,0304	2,57
KCl 0,09 m.	30°		0,7237	0,7241	0,7252	2,55	0,0307	0,0311	0,0315	2,56
<i>Berekend volgens formule (4)</i>	40°		0,7165	0,7165	0,7177	2,53	0,0320	0,0320	0,0320	2,55
$p_{H_{25^\circ}} = 2,55.$	50°		0,7092	0,7092	0,7112	2,53	0,0320	0,0320	0,0320	2,53
Citroenzuur 0,1 m.	18°	750	0,7512	0,7522	0,7536	2,90	0,0510	0,0510	0,0510	2,92
Prim. Na-citraat 0,1 m.	40°		0,7369	0,7374	0,7391	2,88	0,0540	0,0542	0,0544	2,92
	50°		0,7300	0,7306	0,7332	2,88	0,0561	0,0565	0,0569	2,92
	60°		0,7217	0,7227	0,7271	2,88	0,0585	0,0589	0,0593	2,93
Prim. Na-citraat 0,1 m.	18°	745,5	0,7950	0,7960	0,7975	3,66	0,0958	0,0960	0,0962	3,70
<i>Berekend volgens formule (7)</i>	30°		0,7897	0,7902	0,7915	3,65	0,0985	0,0986	0,0987	3,68
<i>(derde dissociatieconstante verwaarloosd)</i>	40°		0,7844	0,7850	0,7869	3,65	0,1011	0,1013	0,1015	3,67
	50°		0,7800	0,7805	0,7830	3,66	0,1053	0,1054	0,1055	3,69
$p_{H_{25^\circ}} = 3,69.$	60°		0,7746	0,7746	0,7780	3,65	0,1085	0,1085	0,1085	3,68

Electrodevloeistof	Waterstofelectrode						Chinhydronelectrode			
	Temp.	Bar.	$\pi_{1,75}$	$\pi_{3,5}$	$\pi_{\text{gec.}}$	P_H	$\pi_{1,75}$	$\pi_{3,5}$	$\pi_{\text{gec.}}$	P_H
0,1 m. Sec. Na-citraat 4,75 cm ³ 0,1 m. HCl 5,25 cm ³ . <i>Sørensen: $p_H = 3,53$ (18°).</i>	20°						0,0856	0,0856	0,0856	3,51
	30°						0,0869	0,0869	0,0869	3,49
	40°						0,0888	0,0889	0,0890	3,47
	50°						0,0924	0,0924	0,0924	3,48
0,1 m. Sec. Na-citraat 7 cm ³ . 0,1 m. HCl 3 cm ³ . <i>Sørensen: 4,45.</i>	18°	742,5	0,8420	0,8422	0,8430	4,45	0,1398	0,1396	0,1394	4,45
	30°		0,8373	0,8375	0,8386	4,43	0,1437	0,1435	0,1433	4,42
	40°	749	0,8333	0,8333	0,8345	4,41	0,1475	0,1478	0,1481	4,42
	50°		0,8285	0,8286	0,8307	4,40	0,1530	0,1530	0,1530	4,42
	60°		0,8243	0,8243	0,8277	4,40	0,1583	0,1584	0,1585	4,42
Sec. Na-citraat 0,1 m. <i>Sørensen: 4,96.</i>	20°	732,2	0,8713	0,8713	0,8720	4,96				
	30°		0,8699	0,8695	0,8701	4,96				
	40°		0,8676	0,8673	0,8686	4,96				
	50°		0,8660	0,8656	0,8676	4,97				
Na-citraat 0,1 m.	18°	754,5	1,1135	1,1146	1,1160	9,18				
	30°		1,1133	1,1143	1,1159	9,05				
	40°		1,1140	1,1140	1,1151	8,94				
	50°		1,1148	1,1149	1,1169	8,87				
	60°		1,1159	1,1160	1,1193	8,82				
Pyro-druivenzuur 0,1 m. <i>Bij gebruik van de waterstof-electrode is de aflezing onscherp.</i>	18°	744,6	0,6822	0,6830	0,6843	1,71	0,0152	0,0157	0,0162	1,76
	30°		0,6692	0,6695	0,6706	1,64	0,0175	0,0182	0,0189	1,73
	40°		0,6563	0,6570	0,6590	1,59	0,0193	0,0200	0,0207	1,71
Pyro-druivenzuur 0,1 m.	18°						0,0246	0,0248	0,0250	2,47
Pyro-druivenzuur-Na 0,1 m.	30°						0,0215	0,0215	0,0215	2,39
<i>Hier verandert de dissociatie merkbaar. De op 40° verwarmde cellen vertoonden na afkoelen op 18° weer de oorspronkelijke E.M.K. (Keto-enolvorm?)</i>	40°						0,0198	0,0195	0,0192	2,34
	60°						0,0203	0,0199	0,0195	2,33
Fumaarzuur 0,01 m.	18°						0,0551	0,0553	0,0555	3,00
Zuur fumaarzuur-Na 0,01 m.	30°						0,0580	0,0582	0,0584	3,01
<i>Waterstofelectrode onregelmatig: onverzadigde verbinding!</i>	40°						0,0608	0,0610	0,0612	3,02

Electrodevloeistof	Waterstofelectrode						Chinhydronelectrode			
	Temp.	Bar.	$\pi_{1,75}$	$\pi_{3,5}$	$\pi_{\text{gec.}}$	p_H	$\pi_{1,75}$	$\pi_{3,5}$	$\pi_{\text{gec.}}$	p_H
Fumaarzuur-Na 0,01 m.	18o						0,1302	0,1305	0,1308	4,30
Zuur fumaarzuur-Na 0,01 m.	30o						0,1370	0,1371	0,1372	4,32
	40o						0,1430	0,1432	0,1434	4,34
Zuur fumaarzuur-Na 0,02 m.	18o						0,0927	0,0930	0,0933	3,66
	30o						0,0968	0,0971	0,0974	3,66
	40o						0,1006	0,1008	0,1010	3,67
Maleïnezuur $\pm$ 0,1 m.	18o						0,0069	0,0075	0,0081	1,90
Zuur maleïnezuur-Na	30o						0,0072	0,0078	0,0084	1,90
$\pm$ 0,1 m.	40o						0,0072	0,0078	0,0084	1,91
Maleïnezuur-Na $\pm$ 0,1 m.	18o						0,2138	0,2140	0,2142	5,75
Zuur maleïnezuur-Na	30o						0,2258	0,2258	0,2258	5,79
$\pm$ 0,1 m.	40o						0,2355	0,2352	0,2349	5,82
Zuur maleïnezuur-Na	20o						0,1237	0,1238	0,1239	4,18
$\pm$ 0,1 m.	30o						0,1282	0,1283	0,1284	4,18
	40o						0,1336	0,1337	0,1338	4,19
0,1 m. Glykokol 1 cm ³ .	18o						0,0493	0,0501	0,0509	1,16
0,1 m. HCl 9 cm ³ .	25o						0,0507	0,0515	0,0523	1,16
Sörensen: 1,15.	30o						0,0514	0,0520	0,0526	1,17
	40o						0,0528	0,0535	0,0542	1,17
	50o						0,0546	0,0554	0,0562	1,17
0,1 m. Glykokol 6 cm ³ .	18o	732,7	0,7143	0,7151	0,7167	2,26				
0,1 m. HCl 4 cm ³ .	30o		0,7046	0,7054	0,7073	2,25				
Sörensen: 2,28.	40o		0,6917	0,6925	0,6949	2,25				
De chinhydronelectrode bleek voor meer glykokolhoudende mengsels minder betrouwbaar, vooral boven 25o.	50o		0,6889	0,6897	0,6929	2,25				
0,1 m. Glykokol 9,5 cm ³ .	18o	737,7	0,7967	0,7973	0,7985	3,68				
0,1 m. HCl 0,5 cm ³ .	30o		0,7889	0,7895	0,7910	3,64				
Sörensen: 3,68.	40o		0,7837	0,7845	0,7867	3,64				
	50o		0,7780	0,7787	0,7815	3,64				

Electrodevloeistof	Waterstofelectrode						Chinhydronelectrode			
	Temp.	Bar.	$\pi_{1,75}$	$\pi_{3,5}$	$\pi_{\text{gec.}}$	P_H	$\pi_{1,75}$	$\pi_{3,5}$	$\pi_{\text{gec.}}$	P_H
0,1 m. Glykokol } 0,1 m. NaOH } mengsel.	18o	757,9	1,1202	1,1216	1,1233	9,31				
	30o		1,1094	1,1107	1,1126	9,00				
	40o		1,1010	1,1023	1,1046	8,77				
	50o		1,0915	1,0928	1,0959	8,54				
	60o		1,0815	1,0827	1,0870	8,33				
0,1 m. Glykokol } 0,1 m. NaOH } mengsel.	18o	757,7	1,1604	1,1620	1,1639	10,01				
	30o		1,1512	1,1530	1,1554	9,71				
	40o		1,1432	1,1448	1,1474	9,45				
	50o		1,1374	1,1392	1,1428	9,27				
	60o		1,1286	1,1300	1,1345	9,03				
K-biphtalaat 0,05 m. <i>Aflezing bij gebruik van H-electrode onscherp.</i>	18o	758	0,8109	0,8114	0,8122	3,92	0,1096	0,1096	0,1096	3,94
	30o		0,8062	0,8067	0,8078	3,92	0,1157	0,1157	0,1157	3,96
	40o		0,8024	0,8029	0,8044	3,93	0,1213	0,1213	0,1213	3,99
K-biphtalaat 0,05 m.	50o		0,7989	0,7993	0,8015	3,94	0,1278	0,1275	0,1272	4,02
	60o		0,7933	0,7937	0,7972	3,94	0,1336	0,1333	0,1330	4,05
K-biphtalaat 0,05 m. NaOH 0,025 m.	18o						0,1724	0,1725	0,1726	5,03
	30o						0,1810	0,1811	0,1812	5,05
	40o						0,1888	0,1889	0,1890	5,08
	50o						0,1977	0,1977	0,1977	5,12
	60o						0,2064	0,2062	0,2060	5,16
K-biphtalaat 0,05 m. HCl 0,025 m.	18o						0,0470	0,0470	0,0470	2,85
	30o						0,0495	0,0497	0,0499	2,87
	40o						0,0523	0,0523	0,0523	2,88
	50o						0,0547	0,0547	0,0547	2,89
	60o						0,0575	0,0575	0,0575	2,91
Na ₂ CO ₃ 0,05 m.	18o	761,9	1,2339	1,2350	1,2364	11,27				
	30o		1,2336	1,2336	1,2342	11,02				
	40o		1,2322	1,2325	1,2338	10,85				
	50o		1,2315	1,2318	1,2339	10,69				
	60o		1,2295	1,2303	1,2342	10,55				

Electrodevloeistof	Waterstoelectrode						Chinhydronelectrode			
	Temp.	Bar.	$\pi_{1,75}$	$\pi_{3,5}$	$\pi_{\text{gec.}}$	P_H	$\pi_{1,75}$	$\pi_{3,5}$	$\pi_{\text{gec.}}$	P_H
0,1 m. Na_2CO_3 } 0,1 m. HCl } mengsel.	18o	755,3	1,1605	1,1620	1,1638	10,01				
	30o		1,1652	1,1662	1,1678	9,91				
	40o		1,1682	1,1690	1,1709	9,84				
	50o		1,1714	1,1720	1,1745	9,77				
	60o		1,1738	1,1743	1,1780	9,70				
0,1 m. Na_2CO_3 } 0,1 m. HCl } mengsel.	18o	755,3	1,1833	1,1847	1,1864	10,40				
	30o		1,1870	1,1885	1,1906	10,29				
	40o		1,1913	1,1925	1,1944	10,21				
	50o		1,1950	1,1957	1,1983	10,14				
	60o		1,1970	1,1975	1,2012	10,06				
0,15 m. Na_2HPO_4 } 0,1 m. NaOH } mengsel.	25o	756,4	1,2437	1,2440	1,2448	11,29				
	40o		1,2472	1,2472	1,2483	11,08				
0,15 m. Na_2HPO_4 } 0,1 m. NaOH } mengsel.	18o	755,2	1,2140	1,2142	1,2147	10,89				
	30o		1,2170	1,2170	1,2176	10,74				
	40o		1,2192	1,2190	1,2199	10,63				
	50o		1,2208	1,2202	1,2215	10,50				
	60o		1,2215	1,2208	1,2233	10,39				
0,15 m. Na_2HPO_4 } 0,1 m. NaOH } mengsel.	18o	756,6	1,2613	1,2617	1,2624	11,72				
	30o		1,2629	1,2632	1,2641	11,52				
	40o		1,2640	1,2643	1,2657	11,36				
	50o		1,2639	1,2639	1,2658	11,19				
	60o		1,2630	1,2627	1,2656	11,03				
NaOH 0,1 m.	18o	757	1,3313	1,3332	1,3354	12,99				
	30o		1,3254	1,3274	1,3300	12,62				
	40o		1,3204	1,3223	1,3252	12,32				
	50o		1,3152	1,3172	1,3211	12,06				
	60o		1,3093	1,3115	1,3169	11,81				
NaOH 0,01 m.	18o	756,9	1,2790	1,2803	1,2819	12,06				
	30o		1,2713	1,2720	1,2733	11,67				
	40o		1,2649	1,2652	1,2666	11,38				
	50o		1,2582	1,2587	1,2611	11,12				
	60o		1,2514	1,2515	1,2548	10,87				

HOOFDSTUK III

Bespreking van de resultaten

Zooals uit de tabellen blijkt is in vele gevallen de chinhydronelectrode voor het meten van waterstof-ionenconcentraties bij hogere temperaturen even goed bruikbaar als de waterstof-electrode. Echter, zooals reeds eerder is gezegd, voor bepalingen in alkalische vloeistoffen is ze minder geschikt. Bovendien deden zich moeilijkheden voor bij het meten van zure vloeistoffen, uit mengsels van glykokol en zoutzuur samengesteld. Vooral bij temperaturen boven 25°, indien relatief veel glykokol aanwezig is, zijn de verkregen waarden weinig betrouwbaar. Het is mogelijk dat een van de componenten van het chinhydron met glykokol in reactie treedt. Voor de waterige oplossingen van tartronzuur geldt hetzelfde.

Daarentegen is in andere gevallen, waar de waterstofelectrode minder juiste waarden geeft, de chinhydronelectrode te gebruiken. Bij het meten van de p_H van biphtalaatmengsels met behulp van de waterstofelectrode was de aflezing op den potentiometer niet scherp. Het is niet onwaarschijnlijk dat een hydreeing van biphtalaat of aanwezige onzuiverheden plaats heeft. Ook bij mierenzuur deden zich moeilijkheden voor, evenzoo bij pyrodruivenzuur.

De p_H van fumaarzuur en maleïnezuur kon slechts met behulp van de chinhydronelectrode gemeten worden: het geplatineerde platina van de waterstofelectrode doet dienst als katalysator bij de hydreeing van deze onverzadigde zuren.

Bij enkele vloeistoffen, waarvan de p_H ook door SÖRENSEN¹⁾ is bepaald, hebben wij deze waarden met de onze vergeleken.

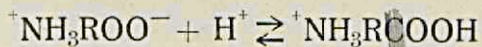
¹⁾ Bioch. Zeitschr. 21, 131, (1909).

De overeenstemming was steeds goed (0,01 in de p_H). Ook is, indien berekening mogelijk was, de waarde vermeld, welke met behulp van de formules, in den aanvang van dit deel genoemd, zijn verkregen. Hier is de overeenstemming minder goed naarmate de concentratie grooter is, hetgeen trouwens was te verwachten.

In het algemeen is de temperatuurcoëfficiënt van de p_H , en dus van de dissociatieconstante, van de aliphatische zuren tusschen 18° en 60° zeer klein en practisch te verwaarloozen.

Verder blijkt dat de p_H van de veel gebruikte citraat buffermengsels tusschen 18° en 40° niet verandert. Dit is niet in overeenstemming met de door WALBUM ¹⁾ vermelde cijfers. Genoemde auteur vond bij 0,1 m. sec. Na-citraat ($\text{Na}_2 \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) tusschen 18° en 50° een toename van 0,12 in de p_H , terwijl wij geen verschil constateerden. In de oplossing van normaal Na-citraat ($\text{Na}_3 \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) neemt de p_H bij stijgende temperatuur af, wat aan het grooter worden van het ionenproduct van water is toe te schrijven. Ook voor de glykokol-zoutzuur mengsels is de temperatuurcoëfficiënt van de p_H te verwaarloozen; bij de alkalische mengsels van glykokol en NaOH neemt de waterstofionenconcentratie met de temperatuur toe. Dit laatste is in overeenstemming met de gegevens van WALBUM (l.c.). Voor elke 10° temperatuursverhoging bedraagt de vermindering van de p_H ongeveer 0,21. Daar de temperatuurcoëfficiënt van de glykokol-loog mengsels vrij groot is, zijn deze bufferoplossingen niet aan te bevelen voor de colorimetrische p_H bepaling.

Het feit, dat de zure oplossingen van glykokol practisch geen temperatuurcoëfficiënt hebben en de alkalische een vrij groote, is in overeenstemming met het inzicht van BJERRUM ²⁾ inzake de constitutie van de aminozuren. BJERRUM beschouwt de aminozuren als „Zwitterionen”. Indien een sterk zuur wordt toegevoegd aan een aminozuuroplossing, heeft de volgende evenwichtsreactie plaats:

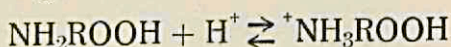


Het sterke zuur maakt het zwakke zuur $^+ \text{NH}_3 \text{RCOOH}$ vrij.

¹⁾ Compt. rend. d. Soc. biol. 83, 707, (1920).

²⁾ Z. f. phys. Chem. 104, 147, (1923).

Van dit standpunt beschouwd kunnen we de aminozuren met ammoniumacetaat vergelijken. De reactie van de glykokol-zuur mengsels wordt dus beheerscht door de dissociatieconstante van de ampholyt. Evenals de verandering van de dissociatieconstanten van andere aliphatische zuren met de temperatuur weinig veranderen, is de temperatuurcoëfficiënt van glykokol-zuur mengsels zeer klein. Volgens het vroegere standpunt zou de reactievergelijking er als volgt uitzien :



De zwak basische NH_2 groep wordt hier door het waterstofion geneutraliseerd. Daar de temperatuurcoëfficiënt van de zure mengsels klein is, zouden we moeten aannemen dat de toename van de dissociatieconstante van de base van de zelfde orde is als die van water, een veronderstelling welke niet erg waarschijnlijk is.

Zoo is ook de betrekkelijk groote temperatuurcoëfficiënt van de alkalische glykokolmengsels met behulp van de „Zwitterionen” theorie makkelijk te verklaren.

De temperatuurcoëfficiënt van de eerste en tweede dissociatieconstante van wijnsteen zuur, barnsteen zuur, appelzuur, fumaarzuur en maleïnezuur is practisch te verwaarloozen. Daarentegen nemen de eerste en tweede dissociatieconstante van oxaalzuur bij hogere temperatuur af. Ditzelfde geldt voor phtaalzuur.

De dissociatieconstanten van de onderzochte éénbasische organische zuren worden met stijgende temperatuur kleiner, hoewel de vermindering gering is. Bij mierenzuur echter hebben geen veranderingen plaats.

De waargenomen vermindering van de constante van azijnzuur is in goede overeenstemming met de door A. A. NOYES ¹⁾ met behulp van metingen van het electrisch geleidingsvermogen verkregen resultaten.

De p_{H} van verdunde NaOH-oplossingen verandert sterk met de temperatuur. Indien we aannemen, dat de activiteit van de hydroxylionen in de bedoelde alkalische oplossingen niet met de temperatuur verandert, dan komt de vermindering van de p_{H} bij stijgende temperatuur juist overeen met de afname van de negatieve

¹⁾ J. Am. Chem. Soc. 30, 349, (1909).

logarithme van het ionenproduct van water p_w ($p_w = -\log K_w$). Is bij 18° $p_w = 14,14$ (overeenkomend met $K_w = 7,2 \times 10^{-15}$), dan laten de volgende waarden zich uit onze metingen berekenen:

Temp.	P_w berekend uit de p_H van:	
	0,1 n. NaOH	0,01 n. NaOH
18°	(14,14)	
30°	13,77	13,75
40°	13,47	13,46
50°	13,21	13,20
60°	12,96	12,95

LORENZ en BÖHI¹⁾ vonden bij 50° voor $K_w = 8,7 \times 10^{-14}$, terwijl zich uit onze metingen laat afleiden: $K_w = 6,3 \times 10^{-14}$.

¹⁾ Z. f. phys. Chem. 66, 733, (1909).

BACTERIOLOGISCH DEEL

HOOFDSTUK I

Over de werking van waterstof-ionen bij verschillende temperaturen op *Bacterium coli commune*, *Bacterium pyocyaneum* en *Staphylococcus pyogenes aureus*

De bacteriestammen, welke voor dit onderzoek zijn gebruikt, werden steeds vooraf op reinheid onderzocht en dit onderzoek werd later zoo dikwijls als noodig geoordeeld herhaald. De stammen bleken bij onderzoek de kenmerkende eigenschappen der soort te bezitten.

Daar SIERAKOWSKI en MILEJKOWSKA ¹⁾ zich reeds vroeger met het zelfde vraagstuk hebben ingelaten, werd in den beginne hun methodiek toegepast, welke op het volgende neerkomt: de verschillende waterstof-ionenconcentraties worden met behulp van buffermengsels verkregen. De p_H -waarden van 1,2—2,2 door middel van mengsels van KCl en HCl, die van 2,2—5,8 met behulp van oplossingen van K-biphtalaat in verschillende concentraties. De alkalische bufferoplossingen bestaan uit waterige oplossingen van glykokol en natriumcarbonaat.

Van een gelatine-cultuur wordt 0,002 g genomen en in 2 cm³ bufferoplossing gebracht, waarna men 24 uur laat staan, om daarna op steriliteit te onderzoeken. Door het volgen van deze methode bleek het aan genoemde onderzoekers, dat de werking van waterstof-ionen zich relatief snel doet gevoelen, want na 1—2 uur is het resultaat reeds het zelfde als na 24 uur. Bovendien bleek ook de temperatuur een grooten invloed uit te oefenen.

Als groei-interval, dat is dat gebied van waterstof-ionenconcen-

¹⁾ Compt. rend. Soc. Biol. 91, 714, 716 (1924).

traties waar een micro-organisme nog levensvatbaarheid heeft ¹⁾ vonden zij voor *Bact. coli* 3,8—10,02, voor *St. pyogenes aur.* 3,9—12,2.

Aanvankelijk kozen wij dezelfde methodiek, doch al spoedig bleek, dat de verkregen resultaten zeer moeilijk reproduceerbaar waren. Waarschijnlijk was de oorzaak te zoeken in het feit, dat de met bacteriën geënte bufferoplossing door onvolkomen homogeniteit nog relatief groote bacterie-vlokjes bevatte. De buitenste cellen, welke gedood werden, konden blijkbaar de binnenste beschutten tegen schadelijke invloeden en, in gunstige omstandigheden overgebracht, konden deze organismen zich vermeerderen, waardoor dus groei te constateeren viel.

Daarom werd op een 24 uur oude schuine agarcultuur 5 cm³ steriele physiologische keukenzout-oplossing geschonken en door voorzichtig schudden en rollen een suspensie verkregen, welke door een vooraf van een papieren filtertje voorzien, daarna in filtreerpapier gepakt en vervolgens bij 170° gesteriliseerd trechttertje, bedekt door een eveneens steriel horlogeglas, gefiltreerd werd. Het filtraat werd in een steriele reageerbuis opgevangen.

Van deze gefiltreerde suspensie werd nu een oogje, waarvan de inhoud door herhaalde wegingen op gemiddeld 7 mg water was bevonden, genomen en in 5 cm³ van de op steriliseerend vermogen te onderzoeken vloeistof gebracht. Quantitatieve tellingen leerden, dat de aldus geïnfecteerde vloeistof direct na het enten ± 2000000 bacteriën per cm³ bevatte.

Om den invloed der waterstof-ionen te bepalen werden eenvoudige, goed gedefinieerde buffer-vloeistoffen gekozen van de volgende samenstelling ²⁾:

<i>Mengsels van 0,1 mol. glykokol met 0,1 n. HCl.</i>				p _H bij 18°
3 cm ³	glykokol	+	7 cm ³ HCl	1,42
5 "	"	+	5 " "	1,93
7 "	"	+	3 " "	2,61
8 "	"	+	2 " "	2,92

¹⁾ KOLTHOFF, Tijdschr. v. Vergel. Geneesk. enz. 9, (1925).

²⁾ Voor verdere bijzonderheden zie: SØRENSEN, Bioch. Z. 21, 131, (1909); Ibid. 22, 352, (1909); Ergeb. d. Physiol. 12, 393, (1912); KOLTHOFF, Der Gebrauch von Farbenindikatoren.

<i>Mengsels van 0,1 mol sec. Na-citraat met 0,1 n. HCl.</i>						p_H bij 18°	
4,75	cm ³	citraat	+	5,25	cm ³	HCl	3,53
5,5	"	"	+	4,5	"	"	3,95
7	"	"	+	3	"	"	4,45
9	"	"	+	1	"	"	4,83
<i>Mengsels van 0,1 mol. sec. Na-citraat met 0,1 NaOH.</i>						p_H bij 18°	
9	cm ³	citraat	+	1	cm ³	NaOH	5,11

De gebruikte chemicaliën voor deze en de verdere ter sprake komende buffermengsels zijn dezelfde als in het vorige hoofdstuk beschreven.

De uit de noodige componenten samengestelde buffers werden in vooraf uitgestoomde buizen van Jena-glas gedurende $\frac{1}{2}$ uur op 100° gesteriliseerd, waarna colorimetrisch nagegaan werd of de p_H veranderd was. In den regel was dit niet het geval.

De proeven werden in een thermostaat, waarvan de temperatuur op 0,1° nauwkeurig constant gehouden werd, verricht. De methodiek was de volgende: na bepaalde tijden werd uit de in de thermostaat geplaatste en geïnfecteerde buizen geënt op sterielen alkalischen bouillon en na 24 uur en 2×24 uur op groei of steriliteit gecontroleerd. Alle proeven werden met dezelfde bacterie-suspensie in duplo verricht, terwijl, indien de uitkomst twijfelachtig was, het geheele onderzoek nog eens werd herhaald. Daar in dat geval met een versche suspensie moest worden gewerkt, vertoonden de uitkomsten wel kleine verschillen met de vorige. Naarmate de tijdruimte tusschen twee entingen grooter is, zijn deze verschillen geringer¹⁾. De maximale tijd, welke ten slotte gevonden werd, is als de juiste aangegeven. De resultaten vindt men in de volgende tabellen, waarin de teekens + en – op groei, respectievelijk steriliteit van den geënten bouillon wijzen. De ordinaat geeft aan de p_H , de abscis-as de tijd in minuten.

¹⁾ EYKMAN (Bioch Z. 11, 12) heeft reeds eerder op deze moeilijke reproduceerbaarheid gewezen. Hij onderzocht de afsterving van het Bact. coli door warmte. Bij constante temperatuur werden op bepaalde tijden quantitative tellingen verricht en uit de verkregen gegevens curven samengesteld. De curven hadden wel alle denzelfden vorm, doch vielen nooit volkomen samen.

I

B. coli. T = 30°

P _H						
1,42	—	—	—	—	—	—
1,93	+	+	+	+	+	—
2,61	+	+	+	+	+	+
2,93	+	+	+	+	+	+
water	+	+	+	+	+	+
min.	5	10	20	30	45	60

II

B. pyocyaneum. T = 30°

P _H						
2,93	+	+	+	+	+	—
3,53	+	+	+	+	+	—
3,95	+	+	+	+	+	—
4,45	+	+	+	+	+	+
water	+	+	+	+	+	+
min.	5	10	20	30	45	60

III

St. pyog. aur. T = 30°

P _H						
1,42	+	—	—	—	—	—
1,93	+	+	+	—	—	—
2,61	+	+	+	+	+	+
2,93	+	+	+	+	+	+
3,53	+	+	+	+	+	+
water	+	+	+	+	+	+
min.	5	10	20	30	45	60

IV

B. coli. T = 37°

P _H						
1,92	+	+	+	—	—	—
2,61	+	+	+	+	+	+
2,93	+	+	+	+	+	+
3,53	+	+	+	+	+	+
water	+	+	+	+	+	+
min.	5	10	20	30	45	60

V

B. pyocyaneum. T = 37°

P _H						
2,93	—	—	—	—	—	—
3,53	+	+	—	—	—	—
3,93	+	+	+	—	—	—
4,45	+	+	+	+	+	+
4,83	+	+	+	+	+	+
5,11	+	+	+	+	+	+
water	+	+	+	+	+	+
min.	5	10	20	30	45	60

VI

St. pyog. aur. T = 37°

P _H						
1,93	+	+	—	—	—	—
2,61	+	+	+	—	—	—
2,93	+	+	+	+	—	—
3,53	+	+	+	+	+	+
3,95	+	+	+	+	+	+
water	+	+	+	+	+	+
min.	5	10	20	30	45	60

VII

B. coli. T = 40°

P _H						
1,92	+	—	—	—	—	—
2,61	+	+	—	—	—	—
2,93	+	+	+	—	—	—
2,97	+	+	+	+	+	+
3,53	+	+	+	+	+	+
water	+	+	+	+	+	+
min.	5	10	20	30	45	60

VIII

B. pyocyaneum. T = 40°

P _H						
2,93	+	—	—	—	—	—
3,53	+	—	—	—	—	—
3,95	+	+	—	—	—	—
4,45	+	+	+	+	—	—
4,83	+	+	+	+	+	—
5,11	+	+	+	+	+	+
water	+	+	+	+	+	+
min.	5	10	20	30	45	60

IX

St. pyog. aur. T = 40°

P _H						
1,93	+	—	—	—	—	—
2,61	+	+	—	—	—	—
2,93	+	+	+	—	—	—
3,53	+	+	+	+	—	—
3,95	+	+	+	+	+	+
4,45	+	+	+	+	+	+
water	+	+	+	+	+	+
min.	5	10	20	30	45	60

X

B. coli. T = 50°

P _H						
1,92	—	—	—	—	—	—
2,61	+	+	—	—	—	—
2,93	+	+	+	+	—	—
3,53	+	+	+	+	+	—
water	+	+	+	+	+	+
min.	5	10	20	30	45	60

XI

B. pyocyaneum. T = 50°

P _H						
3,95	—	—	—	—	—	—
4,45	—	—	—	—	—	—
4,83	—	—	—	—	—	—
5,11	+	—	—	—	—	—
water	+	+	+	+	+	+
min.	5	10	20	30	45	60

XII

St. pyog. aur. T = 50°

P _H						
2,93	+	+	—	—	—	—
3,53	+	+	+	—	—	—
3,95	+	+	+	—	—	—
4,45	+	+	+	+	—	—
4,83	+	+	+	+	—	—
water	+	+	+	+	+	+
min.	5	10	20	30	45	60

XIII
B. coli. T = 55°

P _H						
2,61	—	—	—	—	—	—
2,93	+	—	—	—	—	—
3,53	+	+	+	—	—	—
3,95	+	+	+	—	—	—
water	+	+	+	—	—	—
min.	5	10	20	30	45	60

XIV
B. pyocynaeum. T = 55°

P _H						
4,45	—	—	—	—	—	—
4,83	—	—	—	—	—	—
5,11	—	—	—	—	—	—
water	+	+	—	—	—	—
min.	5	10	20	30	45	60

XV
St. pyog. aur. T = 55°

P _H						
3,53	+	—	—	—	—	—
3,95	+	—	—	—	—	—
4,45	+	+	—	—	—	—
4,83	+	+	+	—	—	—
5,11	+	+	+	—	—	—
water	+	+	+	—	—	—
min.	5	10	20	30	45	60

XVI
B. coli. T = 60°

P _H						
3,53	+	—	—	—	—	—
3,95	+	—	—	—	—	—
4,45	+	+	+	—	—	—
4,83	+	+	+	+	—	—
5,11	+	+	+	+	+	—
water	+	+	+	+	+	—
min.	2	4	6	8	10	15

XVII
B. pyocyanum. T = 60°

P _H						
4,45	—	—	—	—	—	—
4,83	—	—	—	—	—	—
5,11	—	—	—	—	—	—
water	+	—	—	—	—	—
min.	2	4	6	8	10	15

XVIII
'St. pyog. aur. T = 60°

P _H						
3,53	—	—	—	—	—	—
3,95	—	—	—	—	—	—
4,45	—	—	—	—	—	—
4,83	+	—	—	—	—	—
5,11	+	+	+	—	—	—
water	+	+	+	+	+	—
min.	2	4	6	8	10	15

Uit deze diagrammen blijkt, dat bij een temperatuur van 30° *Bacterium coli* binnen het uur afsterft bij een $p_H = 1,93$ en kleiner, terwijl deze grens voor *Staphylococcus pyogenes aureus* ligt bij een p_H van 2,93. Vergelijkt men dit met de opgegeven waarden van SIERAKOWSKY en MILJEWKOWSKA (l.c.) dan blijkt hier geen sprake van overeenstemming te zijn. (*Bact. coli* p_H 3,8 *St. pyog. aur.* p_H 3,9).

Echter gebruikten zij buffermengsels van geheel andere samenstelling. Wel werkten zij bij kamertemperatuur, doch steekproeven leerden ons, dat bij een traject 18°—30° niet zulke groote verschillen optreden als de door hen en door ons verkregen resultaten te zien geven. Herhaling van enkele door hen verrichte proeven bevestigden ons echter de juistheid der door hen medegedeelde cijfers. Een verklaring van het geconstateerde feit moest dus op grond der experimenten gezocht worden in een merkbaren invloed van de nevens de H-ionen in de oplossing aanwezige bestanddeelen, dus van de samenstelling van het milieu.

Indien deze verklaring inderdaad juist is, dan moet bij het gebruik van een bepaald buffermengsel een ander diagram te

voorschijn komen indien dezelfde buffer in een kleinere concentratie wordt toegevoegd.

De volgende diagrammen toonen dit aan: de gebruikte buffers hebben dezelfde samenstelling als die in tabel VII, VIII en IX, doch zijn 10 maal verdund. De p_H wordt hierdoor eenigszins gewijzigd, doch deze veranderingen zijn uiterst gering.

XIX B. coli. T = 40°							XX B. pyocyaneum. T = 40°							XXI St. pyog. aur. T = 70°						
p_H							p_H							p_H						
2,30	+	+	+	+	+	+	2,70	+	—	—	—	—	—	2,30	+	+	—	—	—	—
2,70	+	+	+	+	+	+	3,10	+	+	—	—	—	—	2,70	+	+	+	—	—	—
3,10	+	+	+	+	+	+	3,70	+	+	—	—	—	—	3,10	+	+	+	+	—	—
3,70	+	+	+	+	+	+	3,95	+	+	+	+	+	—	3,70	+	+	+	+	+	+
							4,45	+	+	+	+	+	+	3,95	+	+	+	+	+	+
							4,83	+	+	+	+	+	+	4,45	+	+	+	+	+	+
min.	5	10	20	30	45	60	min.	5	10	20	30	45	60	min.	5	10	20	30	45	60

Voor zoover een oordeel uit een enkele reeks proeven is te rechtvaardigen kan men hier inderdaad een zwakken invloed van de ongedissocieerde zuren constateeren. Zoo sterft *Bact. coli* volgens diagram VII binnen 1 uur bij een p_H 2,93, terwijl bij gebruik van de 10 maal verdunde buffervloeistof genoemd micro-organisme nog na 1 uur leeft bij een p_H 2,30. Voor *Bact. pyocyaneum* zijn de overeenkomstige p_H -waarden respectievelijk 4,83 en 3,95, voor *St. pyog. aur.* 3,53 en 3,10.

Echter zou zelfs, in geval de diagrammen volkomen gelijk waren, dit resultaat nog geen specifieke werking van den buffer in alle gevallen uitsluiten. Dit hangt n.l. slechts af van het feit of de componenten, waaruit de buffer bestaat, inderdaad giftige eigenschappen bezitten. Om zekerheid te krijgen zou men buffermengsels van gelijke p_H doch verschillende zuren bevattend, met elkaar moeten vergelijken. Zoo b.v. citraten, succinaten, tartraten, e. d. Dan zou een specifieke werking van de organische zuren te voorschijn kunnen komen.

Een bepaalde invloed mag, indien men zich de inleiding herinnert, wel waarschijnlijk worden geacht. In de hier tot nu toe vermelde proeven is het evenwel in hoofdzaak de p_H en vooral deze laatste in samenwerking met temperaturen boven 37°, welke antiseptisch werkt.

HOOFDSTUK II

De werking van OH-ionen bij verschillende temperaturen

Volledigheidshalve zijn ook alkalische buffermengsels op toxische invloeden getoetst. Deze buffers hadden de volgende samenstelling.

Mengsels van 0,1 mol glykokol met 0,1 n. NaOH (SÖRENSEN)

						p _H bij 18°
9,75	cm ³	glykokol	+	0,25	cm ³ NaOH	8,24
9,5	"	"	+	0,5	" "	8,57
9	"	"	+	1	" "	8,93
8	"	"	+	2	" "	9,36
7	"	"	+	3	" "	9,71
6	"	"	+	4	" "	10,14

Mengsels van 0,1 mol. Na₂CO₃ met 0,1 n. HCl (KOLTHOFF) p_H 18°

20	cm ³	HCl	+	50	cm ³ Na ₂ CO ₃	tot 100	cm ³	10,17
10	"	"	+	50	" "	"	100	10,55
5	"	"	+	50	" "	"	100	10,86
0	"	"	+	50	" "	"	100	11,36

Mengsels van 0,15 mol. Na₂HPO₄ met 0,1 n. NaOH (RINGER) p_H 18°

50	cm ³	NaOH	+	50	cm ³ Na ₂ HPO ₄	11,77
75	"	"	+	50	" "	12,06

XXII

B. col. T = 18°

p _H						
water	+	+	+	+	+	+
8,24	+	+	+	+	+	+
8,57	+	+	+	+	+	+
8,93	+	+	+	+	+	+
9,36	+	+	+	+	+	+
9,71	+	+	+	+	+	+
10,14	+	+	+	+	+	+
10,55	+	+	+	+	+	+
10,86	+	+	+	+	+	+
11,36	+	+	+	+	+	+
min.	5	10	20	30	45	60

XXIII

B. pyocyaneum. T = 18°

p _H						
water	+	+	+	+	+	+
8,24	+	+	+	+	+	+
8,57	+	+	+	+	+	+
8,93	+	+	+	+	+	+
9,36	+	+	+	+	+	+
9,71	+	+	+	+	+	+
10,14	+	+	+	+	+	+
10,55	+	+	+	+	+	+
10,86	+	+	+	+	+	+
11,36	+	+	+	+	+	+
min.	5	10	20	30	45	60

XXIV

St. pyog. aur. T = 18°

p _H						
water	+	+	+	+	+	+
8,24	+	+	+	+	+	+
8,57	+	+	+	+	+	+
8,93	+	+	+	+	+	+
9,36	+	+	+	+	+	+
9,71	+	+	+	+	+	+
10,14	+	+	+	+	+	+
10,55	+	+	+	+	+	+
10,86	+	+	+	+	+	+
11,36	+	+	+	+	+	+
min.	5	10	20	30	45	60

XXV

B. coli T = 18°

P _H				
water	+	+	+	+
11,77	+	—	—	—
12,06	—	—	—	—
13,00	—	—	—	—
min.	15	30	45	60

XXVI

B. pyocyaneum. T = 18°

P _H				
water	+	+	+	+
11,77	—	—	—	—
12,06	—	—	—	—
13,00	—	—	—	—
min.	15	30	45	60

XXVII

St. pyog. aur. T = 18°

P _H				
water	+	+	+	+
11,77	+	+	+	+
12,06	+	+	+	+
13,00	+	+	+	+
min.	15	30	45	60

XXVIII

B. coli. T = 30°

P _H				
water	+	+	+	+
10,89	+	+	+	+
11,20	+	+	+	+
11,61	—	—	—	—
min.	15	30	45	60

XXIX

B. pyocyaneum. T = 30°

P _H				
water	+	+	+	+
10,89	+	+	+	+
11,20	+	+	+	+
11,61	—	—	—	—
min.	15	30	45	60

XXX

St. pyog. aur. T = 30°

P _H				
water	+	+	+	+
11,61	+	+	+	+
11,89	+	+	+	+
12,66	+	+	+	+
min.	15	30	45	60

XXXI

B. coli. T = 37°

P _H				
water	+	+	+	+
10,83	+	+	+	+
11,09	+	+	+	+
11,50	—	—	—	—
min.	15	30	45	60

XXXII

B. pyocyaneum. T = 37°

P _H				
water	+	+	+	+
10,83	+	+	+	+
11,09	+	+	+	+
11,50	—	—	—	—
min.	15	30	45	60

XXXIII

St. pyog. aur. T = 37°

P _H				
water	+	+	+	+
11,50	+	+	+	+
11,80	+	+	+	+
12,47	+	+	+	+
min.	15	30	45	60

XXXIV

B. coli T = 40°

P _H				
water	+	+	+	+
10,71	+	+	+	+
11,06	+	+	+	+
11,47	—	—	—	—
min.	15	30	45	60

XXXV

B. pyocyaneum. T = 40°

P _H				
water	+	+	+	+
10,71	+	+	+	+
11,06	+	+	+	—
11,47	—	—	—	—
min.	15	30	45	60

XXXVI

St. pyog. aur. T = 40°

P _H				
water	+	+	+	+
11,47	+	+	+	+
11,76	+	+	+	+
12,38	+	+	+	—
min.	15	30	45	60

XXXVII

B. coli. T = 50°

p _H				
water	+	+	+	+
9,95	+	+	+	+
10,33	+	+	-	-
10,64	+	-	-	-
10,92	-	-	-	-
min.	15	30	45	60

XXXVIII

B.pyocyaneum. T = 50°

p _H				
water	+	+	+	+
8,59	+	+	+	+
8,94	+	+	+	+
9,37	+	+	+	-
9,95	+	-	-	-
10,33	+	-	-	-
min.	15	30	45	60

XXIX

St. pyog. aur. T = 50°

p _H				
water	+	+	+	+
10,64	+	+	+	+
10,92	+	+	+	+
11,33	+	+	+	+
11,62	+	+	+	+
12,10	+	-	-	-
min.	15	30	45	60

XL

B. coli. T = 55°

p _H				
water	+	+	+	-
8,49	+	+	+	-
8,84	+	+	+	-
9,27	+	+	-	-
9,81	+	+	-	-
10,29	-	-	-	-
min.	5	10	20	30

XLI

B.pyocyaneum. T = 55°

p _H				
water	+	+	+	-
7,69	+	+	+	-
8,04	+	+	-	-
8,47	+	+	-	-
9,25	+	+	-	-
9,81	+	-	-	-
10,29	-	-	-	-
min.	5	10	20	30

XLII

St. pyog. aur. T = 55°

p _H				
water	+	+	+	-
9,92	+	+	+	-
10,30	+	+	+	-
10,61	+	+	+	-
10,86	+	+	-	-
11,27	+	+	-	-
11,56	+	+	-	-
min.	5	10	20	30

XLIII

B. coli. T = 60°

p _H					
water	+	+	+	+	-
8,36	+	-	-	-	-
8,71	-	-	-	-	-
9,14	-	-	-	-	-
min.	2	4	6	8	10

XXIV

B.pyocyaneum. T = 60°

p _H					
water	+	-	-	-	-
8,36	+	-	-	-	-
8,71	-	-	-	-	-
9,14	-	-	-	-	-
min.	2	4	6	8	10

XLV

St. pyog. aur. T = 60°

p _H					
water	+	+	+	+	-
8,36	+	+	+	-	-
8,71	+	+	+	-	-
9,14	+	-	-	-	-
min.	2	4	6	8	10

Over het algemeen vertoonen deze diagrammen niet een dergelijke regelmatige afstervingscurve als die van de zure buffermengsels. Het heeft er hier wel veel van weg of bij een bepaalde OH-ionenconcentratie plotseling afsterving plaats heeft. Dit blijkt o.a. uit de diagrammen XXV, XXVI, XXVIII, XXIX, XXXI, XXXII. Echter is daar, waar een plotselinge afsterving waar te nemen is, ook wel de samenstelling van de buffervloeistof anders, (bij 18° p_H 11,36: soda: p_H 11,77 Na₂HPO₄ + NaOH) hoewel het niet te verwachten is dat Na₂CO₃ niet giftig, Na₂HPO₄ daarentegen wel giftig zou zijn. De temperatuur speelt ook hier weer een belangrijke rol.

HOOFDSTUK III

De relatieve bactericide eigenschappen van waterstof-ionen, ongedissociëerde zuren en anionen

Om de beteekenis van de samenstelling van het milieu op het bacterieleven, welke op grond der literatuur en op grond van reeds medegedeelde feiten te verwachten is, te leeren kennen, achten wij het van belang een uitvoeriger onderzoek in te stellen naar de relatieve bactericide eigenschappen van waterstof-ionen, ongedissociëerde zuren en anionen. Daartoe hebben wij een aantal organische zuren en bovendien deze zuren zoowel geheel als gedeeltelijk door NaOH geneutraliseerd, op toxisch vermogen onderzocht. De betrokken waterstof-ionen-concentraties zijn met behulp van de methodiek als in het eerste deel beschreven, gemeten.

De proeven zijn bij 37° verricht, terwijl de gebruikte concentratie voor de zuren en zouten zoowel afzonderlijk als in mengsel voor elk ongeveer 0,1 molair bedraagt, voor zoover niet anders is aangegeven,

Als vergelijking voor de werking van waterstof-ionen is 0,01 n. respectievelijk 0,001 n. zoutzuur gekozen, hetwelk practisch geheel is gedissociëerd.

Zoutzuur. T = 37°

HCl 0,01 n.
HCl 0,001 n.

B. coli. T = 37° XLVI

p _H								
2,04	+	+	+	+	+	-	-	-
3,00	+	+	+	+	+	+	+	+
min.	5	10	20	30	45	60	90	120

B. pyocyaneum. XLVII

	-	-	-	-	-	-	-	-
	+	+	+	+	+	+	+	-
	5	10	20	30	45	60	90	120

St. pyog. aur. XLVIII

	-	-	-	-	-	-	-	-
	+	+	+	+	+	+	+	+
	5	10	20	30	45	60	90	120

Mierenzuur. T = 37°

CHOOH
Zuur + Na-zout
Na-zout

B. coli. XLIV

p _H								
2,34	+	+	-	-	-	-	-	-
3,56	+	+	+	+	-	-	-	-
9,10	+	+	+	+	+	+	+	+
min.	5	10	20	30	45	60	90	120

B. pyocyaneum. L

	-	-	-	-	-	-	-	-
	+	+	+	+	+	+	+	+
	5	10	20	30	45	60	90	120

St. pyog. aur. LI

	-	-	-	-	-	-	-	-
	+	+	+	+	+	+	+	+
	5	10	20	30	45	60	90	120

Azijszuur. T = 37°

CH₃.COOH
Zuur + Na-zout
Na-zout

B. coli. LII

p _H								
2,85	+	+	+	+	+	+	+	+
4,61	+	+	+	+	+	+	+	+
9,62	+	+	+	+	+	+	+	+
min.	5	10	20	30	45	60	90	120

B. pyocyaneum. LIII

	+	-	-	-	-	-	-	-
	+	+	+	+	+	+	-	-
	+	+	+	+	+	+	+	+
	5	10	20	30	45	60	90	120

St. pyog. aur. LIV

	+	+	+	+	+	+	+	+
	+	+	+	+	+	+	+	+
	+	+	+	+	+	+	+	+
	5	10	20	30	45	60	90	120

Propionzuur. T = 37°

$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$
Zuur + Na-zout
Na-zout

B. coli. LV

P _H								
2,91	+	+	+	+	+	+	+	-
4,73	+	+	+	+	+	+	+	+
9,69	+	+	+	+	+	+	+	+
min.	5	10	20	30	45	60	90	120

B. pyocyaneum. LVI

	+	+	-	-	-	-	-	-
	+	+	+	+	+	+	+	+
	+	+	+	+	+	+	+	+
	5	10	20	30	45	60	90	120

St. pyog. aur. LVII

	+	+	+	+	+	+	+	+
	+	+	+	+	+	+	+	+
	+	+	+	+	+	+	+	+
	5	10	20	30	45	60	90	120

Boterzuur. T = 37°

$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$
Zuur + Na-zout
Na-Zout

B. coli. LVIII

P _H								
2,89	+	+	+	+	+	+	-	-
4,71	+	+	+	+	+	+	+	+
9,67	+	+	+	+	+	+	+	+
min.	5	10	20	30	45	60	90	120

B. pyocyaneum. LIX

	-	-	-	-	-	-	-	-
	+	-	-	-	-	-	-	-
	+	+	+	+	+	+	+	+
	5	10	20	30	45	60	90	120

St. pyog. aur. LX

	+	+	+	+	+	-	-	-
	+	+	+	+	+	+	+	+
	+	+	+	+	+	+	+	+
	5	10	20	30	45	60	90	120

Iso-boterzuur. T = 37°

$(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{COOH}$
Zuur + Na-zout
Na-zout

B. coli. LXI

P _H								
2,90	+	+	-	-	-	-	-	-
4,73	+	+	+	+	+	+	+	+
9,68	+	+	+	+	+	+	+	+
min.	5	10	20	30	45	60	90	120

B. pyocyaneum. LXII

	-	-	-	-	-	-	-	-
	+	-	-	-	-	-	-	-
	+	+	+	+	+	+	+	+
	5	10	20	30	45	60	90	120

St. pyog. aur. LXIII

	+	+	-	-	-	-	-	-
	+	+	+	+	+	+	+	+
	+	+	+	+	+	+	+	+
	5	10	20	30	45	60	90	120

Valeriaanzuur. T = 37°

CH₃.CH₂.CH₂.CH₂.COOH
Zuur + Na-zout
Na-zout

B. coli. LXIV								
P _H								
2,88	—	—	—	—	—	—	—	—
4,70	—	—	—	—	—	—	—	—
9,86	+	+	+	+	+	+	+	+
min.	5	10	20	30	45	60	90	120

B. pyocyaneum. LXV								
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
+	+	+	+	+	+	+	+	+
5	10	20	30	45	60	90	120	

St. pyog. aur. LXVI								
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
+	+	+	+	+	+	+	+	+
5	10	20	30	45	60	90	120	

Iso-valeriaanzuur. T = 37°

(CH₃)₂.CH.CH₂.COOH
Zuur + Na-zout
Zuur Na-zout

B. coli. LXVII								
P _H								
2,85	—	—	—	—	—	—	—	—
4,67	+	+	—	—	—	—	—	—
9,15	+	+	+	+	+	+	+	+
min.	5	10	20	30	45	60	90	120

B. pyocyaneum. LXVIII								
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
+	+	+	+	+	+	+	+	+
5	10	20	30	45	60	90	120	

St. pyog. aur. LXIX								
—	—	—	—	—	—	—	—	—
+	—	—	—	—	—	—	—	—
+	+	+	+	+	+	+	+	+
5	10	20	30	45	60	90	120	

Oxaalzuur. T = 37°

COOH.COOH
Zuur + zuur Na-zout
Zuur Na-zout
Na-zout

B. coli. LXX								
P _H								
1,24	—	—	—	—	—	—	—	—
1,41	—	—	—	—	—	—	—	—
2,66	—	—	—	—	—	—	—	—
8,01	+	+	+	+	+	+	+	+
min.	5	10	20	30	45	60	90	120

B. pyocyaneum. LXXI								
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
+	+	+	+	+	+	+	+	+
5	10	20	30	45	60	90	120	

St. pyog. aur. LXXII								
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
+	+	+	+	+	+	+	+	+
5	10	20	30	45	60	90	120	

Malonzuur. T = 37°

COOH . CH₂ . COOH
Zuur + zuur Na-zout
Zuur Na-zout
Na-zout

LXXIII
B. coli.

P _H								
1,88	—	—	—	—	—	—	—	—
2,72	—	—	—	—	—	—	—	—
4,09	+	+	+	+	+	—	—	—
8,16	+	+	+	+	+	+	+	+
min.	5	10	20	30	45	60	90	120

LXXIV
B. pyocyaneum.

—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
+	+	+	—	—	—	—	—	—
+	+	+	+	+	+	+	+	+
5	10	20	30	45	60	90	120	

LXXV
St. pyog. aur.

—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
+	+	+	+	+	+	—	—	—
+	+	+	+	+	+	+	+	+
5	10	20	30	45	60	90	120	

Barnsteenzuur. T = 37°

COOH . CH₂ CH₂ COOH
Zuur + zuur Na-zout
Zuur Na-zout
Na-zout

LXXVI
B. coli.

P _H								
2,56	+	+	+	—	—	—	—	—
3,96	+	+	+	+	+	—	—	—
4,69	+	+	+	+	+	+	+	+
9,35	+	+	+	+	+	+	+	+
min.	5	10	20	30	45	60	90	120

LXXVII
B. pyocyaneum.

—	—	—	—	—	—	—	—	—
+	—	—	—	—	—	—	—	—
+	+	+	+	+	+	—	—	—
+	+	+	+	+	+	+	+	+
5	10	20	30	45	60	90	120	

LXXVIII
St. pyog. aur.

+	+	+	+	—	—	—	—	—
+	+	+	+	+	—	—	—	—
+	+	+	+	+	+	+	+	+
+	+	+	+	+	+	+	+	+
5	10	20	30	45	60	90	120	

Tartronzuur. T = 37°

COOH . CHOH . COOH
Zuur + zuur Na-zout
Zuur Na-zout
Na-zout

LXXIX
B. coli.

P _H								
1,65	—	—	—	—	—	—	—	—
2,27	—	—	—	—	—	—	—	—
3,38	+	+	+	+	—	—	—	—
8,21	+	+	+	+	+	+	+	+
min.	5	10	20	30	45	60	90	120

LXXX
B. pyocyaneum.

—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
+	+	+	+	+	+	+	+	+
5	10	20	30	45	60	90	120	

LXXXI
St. pyog. aur.

—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
+	—	—	—	—	—	—	—	—
+	+	+	+	+	+	+	+	+
5	10	20	30	45	60	90	120	

Appelzuur. T = 37°

COOH . CHOH . CH₂ . COOH
Zuur + zuur Na-zout
Zuur Na-zout
Na-zout

LXXXII
B. coli.

P _H								
2,16	—	—	—	—	—	—	—	—
3,19	+	—	—	—	—	—	—	—
4,16	+	+	+	+	+	+	+	+
8,96	+	+	+	+	+	+	+	+
min.	5	10	20	30	45	60	90	120

LXXXIII
B. pyocyaneum.

	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—
	+	+	+	+	+	+	+	+
	+	+	+	+	+	+	+	+
	5	10	20	30	45	60	90	120

LXXXIV
St. pyog. aur.

	—	—	—	—	—	—	—	—
	+	—	—	—	—	—	—	—
	+	+	+	+	—	—	—	—
	+	+	+	+	+	+	+	+
	5	10	20	30	45	60	90	120

Wijnsteenzuur. T = 37°.

COOH . CHOH . CHOH . COOH
Zuur + zuur Na-zout
Zuur Na-zout
Na-zout

LXXXV
B. coli.

P _H								
1,94	+	+	—	—	—	—	—	—
2,77	+	+	+	—	—	—	—	—
3,46	+	+	+	+	+	+	+	+
8,76	+	+	+	+	+	+	+	+
min.	5	10	20	30	45	60	90	120

LXXXVI
B. pyocyaneum.

	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—
	+	+	—	—	—	—	—	—
	+	+	+	+	+	+	+	+
	5	10	20	30	45	60	90	120

LXXXVII
St. pyog. aur.

	—	—	—	—	—	—	—	—
	+	+	—	—	—	—	—	—
	+	+	+	+	+	—	—	—
	+	+	+	+	+	+	+	—
	5	10	20	30	45	60	90	120

Citroenzuur. T = 37°

COOH . CH₂ . COHCOOH . CH₂ . COOH
Zuur + prim. Na-citraat
Prim. Na-citraat
Sec. Na-citraat
Na-citraat

LXXXVIII
B. coli.

P _H								
2,05	+	+	+	—	+	—	—	—
2,88	+	+	+	+	—	—	—	—
3,65	+	+	+	+	+	+	+	+
4,96	+	+	+	+	+	+	+	+
8,94	+	+	+	+	+	+	+	+
min.	5	10	20	30	45	60	90	120

LXXXIX
B. pyocyaneum.

	—	—	—	—	—	—	—	—
	+	—	—	—	—	—	—	—
	+	—	—	—	—	—	—	—
	+	+	+	+	+	—	—	—
	+	+	+	+	+	+	+	+
	5	10	20	30	45	60	90	120

CX
St. pyog. aur.

	+	—	—	—	—	—	—	—
	+	+	+	—	—	—	—	—
	+	+	+	+	+	+	+	+
	+	+	+	+	+	+	+	+
	+	+	+	+	+	+	+	+
	5	10	20	30	45	60	90	120

Glykolzuur T = 37°

CH₂OH . COOH
Zuur + Na-zout
Na-zout

		B. coli. XCI							
p _H									
2,36		+	-	-	-	-	-	-	-
3,66		+	+	-	-	-	-	-	-
9,18		+	+	+	+	+	+	+	+
min.		5	10	20	30	45	60	90	120

		B. pyocyaneum. XCII							
p _H									
2,36		-	-	-	-	-	-	-	-
3,66		-	-	-	-	-	-	-	-
9,18		+	+	+	+	+	+	+	+
min.		5	10	20	30	45	60	90	120

		St. pyog. aur. XCIII							
p _H									
2,36		+	+	-	-	-	-	-	-
3,66		+	+	+	+	-	-	-	-
9,18		+	+	+	+	+	+	+	+
min.		5	10	20	30	45	60	90	120

Melkzuur. T = 37°

CH₃ . CHOH . COOH
Zuur + Na-zout
Na-zout

		B. coli. XCIV							
p _H									
2,38		-	-	-	-	-	-	-	-
3,69		+	+	-	-	-	-	-	-
9,16		+	+	+	+	+	+	+	+
min.		5	10	20	30	45	60	90	120

		B. pyocyaneum. XCV							
p _H									
2,38		-	-	-	-	-	-	-	-
3,69		-	-	-	-	-	-	-	-
9,16		+	+	+	+	+	+	+	+
min.		5	10	20	30	45	60	90	120

		St. pyog. aur. XCVI							
p _H									
2,38		+	+	-	-	-	-	-	-
3,69		+	+	+	+	-	-	-	-
9,16		+	+	+	+	+	+	+	+
min.		5	10	20	30	45	60	90	120

α-Oxyboterzuur. T = 37°

CH₃ . CH₂ . CHOH . COOH
Zuur + Na-zout
Na-zout

		B. coli. XCVII							
p _H									
2,33		-	-	-	-	-	-	-	-
3,57		-	-	-	-	-	-	-	-
9,08		+	+	+	+	+	+	+	+
min.		5	10	20	30	45	60	90	120

		B. pyocyaneum. XCVIII							
p _H									
2,33		-	-	-	-	-	-	-	-
3,57		-	-	-	-	-	-	-	-
9,08		+	+	+	+	+	-	-	-
min.		5	10	20	30	45	60	90	120

		St. pyog. aur. XCIX							
p _H									
2,33		-	-	-	-	-	-	-	-
3,57		-	-	-	-	-	-	-	-
9,08		+	+	+	+	+	+	+	+
min.		5	10	20	30	45	60	90	120

β -Oxyboterzuur. T = 37°

CH₃.CHOH.CH₂.COOH
Zuur + Na-zout
Na-zout

C									CI									CII								
B. coli.									B. pyocyaneum.									St. pyog. aur.								
P _H																										
2,66	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4,03	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
9,48	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
min.	5	10	20	30	45	60	90	120	5	10	20	30	45	60	90	120		5	10	20	30	45	60	90	120	

Glykokol. T = 37°

CH₂NH₂.COOH
Zuur + Na-zout
Na-zout

CIII									CIV									CV								
B. coli.									B. pyocyaneum.									St. pyog. aur.								
P _H																										
5,21	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
9,27	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
11,99	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
min.	5	10	20	30	45	60	90	120	5	10	20	30	45	60	90	120		5	10	20	30	45	60	90	120	

Pyrodruivenzuur. T = 37°

CH₃.CO.CO₂H
Zuur + Na-zout
Na-zout

CVI									CVII									CVIII								
B. coli.									B. pyocyaneum									St. pyog. aur.								
P _H																										
1,71	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,33	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8,46	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
min.	5	10	20	30	45	60	90	120	5	10	20	30	45	60	90	120		5	10	20	30	45	60	90	120	

Fumaarzuur (trans) T = 37°

COOH . CH . CH . COOH
Zuur + zuur Na-zout
Zuur Na-zout
Na-zout

CIX B. coli.								
P _H								
1,99	—	—	—	—	—	—	—	—
3,00	—	—	—	—	—	—	—	—
3,67	—	—	—	—	—	—	—	—
8,69	+	+	+	+	+	+	+	+
min.	5	10	20	30	45	60	90	120

CX B. pyocyaneum.								
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
+	+	+	+	+	+	+	+	+
5	10	20	30	45	60	90	130	

CXI St. pyog. aur.								
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
+	—	—	—	—	—	—	—	—
+	+	+	+	+	+	+	+	+
5	10	20	30	45	60	90	120	

Maleïnezuur (cis) T = 37°

COOH . CH . CH . COOH
Zuur + zuur Na-zout
Zuur Na-zout
Na-zout

CXII B. coli.								
P _H								
1,38	—	—	—	—	—	—	—	—
1,91	—	—	—	—	—	—	—	—
4,19	+	+	+	+	+	+	+	+
8,17	+	+	+	+	+	+	+	+
min.	5	10	20	30	45	60	90	120

CXIII B. pyocyaneum.								
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
+	—	—	—	—	—	—	—	—
+	+	+	+	+	+	+	+	+
5	10	20	30	45	60	90	120	

CXIV St. pyog. aur.								
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
+	+	+	+	+	+	+	+	+
+	+	+	+	+	+	+	+	+
5	10	20	30	45	60	90	120	

Uit de hierboven weergegeven diagrammen is af te leiden, dat de waterstof-ionen sterk giftige eigenschappen hebben indien zij in een concentratie van ongeveer 0,01 n. aanwezig zijn. Bij kleinere concentraties zooals 0,001 n. is de invloed gering: echter mogen de diagrammen voor 0,001 n. zoutzuur niet te absoluut worden opgevat, daar er hier sprake is van een uiterst geringe hoeveelheid zuur, welke gedurende de proef nog gemakkelijk veranderen kan.

Het *Bacterium coli* is het meest acidophiel, dan *Staphylococcus pyogenes aureus* en ten slotte *Bacterium pyocyaneum*, welk micro-organisme buitengewoon zuurgevoelig is.

Dat de ongedissociëerde zuren in vele gevallen giftige eigenschappen bezitten blijkt het duidelijkst uit die diagrammen, waar, bij een op zich zelf niet bactericide waterstof-ionenconcentratie, toch afsterving plaats heeft. Voornamelijk is dit het geval bij de mengsels van de zuren met hun alkali-zouten. Invloeden samenhangeende met den innerlijken bouw van het molecule blijken eveneens van belang. Zoo zijn α -oxyzuren sterk giftig (glykolzuur, melkzuur, α -oxyboterzuur) terwijl ook de onverzadigde zuren als fumaarzuur en maleïnezuur een grooten invloed op de levende micro-organismen uitoefenen. Dit is mede het geval met de hogere vetzuren (iso-boterzuur, valeriaanzuur, iso-valeriaanzuur).

De betrokken alkali-zouten oefenen binnen het tijdsverloop, waarover de proeven uitgestrekt zijn, d. i. dus twee uren, geen merkbaren invloed uit.

In het algemeen kunnen we dus aannemen, dat er een cumulatieve werking bestaat van de waterstof-ionen en de ongedissociëerde zuren. Een op zich zelf niet toxische waterstof-ionenconcentratie kan door de noodige hoeveelheid aanwezig ongedissociëerd zuur dusdanig in haar werking worden versterkt, dat wel degelijk afsterving plaats heeft. Ook omgekeerd kunnen de waterstof-ionen den invloed van de ongedissociëerde zuren vergrootten. Zoo zullen het in den regel ook beide zijn, welke remmend werken op den groei van micro-organismen in bepaalde voedingsbodems: afsterving wordt wellicht in hoofdzaak door de ongedissociëerde zuren veroorzaakt, daar deze meestal in veel grooter concentratie aanwezig zijn dan de waterstof-ionen.

Door de juiste keuze van het zuur zal het dus mogelijk zijn bij betrekkelijk geringe concentratie aan waterstof-ionen te sterili-

seeren. Dit kan van groot belang zijn, gezien de vernietigende werking die waterstof-ionen op vele stoffen uitoefenen.

We mogen ten slotte niet de individueele verschillen, welke tusschen de vele micro-organismen bestaan, uit het oog verliezen. Dit blijkt al uit het zeer beperkte aantal door ons onderzochte stammen.

Bact. coli en *St. pyog. aur.* zijn gevoelig voor het zure zout van fumaarzuur en niet voor het overeenkomstige zout van maleïnezuur. *Bact. Pyocyaneum* is voor beide zure zouten gevoelig. Dit laatste micro-organisme blijkt over het algemeen het minst resistent tegen de genoemde invloeden te zijn.

SAMENVATTING

Een overzicht werd gegeven van de belangrijkste literatuur over den invloed van de reactie van het milieu op leven en groei van micro-organismen, het wezen der desinfectie en het bepalen van het desinfecteerend vermogen.

Ten einde den invloed van waterstof-ionen op bacteriën bij verschillende temperaturen te kunnen nagaan moest een methode worden uitgewerkt om de H-ionenconcentratie bij die temperaturen vlug te bepalen. Aangetoond werd, dat voor dit doel de chinhydron-electrode goede diensten kan bewijzen en dat als vergelijkingsselectrode de chinhydron-zoutzuur electrode zeer geschikt, de kalomelelectrode daarentegen minder aan te bevelen is.

Van een aantal organische zuren afzonderlijk zoowel als gemengd met hun Na-zouten werd de verandering van de p_H met de temperatuur over een traject van 18° — 60° nagegaan; het bleek, dat deze in de meeste gevallen practisch te verwaarloozen is. Voor alkalisch reageerende vloeistoffen is de temperatuurcoëfficiënt van de p_H grooter.

Vervolgens werd een aantal buffermengsels en organische zuren op bactericide werking onderzocht. Gevonden werd, dat de waterstof-ionen sterk giftige eigenschappen bezitten, de OH-ionen minder; dat echter ook de ongedissociëerde zuren een groote rol spelen en dat de verschillende invloeden evenals de temperatuur elkaar in toxisch vermogen versterken. De invloed van de anionen is verwaarloosbaar klein naast die van H-ionen en ongedissociëerde zuren.

Daar in den regel de concentratie van de ongedissociëerde zuren in den voedingsbodem grooter is dan die van de H-ionen zullen het in hoofdzaak ook de eerste zijn, welke den groei belemmeren en afsterving veroorzaken.

LITERATUUR

- Aten en v. Dalfsen.* Rec. **45**, 177, (1926).
Arrhenius. Z. f. phys. Chem. **31**, 204, (1899).
Baldwin. Proc. Indiana Acad. Sc. **171**, (1919). Chem. Abstr. 4018, (1921).
Bial. Z. f. phys. Chem. **40**, 513, (1902).
Biilmann en Krarup. J. Chem. Soc. **125**, 1954, (1924).
Bjerrum. Z. f. phys. Chem. **53**, 428, (1905). Z. f. Elektrochem. **17**, 58, 389, (1911). Z. f. phys. Chem. **104**, 147, (1923).
Brönsted. J. Am. Chem. Soc. **44**, 877, 942, (1922).
Brünn. Diss. Berlijn 1913.
Bugarzskij. Z. f. anorg. Chem. **14**, 150, (1897).
Clark W. M. J. of biol. Chem. **22**, 87, (1915).
Clark J. F. Bot. Gaz. **28**, 378, (1899).
Cobbett. Ann. de l'Inst. Past. Bd. **11**, (1897).
v. Dam. Bioch. Z. **87**, 107, (1918).
Deelemann. Arb. a. d. Kais. Ges. Amt. Bd. **13**.
Dreser. Arch. f. exp. Pathologie. **32**.
Eykman. Bioch. Z. **11**, 12, (1917).
Fermi. C. f. Bakt. Abt. 1 Orig. Bd. **29**, (1901).
Ficker. C. f. Bakt. Abt. 1 Orig. Bd. **27**, (1900).
Finkelstein. Dtsch. Med. Wochenschr. 1900.
Forster. J. of Bact. **6**, 161, (1921).
Holwerda. Bioch. Z. **128**, 465, (1922).
Hückel. Physik. Z. **26**, 93, (1925).
Joachimoglu. Bioch. **134**, 490, (1922).
Johannessohn. Bioch. Z. **47**, 97, (1912).
Jones. J. Inf. Dis. **26**, 160, 435, (1920).
Kolthoff. Der Gebrauch von Farbenindikatoren. Berlin. 1926.
 —-. Tijdschr. v. Vergel. Geneesk. enz. **9**, (1925).
 —-. Chem. Weekbld. **22**, (1925).
 —-. e. Tekelenburg. Versl. Kon. Ac. v. W. A'dam. **35**, (1926).
Lamb a. Larson. J. Am. Chem. Soc. **42**, 229, (1920). Ibid. **43**, 2563, (1921).
Laitiner. C. f. Bact. 1 Orig. Bd. **23**, (1898).
Lewis, Brighton a. Sebastian. J. Am. Chem. Soc. **39**, 2245, (1917).
Lorenz u. Böhi. Z. f. phys. Chem. **66**, 733 (1909).
Lord. J. Am. M. Ass. **72**, 1364, (1919).
Lübbert. Biologische Spaltpilzuntersuchungen. Würzburg 1886.

- Madsen u. Nyman.* Z. f. Hyg. u. Inf. Bd. 57.
- Michaëlis.* Die Wasserstoffionenkonzentration. Berlin 1914.
- u. *Marcora.* Z. f. Imm.forsch. u. exp. Ther. 14, 170, (1912). Bioch. Z. 141, 394, (1923). Ibid. 142, 398, (1923).
- Müller.* Bioch. Z. 131, 485, (1922).
- Nernst.* Z. f. phys. Chem. 6, 37, (1890) Ibid. 4, 129, (1889).
- Norton a. Nsu.* J. Inf. Dis. 18, 180, (1916).
- Noyes.* J. Am. Chem. Soc. 30, 349, (1909).
- Ostwald-Luther.* Physiko-Chemische Messungen. Vierte Aufl.
- Overton.* Vierteljahrschr. d. Naturf. Gesellsch. Zürich. 44, (1899).
- Studien über Narkose. Jena. 1901.
- Paul.* Bioch. Z. 29, 202, (1910).
- Paul, Birstein u. Reusz.* Bioch. Z. 29, 249, (1910).
- Paul u. Krönig.* Z. f. phys. Chem. 21, 414, (1896).
- Planck.* Wied. Ann. 40, 581, (1890).
- Reichenbach.* Z. f. Hyg. u. Inf. Bd. 69.
- Richards.* Z. f. phys. Chem. 24, 49, (1897).
- Rideal a. Walker.* J. of the Roy. San. Inst. London. 24, 424, (1903).
- Rodella.* C. f. Bakt. Abt. 1 Orig. Bd. 29, (1901).
- Scheer.* Bioch. Z. 130, 535, 545, (1922).
- Scheuerlen u. Spiro.* Münch. Med. Wochenschr. 1897.
- Schlütter.* C. f. Bakt. Abt. 1 Orig. Bd. 29, (1901).
- Schreiber.* C. f. Bakt. Abt. 1 Orig. Bd. 19, (1896).
- Sierakowski u. Milejkswska.* Compt. rend. Soc. Biol. 91, 714, 716, (1924).
- Stevens.* Bot. Gaz. 26, 377.
- Svanberg.* Z. f. physiol. Chem. 108, 120 (1919).
- Taylor.* Lancet. 2, 192, 294, (1917).
- Tower.* Z. f. phys. Chem. 20, 198, (1896).
- Traube.* I. Pflügers Arch. 105, 541, (1904). Ibid. 123, 419, (1908). Ibid. 132, 511, (1910). Ibid. 140, 109, (1911). Bioch. Z. 42, 150, 190, 205, 207, (1912). Ibid. 98, 197, (1919). Ibid. 100, 148, (1919). Ibid. 120, 90, (1921). Ibid. 157, 383, (1925).
- Intern. Z. f. phys. Chem. Biol. 1, 275, (1914).
- Z. f. Immunitätf. 29, 286, 302, (1920).
- Traube.* M. Arch. f. Anat., Physiol. u. Med. 87, (1867).
- Uffelmann.* Berlin. Klin. Wochenschr. 1899.
- Veibel.* J. Chem. Soc. 123, 2203, (1923).
- Vermast.* Bioch. Z. 125, 106, (1921).
- Verzár.* Bioch. Z. 141, 13, (1923).
- Walbum.* Compt. rend. Soc. Biol. 83, 707, (1920).
- Walden.* Das Leitvermöge der Electrolyte. Leipzig. 1924.
- Winslow a. Lockridge.* J. Inf. Dis. 3, 547, (1906).
- Wladimiroff u. Kresling.* Dtsch. med. Wochenschr. 1899.
- Wolf u. Harris.* Bioch. Z. 11, 213, (1917).
- Wyeth.* Bioch. J. 12, 382, (1918).

TABEL I

Correcties voor barometerstand voor de H-electrode potentiaal.

$$(\text{correctie} = \frac{0,0001983}{2} T \log \frac{760}{p}).$$

Temp.	Bar.	Max. sp. waterdamp (mm)	p	$\log \frac{760}{p}$	Correctie E.M.K. in m. Volts
18°	780	15,5	764,5	- 0,00257	- 0,07
	770		754,5	+ 0,00315	+ 0,09
	760		744,5	0,00895	0,26
	750		734,5	0,01482	0,43
	740		724,5	0,02078	0,60
25°	780	23,8	756,2	0,00217	0,06
	770		746,2	0,00795	0,23
	760		736,2	0,01382	0,41
	750		726,2	0,01975	0,58
	740		716,2	0,02578	0,76
30°	780	31,8	748,2	0,00680	0,20
	770		738,2	0,01264	0,38
	760		728,2	0,01856	0,56
	750		718,2	0,02456	0,74
	740		708,2	0,03066	0,92
35°	780	42,2	737,8	0,01288	0,39
	770		727,8	0,01880	0,57
	760		717,8	0,02481	0,76
	750		707,8	0,03090	0,94
	740		697,8	0,03708	1,13
37°	780	47,1	732,9	0,01577	0,48
	770		722,9	0,02173	0,67
	760		712,9	0,02778	0,85
	750		702,9	0,03392	1,04
	740		692,9	0,04014	1,23
40°	780	55,4	724,6	0,02071	0,64
	770		714,6	0,02675	0,83
	760		704,6	0,03287	1,02
	750		694,6	0,03908	1,21
	740		684,6	0,04537	1,41

Temp.	Bar.	Max. sp. waterdamp (mm)	p	$\log \frac{760}{p}$	Correctie E. M. K. in m. Volts
45°	780	71,9	708,1	0,03072	0,97
	770		698,1	0,03689	1,16
	760		688,1	0,04316	1,36
	750		678,1	0,04952	1,56
	740		668,1	0,05597	1,76
50°	780	92,5	687,5	0,04354	1,39
	770		677,5	0,04990	1,60
	760		667,5	0,05636	1,81
	750		657,5	0,06291	2,02
	740		647,5	0,06957	2,23
55°	780	118,0	662	0,05995	1,95
	770		652	0,06656	2,16
	760		642	0,07327	2,38
	750		632	0,08009	2,60
	740		622	0,08702	2,83
60°	780	149,4	630,6	0,08106	2,68
	770		620,6	0,08800	2,91
	760		610,6	0,09505	3,14
	750		600,6	0,10222	3,38
	740		590,6	0,10952	3,62
65°	780	187,5	592,5	0,10812	3,62
	770		582,5	0,11551	4,87
	760		572,5	0,12303	4,12
	750		562,5	0,13069	4,38
	740		552,5	0,13848	4,64
70°	780	233,7	546,3	0,14338	4,88
	770		536,3	0,15140	5,15
	760		526,3	0,15958	5,43
	750		516,3	0,16791	5,71
	740		506,3	0,17640	6,00

TABEL II

Temp.	0,7038 — 0,00076 (t—18)	log. 0,0001983 T
18°	0,7038	0,76121
20°	0,7023	0,76419
25°	0,6985	0,77154
30°	0,6947	0,77876
35°	0,6909	0,78587
37°	0,6894	0,78868
40°	0,6871	0,79286
45°	0,6833	0,79975
50°	0,6795	0,80652
55°	0,6757	0,81319
60°	0,6719	0,81976

STELLINGEN

I

Aan de chinhydron-zoutzuur electrode is als vergelijkingselektrode voorkeur te geven boven de kalomelelektrode.

II

De wijze, waarop BIRCHER en HOWELL hun experimenteele gegevens betreffende den temperatuurcoëfficiënt van de waterstof- en mercurosulfaatelektrode interpreteren, is onjuist.

J. Am. Chem. Soc. 48, 34, (1926)

III

De correctie, welke MAC INNES bij de berekening van den dissociatiegraad van zwakke electrolyten toepast, is niet aan te bevelen.

J. Am. Chem. Soc. 48, 2068, (1926)

IV

De verklaring welke HARRIS geeft van den invloed van formaline bij de titratie van aminozuren is onjuist.

Proc. Royal Soc. 97, 366, (1925)

V

In vergelijking met natriumcarbonaat is borax een betere oertiterstof.

VI

De verklaring, welke FISCHER en HOOKER geven van den invloed van de temperatuur op het geleidingsvermogen van caseïneoplossingen, is zeer onwaarschijnlijk.

Kollich. Beihefte 23, Ambronn-Festschr. 200, (1926)

VII

Voor de beoordeeling van modelmelk is het coli-titer, mits niet te laag gesteld, van meer belang dan het aantal bacteriën per cm³.

VIII

De juistheid van de meening, dat kiemrijk water met behulp van ultra-violette stralen vlug is te steriliseeren, valt te betwijfelen.

IX

Ten onrechte meent BLOK, dat het acetaat-ion een directe bactericide werking zou uitoefenen.

CH. J. BLOK. Diss. Amsterdam 1924

X

De inwerking van organomagnesium-halogeenvverbindingen op azo-benzol wordt het best voorgesteld door FRANZEN en DEIBEL; de argumentatie voor deze opvatting, later door GILMAN en ADAMS gegeven, moet echter worden verworpen.

Ber. 38, 2716, (1905)

J. Am. Chem. Soc. 48, 2004, (1926)

XI

Het onderzoek van te importeerende waren aan de grenzen, reeds in 1887 op het Weener Hygiënisch Congres door VAN HAMEL ROOS voorgesteld en in de Warenwet (art. 16, M. v. T.) als noodzakelijk beschouwd, is een uit hygiënisch en economisch oogpunt zeer urgente zaak.

XII

De instelling van een uit deskundigen bestaanden Raad van Beroep op de uitspraken der verschillende keuringsdiensten is in het algemeen belang gewenscht.

XIII

Misleidende reclame voor geneesmiddelen, welke als zoodanig door het Rijks-Instituut voor Pharmaco-Therapeutisch Onderzoek is gequalificeerd, behoort strafbaar te worden gesteld.

M
D
UTR
1