

Chemisch-physische onderzoeken der melk

<https://hdl.handle.net/1874/226212>

A⁴ 192.

Phys 8 Dec 1896

CHEMISCH-PHYSISCHE

ONDERZOEKINGEN DER MELK.



R. VAN DER LAAN.

J. VAN DRUTEN,

Senatus Veteranorum Typographus et Librorum Editor.

UTRECHT — 1896.

A. qu.
192





Chemisch-Physische onderzoekingen der Melk.

Chemisch-Physische onderzoekingen der Melk.

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD

VAN

DOCTOR IN DE SCHEIKUNDE

AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE UTRECHT,

NA MACHTIGING VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS

Dr. C. A. PEKELHARING,

HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER GENEESKUNDE,

VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAAT DER UNIVERSITEIT

TEGEN DE BEDENKINGEN VAN DE

FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE

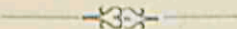
TE VERDEDIGEN

op Dinsdag 8 December 1896, des namiddags te 3 uren,

DOOR

ROELF VAN DER LAAN,

GEBOREN TE YEENDAM.



UTRECHT — 1896.

Stoom Boek- en Steendrukkerij „de Industrie”.

J. VAN DRUTEN.

AAN

DE NAGEDACHTENIS MIJNER OUDERS.

Het is mij een aangename taak, U, Hooggeleerden der Philosophische Faculteit mijn dank te betuigen voor de academische opleiding, die ik van U mocht ontvangen.

Inzonderheid geldt mijn dank U, Hooggeleerde DIBBITS, Hooggeachte Promotor, die mij met uw vriendelijken raad steeds ter wille waart, en wiens gewaardeerde steun mij bij het samenstellen van dit proefschrift zoo uitnemend te stade kwam.

Ook U, Hooggeleerde V. A. JULIUS, betuig ik volgaarne mijne erkentelijkheid voor het vele en goede, waardoor gij mijne studie hebt veraangenaamd, en mijn arbeid verlicht.

Van ganscher harte geef ik ook U, Hooggeleerde WICHMANN, de verzekering, dat mij de herinnering aan Uwe colleges en Uw practicum bijzonder aangenaam is.

INHOUD.

	Bladz.
Inleiding	11
Historisch overzicht.	14
Eigen onderzoek.	18
Chemische samenstelling en geleidend vermogen.	21
Filtratie van melk met water vermengd.	36
Invloed van toevoeging van water.	39
Dissociatie.	47
Temperatuursverandering	62
Het stremmen.	66
Het zuur worden der melk	67
Dialyse	72
Vriespuntverlaging en geleidend vermogen	75
Toevoeging van gedestilleerd water	79
Resultaten	80
Stellingen	85

INLEIDING.

Zoowel uit een theoretisch als uit een praktisch oogpunt beschouwd, is eene studie van de opgeloste zouten in de melk van groot gewicht. Ofschoon deze slechts in geringe hoeveelheid daarin voorkomen, — het aschgehalte van de melk toch is gemiddeld slechts 0,75% — wijzen toch verschillende eigenschappen, die de melk bij zekere processen, zoo als stremmen, koken, dialyse, vertoont, aan, dat ze in het nauwste verband staan tot de eiwitstoffen.

Zoo kan men toch door dialyse eene zekere hoeveelheid der opgeloste zouten uit de melk verwijderen; maar daardoor is tevens de werking van leb om de melk te stremmen opgeheven. Een ander bekend feit is, dat gekookte melk de eigenschap, om door leb te stremmen, in hooge mate mist. Eveneens wijzen verschillende processen, die bij het rijpen der kaas plaats grijpen, er op, dat eene geringe veran-

dering in de hoeveelheid zouten eenen grooten invloed heeft op de werkingen, die daarbij worden afgespeeld. In 't kort kan men zeggen, dat eene verandering van de anorganische zouten tevens eene verandering van de eigenschappen der eiwitstoffen vergezelt.

Men heeft tot nu toe deze veranderingen van de anorganische zouten nagegaan door chemische analyse.

Eene andere en snelle methode om de veranderingen van de hoeveelheid opgeloste zouten na te gaan, levert ons het bepalen van het electrisch geleidend vermogen. Vooral nadat langzamerhand deze methode technisch zoodanig is uitgewerkt, dat ze ook voor oplossingen in zeer korten tijd op gemakkelijke wijze nauwkeurig kan toegepast worden, wordt het geleidend vermogen van eene vloeistof opgenomen onder hare andere kenmerkende eigenschappen.

Zooals nu de theorie van de electrolytische dissociatie ons leert, is het geleidend vermogen afhankelijk van de hoeveelheid opgelost zout, die in zulk eene vloeistof voorhanden is, en wel alleen van dat gedeelte, hetwelk in ionen is gescheiden.

De melk nu is eveneens eene vloeistof, waarin eene hoeveelheid opgelost zout voorhanden is. Er

deden zich nu verschillende vragen voor. Verandert deze hoeveelheid bij verschillende processen, zooals stremmen, koken, zuur worden, dialyse, etc.?

Van welken invloed zijn hierbij de in de melk gesuspenderde stoffen?

Daar in de melk slechts eene kleine hoeveelheid zouten voorhanden is, en een gedeelte hiervan aan de gesuspenderde stoffen toekomt, is dan dat gedeelte, hetwelk werkelijk in oplossing voorhanden is, inderdaad geheel in ionen vervallen?

Nog over eene andere interessante kwestie kon het geleidend vermogen licht verschaffen. Toevoeging toch van eene niet geleidende stof, zooals water, moet eene groote vermindering van het geleidend vermogen ten gevolge hebben.

Het doel nu van mijne proefnemingen was, te trachten, bovenstaande vragen tot oplossing te brengen.

Gedurende het nemen van mijne proeven werd het bepalen van het soortelijk gewicht door middel van eenen lactodensimeter aan een nader onderzoek onderworpen.

Tevens werd de vriespuntverlaging nagegaan van volle melk, en van met water verdunde melk.

HISTORISCH OVERZICHT.

DOHRMANN ¹⁾ was de eerste, die de melk langs den weg van het electrisch geleidend vermogen onderzocht. Een electrische stroom wordt door een melkzuil van bepaalde lengte gevoerd, die door een glazen buis vloeit. Een bij 10^0 even grooten weerstand bezittende metalen draad is volgens de inrichting van de meetbrug met de melkzuil verbonden, zoodat de melk een van de weerstanden vormt. Is de weerstand van de melk en die van den draad dezelfde, dan blijft de naald van een galvanometer in rust.

Dit is bij normale melk het geval.

Bij het zuur worden neemt de weerstand der melk af, bij toevoeging van water neemt deze toe, daar water een slechte geleider der electriciteit is. Als de naald naar links uitslaat, dan is de melk zuur; naar rechts, dan is deze met water vervalscht.

Hierbij valt op te merken, dat het niet waar-

¹⁾ Viertelj. der Forschr. d. Ch. d. N. u G. 1891, 1, 13.

schijnlijk is, dat de galvanometernaald bij normale melk in rust zou blijven. Volgens mijne onderzoekingen toch, evenals volgens die van THÖRNER en BECKMANN, heeft de melk niet altijd denzelfden weerstand, maar kan dit verschil meerdere ohms bedragen, zoodat de galvanometer eene zeer groote mate van ongevoeligheid zou moeten bezitten, wilde deze in rust blijven.

THÖRNER ¹⁾ onderzocht, of door meten van den weerstand der melk niet eenig praktisch nut zou zijn af te leiden, wat betreft haar gehalte en toevoeging van water. Hij gebruikte de inrichting, zooals die door KOHLRAUSCH wordt aangegeven.

Als weerstandsvat nam hij eenen glascilinder van 3 c.M hoogte en 7 c.M doorsnede, waarin de platina-electroden van 1 c.M² bij alle proeven even diep werden gedoopt. Deze waren op eenen afstand van 5 c.M van elkaar verwijderd. De glascilinders werden steeds even hoog met melk gevuld en alle metingen bij eene temperatuur van 17° uitgevoerd.

Hij vond, dat de weerstand van de melk zich

¹⁾ Chem. Zeit. 1891, 15 No. 92

tusschen betrekkelijk enge grenzen bewoog, n.l. 180—210 ohm (hij vermeldt alleen de weerstanden, niet het geleidend vermogen), en dat de weerstand onafhankelijk was van het vetgehalte, want na het ontroomen der melk bleef die nagenoeg dezelfde.

Bij het zuur worden der melk neemt de weerstand van deze af.

Door toevoeging van water neemt de weerstand van de melk toe, en wel des te meer, hoe zuiverder het ter vervalsching aangewende water is.

Melk, die een grooteren weerstand heeft dan 220 ohm, kan zeker als vervalscht worden beschouwd (dezen weerstand natuurlijk gemeten in het weerstandsvat, door THÖRNER gebruikt). Het bepalen van de hoeveelheid toegevoegd water is volgens deze methode als onmogelijk te beschouwen, daar de weerstand van zuivere melk reeds ongeveer 20 ohm verschilt. Toch kan deze methode dienen om in twijfelachtige gevallen van het grootste nut te zijn.

In den laatsten tijd is dit onderwerp behandeld door E. BECKMANN ¹⁾, eveneens om door middel van het

¹⁾ Forschungsber. über Lebensmittel II Heft 13.

meten van den electrischen weerstand en eveneens door het bepalen van de vriespuntverlaging een praktisch middel aan de hand te geven tot opsporing van de vervalsching van melk met water.

Zijne resultaten komen overeen met die van THÖRNER, ofschoon ze eigenlijk niet vergelijkbaar zijn, daar THÖRNER den weerstand van zijn weerstandsvat niet in eene bekende eenheid opgeeft.

EIGEN ONDERZOEK.

De door mij gebruikte inrichting voor het meten van den weerstand is eene zoodanige, als door KOHL-RAUSCH ¹⁾ is aangegeven, n.l. inductietoestel, meetbrug, vergelijkingsweerstand, weerstandsvat van ARRHENIUS, telephoon. Deze toestellen werden geleverd door de firma HARTMANN und BRAUN te Bockenheim.

De inductietoestel bevond zich in een ander vertrek in een kistje met boomwol, waardoor het gedruisch volstrekt niet meer hinderlijk was voor waarneming van den telephoon. Het minimum van den toon liet, als de electroden voldoende geplatineerd waren, niets te wenschen over.

Er kwamen op de meetbrug vergelijkingsweerstand en voor van 10, 100, 1000 en 10000 ohm. Het bleek mij echter bij ervaring, dat andere weerstanden

¹⁾ Wied. Ann. d. Phys. u. Chemie. Bd. IX p. 365.

voor mijn doel meer geschikt waren, zoodat ik er een anderen rheostaat, eveneens van HARTMANN und BRAUN, bijvoegde.

Het weerstandsvat van ARRHENIUS ¹⁾ bleek voor mijn doel zeer geschikt te zijn. Het deksel van caoutchouc en de bovenste electrode werden doorboord, om een thermometer tusschen de electroden aan te brengen. Men kan door de electroden op en neer te bewegen eene gelijkmatige temperatuur verkrijgen, hetgeen bij het meten van den weerstand van eene vloeistof van groot belang is, daar de temperatuurcoëfficiënt zeer groot is; men kan door eenvoudige verwarming met de hand of door afkoeling in koud water de temperatuur van 18°, waarbij bijna alle proeven genomen werden, gemakkelijk te voorschijn roepen; men heeft slechts eene betrekkelijk kleine hoeveelheid vloeistof, ongeveer 80 c.M³, noodig; de hoogte van de vloeistof boven de electroden is van zeer weinig invloed op den weerstand, daar deze nagenoeg volkomen in het cilinderglas passen. Het had eene hoogte van 8 c.M en eene doorsnede van

¹⁾ C. R. 108, 799 1889.

4 c.M. De electroden waren geplaatst op eenen onderlingen afstand van $4\frac{1}{2}$ c.M

Onafhankelijk van de vorige onderzoekers werden de volgende proeven genomen. Allereerst werd de capaciteit van het weerstandsvat door $\frac{n}{100}$ (een honderdste normaal) ammoniumchloride en $\frac{n}{100}$ natriumchloride vastgesteld. Het hiervoor gebruikte ammoniumchloride werd bereid uit zuiver ammoniak- en chloorwaterstofgas en liet zich, op een platinadeksel verhit, volkomen sublimeeren. Het natriumchloride werd gezuiverd door herhaald omkristalliseeren van het handelszout, zoodat hierin geen vreemde zouten meer waren aan te toonen.

Door middel van het geleidend vermogen, door KOHLRAUSCH ¹⁾ daarvoor aangegeven, werd deze constante overgebracht in kwik-eenheden.

Deze constante werd gedurende de werkzaamheden herhaalde malen vastgesteld en veranderde weinig. Bij 18° bedroeg deze gemiddeld 320010×10^{-10} , berekend uit de formule:

¹⁾ Ann. d. Phys. u. Ch. NF. 26 p. 195.

$$\frac{x}{w} = 1142 \times 10^{-10}$$

x = weerstand van het meetvat voor kwik van 0° ;

w = weerstand voor $\frac{n}{100}$ ammoniumchloride bij 18° ;

1142×10^{-10} = het geleidend vermogen van $\frac{n}{100}$ ammoniumchloride vergeleken bij dat van kwik.

CHEMISCHE SAMENSTELLING EN GELEIDEND VERMOGEN.

Allereerst zocht ik de vraag te beantwoorden: welk verband bestaat er tusschen de chemische samenstelling der melk en haar geleidend vermogen?

De melk, voor het onderzoek gebruikt, werd mij geleverd door eenen veehouder in de nabijheid van het laboratorium; nu eens was de melk afkomstig van één enkel dier, dan weer was 't de melk van meerdere dieren, dooreen gemengd. Herhaalde malen overtuigde ik mij van de zuiverheid der melk, doordat ik zelf bij het melken der dieren aanwezig was; steeds werd het soortelijk gewicht bepaald en, zooals later zal blijken, is eveneens het geleidend vermogen zelf eene goede controle. De proeven werden bijna alle genomen bij een temp. van 18° en gemeten met een vergelijkingsweer-

stand van 400 ohm. Zeer groote weerstanden, zooals van gedestilleerd water, en eveneens die bij de dissociatieproeven, werden natuurlijk met grootere vergelijkingsweerstand, zooals 700 en 1000 ohm, gemeten.

Waar het geen doel had tiende gedeelten van eenen ohm te vermelden, heb ik deze op geheele getallen afgerond.

Van de melk werden bepaald: het soortelijk gewicht, het vetgehalte, de drooge stof, het aschgehalte en de weerstand in ohms bij 18°.

Om het soortelijk gewicht op eene snelle en gemakkelijke wijze te bepalen door eenen zoogenaamden lactodensimeter, was het noodig dezen vooraf te vergelijken met eenen pyknometer.

Op den steel van den densimeter was eene schaal aangebracht, op welke duizendste deelen konden worden afgelezen, en de tienduizendste deelen zich gemakkelijk met vrij groote zekerheid lieten schatten.

Werd nu de densimeter in melk gedompeld en zakte hij bijvoorbeeld daarin tot het punt 30, zoodat haar soortelijk gewicht 1,030 was, en maakte ik eene keukenzoutoplossing, in welke hij eveneens tot het punt 30 zonk, dan bleek van deze beide vloeistoffen

het soortelijk gewicht, bij dezelfde temperatuur met den pyknometer bepaald, niet hetzelfde te zijn.

Om den meniscus van de zoutoplossing scherp te kunnen aflezen, werd deze met eenige droppels indigo-oplossing blauw gekleurd. De zoutoplossing en de melk werden gedurende geruimen tijd in dezelfde kamer naast elkaar geplaatst, opdat hare temperatuur dezelfde werd, hetgeen met eenen thermometer van GEISSLER, die in $\frac{1}{5}$ deelen van eenen graad was verdeeld, werd geconstateerd.

Het volgende voorbeeld diene ter opheldering:

Gewicht pyknometer: 13,9683

Pyknometer + ged. water bij 13° : 32,0057

„ + „ „ „ 13° : 32,0058

Lactodensimeter in melk en zoutoplossing bij $14^{\circ},2$ tot $30,4$.

Pyknometer + zoutopl. bij $14^{\circ},2$: 32,5521

„ + „ „ „ : 32,5524

Pyknometer + melk bij $14^{\circ},4$: 32,5464

„ + „ „ „ : 32,5469

Soortelijk gewicht bij $14^{\circ},2$ hieruit berekend voor:

zoutopl.	melk
1,0297	1,0294

De densimeter geeft een soortelijk gewicht aan van 1,0304.

afwijking densimeter bij:	afwijking zoutopl.
zoutopl. melk	bij melk:
0,0007 0,0010	0,0003

Het verschil in temperatuur, waarbij het soortelijk gewicht door densimeter en pyknometer werd bepaald, bedraagt $0,2^{\circ}$. De correctie komt hier echter niet in aanmerking, daar volgens SOHXLET het verschil in soortelijk gewicht bij melk voor 1° slechts 0,0002 bedraagt, dus voor $0,2^{\circ}$ slechts 0,00004.

Verschillende onderzoekers hebben dit aan zeer verschillende oorzaken willen toeschrijven. DUCLAUX ¹⁾ toonde echter aan, dat het was te zoeken in het verschil in capillaire neerdrukking, die een densimeter ondervindt in eene vetachtige vloeistof zooals melk, bij die in eene zoutoplossing.

Want de verplaatste vloeistof houdt hier evenwicht met het gewicht van den densimeter + de capillaire neerdrukking, en daar deze laatste in melk geringer is dan in eene zoutoplossing, zoo vindt men de aanwijzing,

¹⁾ Journal de Physique t. I p. 1872.

door eenen densimeter aangegeven, steeds te groot.

DUCLAUX schatte deze afwijking voor melk op 0,0001 ¹⁾.

De volgende tabel toont aan, dat dit verschil veel grooter kan zijn. Tevens toont ze aan, hoe voorzichtig men moet zijn met het meten van het soortelijk gewicht der melk door middel van den densimeter:

	temp.	densimeter.	Pyknometer bij:		Afwijking densimeter bij:		Afwijking zoutopl. bij melk.
			zoutopl.	melk.	zoutopl.	melk.	
I.	13°,8	1,0316	1,0309	1,0308	0,0007	0,0008	0,0001
II.	14°,2	1,0289	1,0281	1,0280	0,0008	0,0009	0,0001
III.	13°,6	1,0313	1,0305	1,0302	0,0008	0,0011	0,0003
IV.	14°,4	1,0304	1,0297	1,0294	0,0007	0,0010	0,0003
V.	12°,6	1,0319	1,0312	1,0310	0,0007	0,0009	0,0002
VI.	11°,4	1,0373	1,0366	1,0364	0,0007	0,0009	0,0002

Hierbij is op te merken, dat I was gemengde melk, terwijl de andere was van afzonderlijke dieren. Het buitengewoon hoog soortelijk gewicht van VI is van eene koe eenige dagen na het kalven, dus zoogenaamde colostrummelk. De proeven werden genomen geruimen tijd na het melken, zoodat het

¹⁾ DUCLAUX, Le Lait. Etudes Chim. et Micr. p. 163.

soortelijk gewicht der melk niet meer veranderde. De afwijking van den densimeter bedroeg dus gemiddeld 0,0007 bij eene zoutoplossing. Bij melk was deze afwijking steeds grooter. *Bij het aflezen van eenen lactodensimeter bij melk tot op 0,0001 is men steeds in het onzekere, daar de correctie bij melk eene variabele grootheid is en zelfs bij III en IV 0,0003 bedraagt.* Bij III wees de densimeter zelfs 0,0011 fout.

Daar melk VI van eene buitengewone samenstelling is en deze geen buitengewoon abnormale afwijking vertoont, zal het moeilijk zijn, verband te zoeken tusschen de chemische samenstelling der melk en deze afwijking.

Het gehalte aan drooge stof werd op de volgende wijze bepaald: ¹⁾ Men brengt in eene vlakke schaal van dun porcelein ongeveer 15 gram met zoutzuur uitgetrokken en gegloeid zeezand; droogt de schaal met het zand tot constant gewicht bij 100° C, laat in een exsiccator bekoelen en weegt. ²⁾ Daarna

¹⁾ FLEISCHMANN, Lehrb. der Milchwirtschaft p. 72.

²⁾ De gewichten, waarmede werd gewogen, de kolven en

werd in een bekersglasje, dat met eene stop was afgesloten en waarin zich een roerstaafje bevond, ongeveer 30 c.M³ melk gebracht en gewogen. Men roert om, giet ongeveer 10 c.M³ melk op het afgewogene zeezand in de porceleinen schaal, doet weder de stop op het bekersglas en weegt. Het verschil van deze beide laatste wegingen is de hoeveelheid melk, die voor de bepaling van de drooge stof wordt gebruikt. Men dampst nu eerst onder gestadig omroeren op het waterbad ten volle in, en zet de schaal vervolgens in eene droogstoof gedurende 45 minuten bij 100° C. en verder 15 minuten bij 105° C., laat in een exsiccator bekoelen; brengt de schaal weder eenigen tijd bij 100° C. in de droogstoof en herhaalt dit zoo lang, tot twee opeenvolgende wegingen nagenoeg constant zijn. Het gewicht der drooge stof in de oorspronkelijke hoeveelheid afgewogen melk is de toeneming in gewicht van de schaal met zand.

Het vetgehalte ¹⁾ werd bepaald door 10 tot 12

de buretten, waarmede werd gemeten, werden vooraf gecontroleerd.

¹⁾ FLEISCHMANN, p. 73.

gram melk op de aangegeven wijze af te wegen, en te gieten in eene ruime porceleinen schaal, welke van boven ongeveer eene doorsnede had van 10 c.M², en waarin zich zooveel zeezand bevond, dat de melk daardoor volkomen werd opgezogen. Vervolgens de schaal op een waterbad gezet en de inhoud voortdurend omgeroerd, totdat een grof korrelig poeder was verkregen. Dit poeder werd gedaan in eenen vetvrijen papieren hulst, zooals deze door de firma CARL SCHLEICHER en SCHÜLL speciaal voor dit doel in den handel wordt gebracht.

Deze hulst, afgesloten met ontvette boomwol, werd in een aether-extractie-apparaat van SOXHLET gebracht. Nu werd eenige uren, — in den regel was 4 uur voldoende, hetgeen werd geconstateerd door eenen druppel op een horlogeglas op te vangen, welke bij verdamping geene merkbare rest mocht achterlaten, — de aether overgedestilleerd. Nadat de extractie was geëindigd, destilleerde men den aether voorzichtig af en droogde op de wijze, zooals zooeven is vermeld. Te voren werd met de hulst met zand eene zoogenaamde blinde proef genomen.

Voor het bepalen van het aschgehalte¹⁾ werd ongeveer 10 gram melk in een platina kroes gebracht, vervolgens een paar druppels verdund azijnzuur toegevoegd en op het waterbad tot droog verdampt. Daarna werd tot verassing overgegaan, eerst met kleine vlam, later bij zacht roode gloeiing. Gewoonlijk werden een drietal bepalingen gedaan en van deze het gemiddelde genomen.

De volgende tabel bevat de uitkomsten, hierbij verkregen.

	S. G. bij 15°.	Proc. vet.	Proc. drooge stof.	Proc. asch.	Weerstand in ohms bij 18°.
I.	1,0274	2,67	9,79	0,61	63,2
II.	1,0333	3,47	12,29	0,80	70,7
III.	1,0316	2,97	11,30	0,78	72,6
IV.	1,0303	3,39	11,65	0,69	68,8
V.	1,0303	3,03	11,14	0,76	68,8

V was gemengde melk, de andere van afzonderlijke dieren. I is, wat gehalte betreft, nog al afwijkend van de andere, zoodat men deze als vermengd met water zou aanmerken. Toevoeging van water echter

¹⁾ DUCLAUX, Le Lait p. 172.

doet, zooals we weldra zullen zien, den weerstand zeer toenemen, zoodat de geringe weerstand er voor pleit, deze melk als niet vervalscht met water te beschouwen. Zooals men ziet, komt met het hoogste gehalte aan asch volstrekt niet de geringste weerstand overeen, en omgekeerd. Met het geringste gehalte aan asch komt juist de geringste weerstand overeen, hetgeen men zeker niet zou hebben verwacht.

Het zou moeilijk zijn, uit deze enkele bepalingen een verband af te leiden tusschen de hoeveelheden der verschillende bestanddeelen en den weerstand der melk.

Het aantal bepalingen is daarvoor lang niet voldoende, en daarbij was het ten eerste aan twijfel onderhevig, of de gesuspendeerde stoffen in de melk als zoodanig invloed zouden hebben op den weerstand der melk, daar toch volgens de electrolytische dissociatie alleen de opgeloste zouten, en van deze slechts dat gedeelte, hetwelk in ionen is gedissocieerd, invloed hebben op het geleidend vermogen. Weldra zullen we dan ook zien, dat dit ook werkelijk het geval is, dat de gesuspendeerde stoffen alleen in zoo-

verre invloed hebben op het geleidend vermogen, als men, door deze te verwijderen, de concentratie van de vloeistof verandert. De eerste vraag was dus: welken invloed heeft de verwijdering der gesuspendeerde stoffen uit de melk op haren weerstand?

Terwijl men vroeger voor filtratie van melk met meer of minder vrucht papier gebruikte, nam ZAHN ¹⁾ in 1869 zijne toevlucht tot poreuse potten om de gesuspendeerde stoffen uit de melk te verwijderen.

Prof. VAN OVERBEEK DE MEIJER stelde mij in staat de melk op deze wijze te filtreeren. De melk werd onder eenen druk van ongeveer 6 atmosferen geperst door eene zoogenaamde bougie de Chamberland ²⁾. De filtratietijd was ongeveer 15 uren, gedurende welken tijd het geleidend vermogen der melk niet verandert, als men slechts zorgt, dat deze in te voren met water uitgekookte flesschen wordt bewaard en opgevangen en alles, wat met de melk in aanraking komt, tot de kooktempe-

¹⁾ Pflüger's Archiv f. Phys. 1869 S. 598.

²⁾ Duclaux, Le Lait p. 88.

ratuur wordt verwarmd. De melkzuurbacillen toch worden reeds verre beneden deze temperatuur gedood. Het filtraat is eene waterheldere, geelgroene, opaliseerende, amphoteer reageerende vloeistof. Er werden ruim 80 c.M³ filtraat uit ongeveer 750 c.M³ melk verkregen. Deze hoeveelheid hangt in meerdere of mindere mate af van de samenstelling der melk, van de temperatuur en de drukking, waarbij werd gefiltreerd. Het spijt mij, niet tot mijnen dienst gehad te hebben eene combinatie van bougies de Chamberland; het zou dan interessant geweest zijn, na te gaan of het eerst gefiltreerde hetzelfde geleidend vermogen bezat, als hetgeen later werd opgevangen.

De resultaten bij filtratie verkregen zijn de volgende:

Temp. waarbij de weerst. werd gemeten	19°	19°	18°	18°	18°
	I.	II.	III.	IV.	V.
<i>a.</i> melk vóór de filtratie	74,4	75,6	81,2	77,9	—
<i>b.</i> melk, die onder dezelfde conditie verkeerde als die, welke werd gefiltreerd.	74,5	75,7	81,4	78,0	79,2
<i>c.</i> melk, die in het filtreervat te- rugbleef.	75,2	76,4	82,1	78,5	79,7
<i>d.</i> filtraat (serum)	71,8	72,2	78,9	75,8	76,8

De melk, voor de proeven gebruikt, was gemengde melk. Allereerst zien we, dat de weerstanden grooter zijn, dan die in de vorige tabel. De vorige proeven werden genomen gedurende de maand Februari, dus bij stalvoeding, terwijl deze werden genomen gedurende de maand Mei bij weidegang. Bij stalvoeding heeft dus de melk minder weerstand dan bij weidegang. Verder blijkt door vergelijking van rij a en b , dat de weerstand der melk gedurende de eerste 17 à 18 uren slechts weinig aan verandering onderhevig is; het grootste verschil bij III bedroeg slechts 0,2 ohm, en dit is nog wel eene toeneming, terwijl bij het zuur worden de melk sterk in weerstand afneemt.

Verder valt in het oog, dat bij de melk, die in het filtreervat terugbleef, de weerstand is toegenomen, terwijl bij het filtraat deze eenigszins is afgenomen.

Trekken wij de cijfers van de rijen b en d van elkaar af, dan verkrijgen we het verschil in weerstand van de melk en haar filtraat. Trekken wij de cijfers van de rijen b en c van elkaar af, dan verkrijgen we het verschil in weerstand van de melk en die, waaruit het filtraat is genomen.

	$b-d$	$c-b$
I.	2,7	0,7
II.	3,5	0,7
III.	2,5	0,7
IV.	2,2	0,5
V.	2,4	0,5

De vraag was, waaraan deze betrekkelijk kleine verschillen zijn toe te schrijven?

Het antwoord was gemakkelijk te vinden. Daar bij het filtreeren de gesuspenderde stoffen uit de melk verwijderd worden, worden daardoor de opgeloste stoffen tot een kleiner volumen teruggebracht; m. a. w. de concentratie van de vloeistof wordt een weinig grooter, en daardoor ontstaat eene vermindering van den weerstand in het filtraat; terwijl daarentegen de geringe vermeerdering van den weerstand bij de melk, waaruit het filtraat is genomen, daaraan is toe te schrijven, dat de gesuspenderde stoffen, die uit het filtraat waren genomen, hieraan werden toegevoegd, zoodat de concentratie daardoor een weinig werd verminderd.

Een analoog geval heeft plaats bij het stremmen van de melk. Zooals we later zullen zien, blijft ge-

durende het stremmen de weerstand dezelfde. Laat men echter het coagulum bezinken, dan heeft het serum eene sterkere concentratie gekregen en wordt daardoor de weerstand van het serum op analoge wijze, als dit hier het geval is, verminderd.

De gesuspendeerde stoffen, zooals het vet, de eiwitstoffen en het calciumphosphaat, hebben dus als zoodanig geen invloed op het geleidend vermogen, ze werken alleen doordat zij de concentratie van het serum veranderen.

Bij het quantitatief bepalen van de hoeveelheid zouten in de melk en in het filtraat, is het eene moeilijkheid deze met elkaar te vergelijken, daar het filtraat een kleiner volumen heeft dan de oorspronkelijke melk. Men bepaalt de hoeveelheden chloor ¹⁾ in de melk en haar filtraat en neemt aan, dat de chloriden ten volle in het filtraat overgaan.

Neemt men nu aan, dat bij deze geringe volumeveranderingen het geleidend vermogen in evenredigheid met het volumen verandert, dan vindt men, als men de cijfers van rij *b* deelt op de cijfers, waarmede

¹⁾ Landw. Versuchsst. XXXV p. 364.

de weerstanden van de respectievelijke filtraten zijn afgenomen, de procenten, waarmede het volumen van het filtraat is verminderd.

Deze bedragen respectievelijk 3,4 4,6 3,1 2,8 en 3,0 procent of gemiddeld 3,3 %.

DUCLAUX ¹⁾ geeft aan, dat 100 c.M³ filtraat overeenkomen met 104 c.M³ melk, die te voren was ontroomd.

FILTRATIE VAN MELK MET WATER VERMENGD.

Als men melk met water vermengt, laat zich dan dit water zóó innig met de melk vermengen, dat ze zich bij het filtreren eveneens gedraagt als zuivere melk?

	10% water	20%	30%
oorspronkelijke melk + water:	82,2	94,4	103,8
melk, die in het filtreervat terugbleef:	82,2	94,5	104,0
filtraat:	80,1	94,5	104,5

De weerstand neemt dus bij vermenging met water sterk toe, waarop aanstonds uitvoeriger zal worden teruggekomen.

¹⁾ Le Lait p. 361.

Filtreert men met water vermengde melk, dan is de hoeveelheid filtraat, in denzelfden tijd verkregen, grooter, dan die bij filtratie van zuivere melk. Deze wordt door toevoeging van water vloeibaarder en eveneens ontroomt ze spoediger, zoodat de vetbolletjes de poriën van de bougie minder verstoppem. Twee oorzaken dus, die eene grootere hoeveelheid filtraat ten gevolge hebben.

Bij toevoeging van 20% water is het verschil in weerstand van het filtraat en die van de vermengde melk reeds geheel en al verdwenen. Bij toevoeging van 30% water heeft het filtraat zelfs grooteren weerstand, dan de oorspronkelijke vermengde melk.

Dit vindt hierin zijne verklaring, dat bij vermen-
ging van melk met water deze nooit zóó innig kan zijn, dat bij het filtreeren zich dit water niet in meerdere of mindere mate van de melk scheidt, waardoor het in grootere hoeveelheid in het filtraat terecht komt en daardoor de weerstand hiervan vergroot.

Er is tot nu toe geen middel bekend om zeker aan te toonen, dat melk is vervalscht met water, tenzij men daarvoor neemt onzuiver water, zoodat dan in de asch zouten worden gevonden, die in de

melk niet plegen voor te komen, als bijv. nitraten, nitrieten, waarvan men sporen kan aantoonen door de diphenylreactie. Voor wettelijke bepalingen mag de melk, wat hare bestanddeelen betreft, niet beneden een zeker minimum dalen, wat betreft soortelijk gewicht, vetgehalte en drooge stof.

De filtratie van melk, vermengd met water, is dus interessant zoowel uit een theoretisch, als uit een praktisch oogpunt. *Men toont daardoor toch aan, dat de stoffen, die in het serum van zuivere melk voorkomen, met elkaar in een innig verband staan, als het ware eene chemische verbinding vormend, waarmede water in meerdere of mindere mate slechts kan gemengd worden; terwijl uit een praktisch oogpunt beschouwd, eene vervalsching van 20% water met zekerheid kan worden aangetoond.*

INVLOED VAN TOEVOEGING VAN WATER.

Het is waarschijnlijk, dat volkomen zuiver water de electriciteit niet geleidt. Hoe zuiverder toch men het water maakt, des te minder geleidt het de electriciteit. KOHLRAUSCH¹⁾ heeft, door water over verschillende stoffen, en daarna in vacuo te destilleeren, water kunnen bereiden, waarvan het geleidend vermogen $0,04 \times 10^{-10}$ bedroeg. Een kolom van 1 millimeter van dit water zou bij 0° eenen weerstand hebben van eenen koperdraad van 40 miljoen kilometer lengte van dezelfde doorsnede; dien men dus 1000 maal om de aarde zou kunnen leggen.

Zuiver water, bij de melk gevoegd, moet daarvan den weerstand ten zeerste doen toenemen. In de praktijk neemt men ter vervalsching water, dat een veel grooter geleidend vermogen bezit, en zulk water

¹⁾ Zeitschr. f. Ph. Ch. XIV p. 317.

zal natuurlijk niet zulk eenen grooten invloed hebben op de vermeerdering van den weerstand, als zuiver water. Ik heb daarom den invloed nagegaan, dien gedestilleerd water en water van dagelijksch gebruik op de vermeerdering van den weerstand uitoefenen.

Eerst werd hierbij niet verder gegaan dan tot 90%, doch toen hierbij reeds eenige dissociatie van de zouten der melk werd waargenomen, werd deze dissociatie bij grootere verdunning nagegaan.

Invloed van gedestilleerd water op verschillende soorten van melk:

	temp.	18°	18°	18°
	Melk	79,2	77,9	79,5
10%	water	85,1	83,7	85,3
20 "	"	92,5	91,4	92,8
30 "	"	102,8	100,8	102,8
40 "	"	115,0	113,2	115,3
50 "	"	132,9	131,2	133,3
60 "	"	160,0	158,0	162,1
70 "	"	203,4	201,7	208,1
80 "	"	292,8	286,4	304,7
90 "	"	534,4	532,8	564,8
ged. water		46300		

Invloed van verschillende soorten van water op dezelfde melk (temp. 18°):

	Ged. water. Singelwater. Putwater.		
Melk	79,2	79,2	79,2
10% water	85,1	84,8	83,1
20 " "	92,5	91,8	87,7
30 " "	102,8	100,6	93,1
40 " "	115,0	112,8	99,8
50 " "	132,9	129,4	107,7
60 " "	160,0	152,0	117,8
70 " "	203,4	188,4	130,3
80 " "	292,8	253,9	147,0
90 " "	534,4	400,0	168,3
100 " "	46300	1018	197,1

De hoogste weerstand van melk, in den door mij gebruikten toestel gemeten, was 80,1 ohm bij 18°. Toevoeging van water bij de melk doet dus den weerstand daarvan zeer toenemen.

Zelfs eene vervalsching van 10% verraadt zich reeds door eenen zeer hoogen weerstand; eene van 20% kan zonder twijfel worden geconstateerd. Hoe kleiner de weerstand is van het ter vervalsching gebruikte water, des te minder wordt daardoor de

weerstand van de melk verhoogd. Toch doet eene vervalsching van 10% met het verbazend goed geleidend putwater¹⁾, dat zelf eenen weerstand had van 197,1 ohm, den weerstand der melk reeds stijgen tot 83,1 ohm.

Het singelwater had eenen weerstand van 1018 ohm, zoodat hierin eene veel kleinere hoeveelheid opgeloste zouten voorkwam, dan in het welwater. Het bepalen van den weerstand als onderzoek van drinkwater heeft dan ook reeds zijne toepassing gevonden²⁾. Vooral ook zou het grooten dienst kunnen

¹⁾ Dit putwater werd door den Heer V. VAN ITALLIE op het pharm. lab. onderzocht, en daarin per Liter gevonden:

Droogrest	— 1,3675 g.
Chloor	— 0,2059 „
Sulfaten	— 0,1945 „
Organ. stof	— 0,0228 „
Ammonia	— 0,0035 „
Nitraten	— 0,1210 „
Calciumoxyde	— 0,3000 „
Magnesiumoxyde	— 0,0402 „
Nitrieten	— Sporadisch.
IJzer	— „

²⁾ Zeitschr. f anal Chem. 1889 p. 24.

bewijzen, om de verontreiniging na te gaan, die groote steden of nijverheidsondernemingen, aan stroomend water gelegen, daaraan meedeelen.

Zooals boven reeds werd aangegeven, bedroeg de weerstandscapaciteit van het meetvat, uitgedrukt in kwik van 0° , gemiddeld 320010×10^{10} . Bij het meten van electrolyten neemt men gewoonlijk eene 10 maal kleinere eenheid aan. Er is niets tegen, ook deze eenheid hier te behouden, waardoor de geleidbaarheid van de melk met den hoogsten weerstand

van 80,1 ohm wordt $\frac{320010 \times 10^{10}}{80,1} = 400 \times 10^{10}$.

De laagst gemeten weerstand van de melk is 63,2 ohm of, in deze algemeene maat uitgedrukt, had het een geleidend vermogen van 507×10^{10} . Het geleidend vermogen van volle melk bewoog zich tusschen 400 en 507. Men zou nu door het verzamelen van vele waarnemingen moeten vaststellen, welke de laagste grens van geleidbaarheid van melk mocht zijn, vóór deze was te beschouwen als te zijn vervalscht met water. Bij onze waarnemingen wordt de geleidbaarheid van melk, waaraan 10% gedestilleerd water is toegevoegd, respectievelijk 376, 382, 375; met

10% singelwater 377, en met 10% welwater 385. Dus al deze cijfers dalen reeds beneden ons minimum van 400, zoodat eene toevoeging van 10% water, van welken oorsprong dit ook zij, reeds met vrij groote zekerheid kan worden geconstateerd. Bij toevoeging van 20% gedestilleerd water bij 18° respectievelijk 346, 350, 345, met 20% singelwater 349, en met 20% welwater 365. Deze cijfers vallen dus reeds verre beneden het minimum van 400.

THÖRNER ¹⁾ geeft alleen de weerstanden, zoodat we over de geleidbaarheid van de melk, door hem onderzocht, niet kunnen oordeelen. Het is dan ook eene vergissing van BECKMANN ²⁾, de weerstanden, door THÖRNER gevonden met behulp van den weerstand van $\frac{n}{50}$ KCl, in zijn toestel bepaald, te vergelijken met de geleidbaarheid van $\frac{n}{50}$ KCl. Daarenboven meet THÖRNER bij eene temperatuur van 17° en BECKMANN bij eene van 25°, hetgeen bij eene

¹⁾ Chem. Zeit. 1891, 15 No. 92.

²⁾ Forschungsber. über Lebensmittel II Heft 13.

vloeistof met hoogen temperatuurcoëfficiënt een groot verschil maakt. THÖRNER vindt voor zijne melk weerstanden, liggende tusschen 180—220 ohm bij eene temperatuur van 17°.

Beter is de geleidbaarheid te vergelijken met die van BECKMANN, daar deze haar vergelijkt met die van $\frac{n}{50}$ KCl van 25°. Daar hij eveneens de melk meet bij deze temp. van 25°, blijft de verhouding bij 18° dezelfde, daar de temperatuurcoëfficiënt van $\frac{n}{50}$ KCl en van melk ongeveer dezelfde is. Hij vindt voor de geleidbaarheid 1,637—1,774. In den winter steeg deze tot 1,827.

We kunnen deze gemakkelijk in onze eenheid omrekenen door deze getallen te vermenigvuldigen met 224,4, n.l. de geleidbaarheid van $\frac{n}{50}$ KCl bij 18°.

De geleidbaarheid der melk, door BECKMANN onderzocht, wordt dan in onze eenheid overgebracht 367—398 en in den winter 410. Wij vonden als minimum 400. Wij vinden dus nog al eenige afwijking van de geleidbaarheid der melk, door BECKMANN onderzocht, bij die van ons, en wel dat de door ons onder-

zochte melk eene grootere geleidbaarheid bezat dan die, welke door BECKMANN werd onderzocht.

Er is veel voor te zeggen om te meten bij eene temperatuur van 18° en het geleidend vermogen in kwik bij 0° uit te drukken, daar men ook bij het meten van de electrolyten steeds van deze eenheid gebruik maakt, en daardoor de bepalingen op verschillende plaatsen direct met elkaar te vergelijken zijn, om langzamerhand te komen tot een minimum van geleidbaarheid, beneden welke de melk niet mag dalen, wil ze niet beschouwd worden als te zijn vervalscht met water.

Voorals men gebruik maakt van het weerstandsvat van ARRHENIUS, kan men, als de melk beneden deze temp. van 18° is, deze door verwarming met de hand gemakkelijk te voorschijn roepen, en het kleine gedeelte van het jaar, dat deze boven 18° is, door afkoeling in kouder water deze temperatuur teweeg brengen.

Zeer zeker verdient het bepalen van het geleidend vermogen der melk naast de andere controlemiddelen eene plaats. Wij hebben toch vroeger (pag. 29, I) reeds eene melk vermeld, die een minimum-gehalte had aan

vet en drooge stof, en eveneens een gering soortelijk gewicht bezat, terwijl haar groot geleidend vermogen er op wees, haar te kenmerken als onvervalscht.

Speciaal wat het soortelijk gewicht betreft, zoo wordt de melk, als men haar ontroomt, specifiek zwaarder, terwijl zij door toevoeging van water weder in normale omstandigheden wordt teruggebracht.

Zulke melk zal zich echter dan juist door haar grooten weerstand verraden.

De quantiteit water op deze wijze te bepalen is onmogelijk, daar de weerstand van zuivere melk variabel is.

DISSOCIATIE.

Bij eene vloeistof als melk, met slechts een gering zoutgehalte, gemiddeld slechts $0,75\%$, terwijl slechts een gedeelte hiervan den electrischen stroom geleidt, n.l. dat gedeelte, hetgeen is opgelost en in ionen is gescheiden, zouden we zeker geene groote dissociatie door toevoeging van water verwachten.

Toch is dit het geval, zooals reeds blijkt, als we een der voorbeelden nemen, vermeld in de tabel op pag. 40, 1^{ste} kolom.

	weerst.		verminderd	gel. verm.	α
	in	$k_{18} \cdot 10^{10}$	met het	$\times v.$	
	ohms bij 18°.		gel. verm. v. water.		
volle melk	79,2	4040	4033	4033	0,67
10% water	85,1	3760	3753	4170	0,70
20 „ „	92,5	3459	3452	4315	0,72
30 „ „	102,8	3113	3106	4437	0,74
40 „ „	115,0	2783	2776	4627	0,77
50 „ „	132,9	2408	2401	4802	0,80
60 „ „	160,0	2000	1993	4982	0,83
70 „ „	203,4	1573	1566	5220	0,87
80 „ „	292,8	1093	1086	5430	0,91
90 „ „	534,4	598,8	591,8	5918	
ged. „	46300	7			

In de 1^{ste} kolom is aangegeven de melk en de hoeveelheden toegevoegd water.

In de 2^{de} kolom de weerstand der melk bij 18° en deze met water vermengd.

In de 3^{de} het geleidend vermogen bij 18° K_{18} uitgedrukt in kwik bij 0° vermenigvuldigd met 10^{10} .

In de 4^{de} is dit geleidend vermogen verminderd met het geleidend vermogen, dat het water bezit, hetwelk voor de verdunning is gebruikt.

In de 5^{de} is dit geleidend vermogen weder op hetzelfde volumen gereduceerd. Verdunt men de melk bijv. met een even groot volumen zuiver water, dan zou, als er geene dissociatie plaats had, het geleidend vermogen tot de helft worden verminderd. Vermenigvuldigt men dan met 2, dan zouden we het oorspronkelijk geleidend vermogen moeten terugkrijgen. We zien, dat dit niet het geval is, maar dat bij voortdurende verdunning eene steeds grootere dissociatie plaats grijpt.

In de 6^{de} kolom is deze dissociatie berekend.

Bij electrolyten toch neemt bij voortdurende verdunning het moleculair geleidend vermogen toe. ARRHENIUS ¹⁾ wees er op, dat slechts die moleculen van een electroliet, welke in ionen zijn gescheiden, den electrischen stroom geleiden, welke hij daarom actieve moleculen noemde. Bij voortdurende verdunning vervallen nu steeds meer inactieve moleculen in actieve of ionen; vandaar betere moleculaire geleiding.

Wanneer *alle* inactieve moleculen in ionen zijn gescheiden, dan heeft bij meerdere verdunning geene

¹⁾ Zeitschr. f. Ph. Ch. I b. 31, 1887.

verdere dissociatie plaats en men heeft dan het maximum van geleidend vermogen bereikt.

Men duidt dit aan door μ_{∞} d. w. z. de grenswaarde, waartoe de moleculaire geleidbaarheid voor onbegrensde verdunning nadert, en met μ_v de geleidbaarheid bij zekere verdunning v . Neemt men nu met ARRHENIUS aan, dat de geleidbaarheid evenredig is aan het aantal ionen, dat in de oplossing

voorkomt, dan is in de uitdrukking $\alpha = \frac{\mu_v}{\mu_{\infty}}$

α het gedeelte der moleculen, dat bij zekere verdunning in ionen is vervallen.

Deze zoogenaamde activiteitscoëfficiënt heeft dus in ons voorbeeld de beteekenis, dat zij aangeeft het betrekkelijk aantal moleculen, dat bij zuivere melk en bij verdunningen van 10%, 20% etc. in ionen is gescheiden, vergeleken bij het aantal, hetwelk bij eene toevoeging van 90% water in ionen is vervallen. We zien dus, dat de dissociatie bij toenemende verdunning geregeld toeneemt en dat dit gedeelte bij volle melk slechts 67% bedraagt.

Het was te voorzien, dat bij eene verdunning tot 90% de dissociatie hare grens nog niet zou hebben

bereikt, waarom ik deze dissociatie bij nog grootere verdunning heb nagegaan. Verder, dan tot 1% ben ik niet gegaan, daar dan wellicht de zouten in het gedestilleerde water en de waarnemingsfouten storend zouden kunnen werken.

Een paar voorbeelden uit meerdere met hetzelfde resultaat zullen voldoende zijn:

	weerst. in ohms bij 18°.	$k_{18} \cdot 10^{10}$	verm. met het gel. verm. v. ged. water.	gel. verm. $\times v.$	α
melk	78,0	4103	4101	4101	0,55
50 % melk	130,8	2446	2444	4888	0,65
10 „ „	528,0	606	604	6040	0,81
5 „ „	989,6	323	321	6420	0,86
2,5 „ „	1832	175	173	6920	0,92
1 „ „	4133	77	75	7500	1
ged. water	93100	2			

	weerst. in ohms bij 18°.	$k_{18} \cdot 10^{10}$	verm. met het gel. verm. v. ged. water.	gel. verm. $\times v.$	α
melk	79,8	4010	4008	4008	0,53
50 % melk	134,5	2379	2377	4754	0,63
10 „ „	536,8	596	594	5940	0,78
5 „ „	1013	316	314	6280	0,83
2,5 „ „	1845	174	172	6880	0,90

	weerst. in ohms bij 18°.	$k_{18} \cdot 10^{10}$	verm. met het gel. verm. v. ged. water.	gel. verm. $\times v.$	α
1% melk	4128	78	76	7600	1
ged. water	93100	2			

Op de volgende wijze konden deze geringe concentraties met vrij groote zekerheid worden gemaakt:
50% melk — 50 c.M³. melk + 50 c.M³. water.

10 „	„	— 50 „	„	+ 450 „	„	
5 „	„	— 50 „	„	+ 950 „	„	a)
2,5 „	„	— 50 van a		+ 50 „	„	
1 „	„	— 50 „	a	+ 200 „	„	

We zien dus, dat van de geringe hoeveelheid zouten, die in de melk voorkomen, slechts ongeveer de helft in ionen is gescheiden.

Vanwaar nu deze sterke dissociatie?

Men zou kunnen meenen, dat de gesuspendeerde stoffen door toevoeging van water min of meer ontleed zouden worden, dat daardoor opgeloste zouten werden gevormd, en zodoende het geleidend vermogen bij toenemende verdunning groter zou worden. Dit is echter niet het geval. De analyses van DUCLAUX ¹⁾ bewijzen, dat de hoeveelheid asch, ver-

¹⁾ Le Lait, p. 130.

kregen bij het filtraat van zuivere melk, en bij melk verdund met water, dezelfde was, waaruit blijkt, dat bij het vermengen der melk met water geene ontleding plaats grijpt, die de opgeloste zouten doet vermeerderen.

Door inwerking van leb kan men de gesuspendeerde stoffen uit de melk verwijderen, en het serum, dan verkregen, heeft ongeveer dezelfde dissociatie als de melk. *Men kan dus met zekerheid zeggen, dat de gesuspendeerde stoffen geen invloed hebben op de dissociatie.*

De dissociatie is dus te zoeken bij de opgeloste zouten. Om dus onze vraag te beantwoorden is een kort résumé, hetgeen er omtrent de zouten in de melk bekend is, noodzakelijk. De melk heeft gemiddeld een aschgehalte van 0,75 %. Deze geringe hoeveelheid zout komt niet geheel aan het opgeloste gedeelte toe. HAMMERSTEN ¹⁾ vond als normaal bestanddeel van de melk de caseïne met een constant phosphorusgehalte van 0,847 %. Een gedeelte van het phosphorzuur in de asch stamt dus af van de

¹⁾ Zeitschr. f. Physiol. Ch. 7.

caseine. De caseine heeft eene zure reactie en is in staat, zooals SÖLDNER ¹⁾ heeft aangetoond, om eene neutrale te vormen met calciumoxyde; daarvoor zijn op 100 deelen caseine 1,55 deelen calciumoxyde noodig. Het is dus waarschijnlijk, dat een gedeelte van het calciumoxyde van de asch afstamt van de caseine.

SÖLDNER en DUCLAUX ²⁾ hebben analyses gedaan van de melk en haar filtraat, en komen tot het volgende resultaat van de zouten in 1 L. melk en 1 L. filtraat:

SÖLDNER.

	melk	filtraat	gesuspendeerd
P ₂ O ₅	1,82	0,96	0,86
Ca O	1,98	0,80	1,18
Mg O	0,20	0,13	0,07
Cl	0,98	0,98	—
K ₂ O	1,72	1,72	—
Na ₂ O	0,56	0,46	—

¹⁾ Landw. Versuchsst. XXXV p. 361.

²⁾ Le Lait, p 360.

DUCLAUX.

	melk	filtraat	gesuspenseerd
$P_2 O_5$	— 2,13	0,88	1,25
Ca O	— 1,78	0,51	1,27
Mg O	— 0,17	0,11	0,06
$Al_2 O_3 + F_2 O_3$	— 0,05	0,02	0,03
autres éléments	— 3,39	3,02	0,37

In gesuspenseerden toestand komt dus in de melk voor ongeveer de helft van het calciumphosphaat en een weinig magnesiumphosphaat, en in opgelosten toestand de chloriden van kalium en natrium en de helft van het calcium en magnesiumphosphaat.

HENKEL ¹⁾ bereidde uit het serum der melk eene hoeveelheid calciumcitraat, zoodat hij uit 1 Liter melk ongeveer 1 gram hiervan kon verkrijgen.

SÖLDNER vindt nu: „dass die im Milchserum als vorhanden sich berechnende Mengen Calcium und Magnesiumoxyd an Citronensäure gebunden seien;

dass das Serum amphoter reagiert und dass 100 c.M³ Serum 3,2 c M³ $\frac{1}{4}$ Normal-Natronlauge ver-

¹⁾ Münch. Med. Wochenschrift 1888 Nr. 19.

brauchen um Phenolphthalein zu röten; dass also eine dieser Alkalimenge äquivalente Menge Monokaliumphosphat im Serum enthalten sein muss, welche das Vorhandensein einer entsprechenden Menge organischer Säure zur Voraussetzung hat; diese organische Säure wurde auch als Citronensäure berechnet (2,517 g. pro Liter). Hiernach würde das Serum der Milch enthalten, resp. 1 L. Milch an löslichen Salzen:

Chlornatrium	— 0,962
Chlorkalium	— 0,830
Dikaliumphosphat	— 1,156
Monokaliumphosphat	— 0,835
Kaliumcitrat	— 0,495
Dimagnesiumphosphat	— 0,096
Magnesiumcitrat	— 0,367
Calciumcitrat	— 2,133

DUCLAUX ¹⁾ vindt, dat de gefiltreerde melk opgelost calciumphosphaat bevat, en komt het daarin voorkomend phosphaat overeen met de formule $3 \text{ Ca O} \cdot 2 \text{ P}_2 \text{ O}_5$.

De formule houdt het midden tusschen het dibasisch en het monobasisch calciumphosphaat. Maar de

¹⁾ Le Lait, p. 366.

asch reageert alcalisch en zou in dat geval zuur moeten reageeren. De asch van eene melk, die 0,96 g. phosphorzuur bevatte, vereischte om neutraal te reageeren nog 0,45 g. phosphorzuur.

„Il y avait donc de l'alcali libre, soit de la potasse, soit de la soude, et comme le phosphate tribasique de soude est précisément alcalin et se comporte vis-à-vis de la teinture de tournesol comme s'il contenait environ le tiers de sa soude à l'état libre, c'est à dire une molécule de soude pour une molécule d'acide phosphorique, cette coïncidence paraîtra sans doute suffisante pour faire admettre dans les cendres du lait filtré, la présence du phosphate tribasique de soude.

La quantité de ce phosphate tribasique correspondant à 0,45 g. d'acide phosphorique, est de 1,04 g. A l'aide de la réaction du chromate de potasse on a trouvé en outre 0,140 g. de chlorure de sodium; nous retrouvons donc sur les 4,55 g. de cendres provenant de calcination du liquide filtré:

Phosphate de chaux	1,07 g.
Phosphate de soude	1,04 g.
Chlorure de sodium	1,40 g.
soit en tout	<u>3,51 g.</u>

Nous sommes donc à peu près fixés de la nature des $\frac{3}{4}$ des éléments salins du lait filtré.

DUCLAUX wil daarmee nog niet zeggen, dat deze zouten werkelijk als zoodanig in de melk voorkomen; maar alleen dit, dat de asch van de melk, niet alleen wat hare samenstelling, maar ook wat hare reactie betreft tegenover lakmoespapier, zich gedraagt, alsof ze deze zouten, die algemeen verspreid in de natuur voorkomen, bevat. Bevatte echter de melk ongeveer een gram natriumphosphaat, dan zou ze alcalisch reageeren; ze is evenwel zwak zuur.

Verder is niet te begrijpen, hoe een calciumphosphaat van bovenstaande formule opgelost in de melk kan voorkomen.

Deze dubbele tegenwerping verdwijnt echter, als men zich herinnert, dat HENKEL in 1 Liter melk ongeveer 1 gram calciumcitraat heeft gevonden. Dit citroenzuur verbonden aan het natrium houdt dit calciumphosphaat in oplossing. Het bovengenoemd fosphaat wordt nu door het natriumcitraat opgelost in den vorm van een bibasisch fosphaat, en zoo komt DUCLAUX tot de conclusie, dat de melk opgelost bevat ongeveer gelijke moleculaire hoeveelheden van tribasisch cal-

ciumphosphaat, bibasisch fosphaat van natrium en van natriumcitraat. VAUDIN ¹⁾ heeft nu een dergelijke oplossing gemaakt; vond echter, dat hij aldus het calcium-triphosphaat door eene veel grootere hoeveelheid natriumcitraat in oplossing kon brengen. Deed hij echter bij zijne oplossing van gelijke moleculaire hoeveelheden calciumtriphosphaat, natriumcitraat en natriumdiphosphaat eene zekere hoeveelheid melksuiker, dan verkreeg hij eene heldere oplossing. Deze oplossing kwam in eigenschappen overeen met het serum der melk.

Dit is in 't kort saamgevat de kennis omtrent de zouten, in opgelosten toestand in de melk voorkomende.

Op onze dissociatie terugkomende, vonden wij, dat de oplosbare zouten daarin voor ongeveer de helft waren gedissocieerd.

Aan welke zouten in de melk moet nu deze sterke dissociatie worden toegeschreven?

Bezien we voor een oogenblik nader het resultaat van DUCLAUX.

Hij neemt in 1 Liter melk aan 1,4 g. natriumchloride.

¹⁾ Ann. de l'Inst. Pasteur Tome VIII p. 502.

Is in 1 Liter opgelost een grammolecule of 58,5 g. NaCl, dan is $v = 1$.

$$\text{In de melk dus is } v = \frac{58,5}{1,4} = 42.$$

Wij hebben dus de dissociatie waargenomen bij $v = 42$ en $v = 4200$.

De dissociatie van het NaCl uit de onderzoekingen van KOHLRAUSCH ¹⁾ bij deze verdunning berekend, geeft voor $\alpha = 0,9$. De chloriden zullen deze sterke dissociatie dus niet kunnen veroorzaken.

Weinig is er over te oordeelen op welke wijze de phosphaten in de melk voorkomen.

Rekenen we daarom het gevonden fosphaat als natriumphosphaat, en dat er ongeveer 2 g. van deze verbinding in de melk voorkomt, daar WALDEN ²⁾ van dit fosphaat het geleidend vermogen bij verschillende verdunningen heeft nagegaan.

$$\frac{1}{2} \text{Na}_2 \text{HPO}_4 = 71 \text{ dan } v = 1.$$

In de melk aangenomen 2 g.; dus wij hebben de dissociatie nagegaan bij $v = 35,5$ en $v = 3550$.

De dissociatie van het fosphaat, uit de proeven

¹⁾ OSTWALD Lehrb. d. allgem. Ch. Bd. II p. 742.

²⁾ OSTWALD Lehrb. Ch. II p. 747.

van WALDEN voor deze verdunningen berekend, geeft $\alpha = 0,8$.

Daar overeenkomstige zouten eene analoge dissociatie hebben, zouden wij, als er andere phosphaten opgelost in de melk voorkomen, toch ongeveer dezelfde dissociatie hebben verkregen.

Dus noch het gehalte aan chloriden, noch dat aan phosphaten, kan de groote dissociatie tot ongeveer de helft verklaren.

Hetzelfde resultaat verkrijgen wij, als we de analyse van SÖLDNER, wat betreft de chloriden en phosphaten, aan dit onderzoek toetsen.

Herinneren wij ons echter, dat HENKEL uit 1 Liter melk ongeveer 1 gram citroenzuur calcium kon bereiden. Door WALDEN ¹⁾ werd van het magnesiumcitraat bij verschillende concentraties het geleidend vermogen bepaald.

Mol. gew. $3 \text{ Mg. } 2 \text{ C}_6 \text{ H}_5 \text{ O}_7 = 450$
in 1 L. melk $\frac{1}{3} (3 \text{ Mg. } 2 \text{ C}_6 \text{ H}_5 \text{ O}_7) = 150 \text{ g}$, dan $v = 1$.

In de melk 1 g dus $v = 150$.

WALDEN nam zijne proeven tot $v = 6144$.

¹⁾ OSTWALD Lehrb. d. Ch. II p. 765.

Dissociatie bij ons tusschen $v = 150$ en

$v = 6000$, geeft voor $\alpha = \frac{4101}{6920} = 0,59$ (pag. 48)

Berekent men de dissociatie uit de onderzoeken van WALDEN voor deze verdunningen, dan vindt men $\alpha = 0,6$.

De groote dissociatie, die de melk vertoont als men haar verdunt met water, is dus toe te schrijven aan de citroenzure zouten.

Dit is van te meer gewicht, daar bij de bereiding van citroenzuur calcium uit het serum der melk het serum steeds opgekookt moest worden ter verwijdering van de eiwitstoffen, en zijn ontstaan door sommigen werd toegeschreven aan eene omzetting van de verwante melksuiker.

De dissociatie-proeven bewijzen echter, dat, naast de chloriden en phosphaten, de citroenzure zouten als zoodanig in de melk voorkomen.

TEMPERATUURVERANDERING.

In de eerste plaats werd onderzocht of de temperatuurcoëfficiënten van zuivere melk en die van melk vermengd met water dezelfde zijn.

Men neemt bij electrolyten als aanvangstemperatuur niet 0° , maar naar het voorbeeld van KOHLRAUSCH 18° , zoodat we den temperatuur-coëfficiënt afleiden uit de formule:

$\lambda_t = \lambda_{18} [1 + \beta (t - 18)]$, waarin de λ 's het geleidend vermogen voorstellen, of, hetgeen op hetzelfde neerkomt, $\frac{1}{w_t} = \frac{1}{w_{18}} [1 + \beta (t - 18)]$, waarin de w 's de weerstanden bij t en 18° voorstellen, of

$$\beta = \frac{w_t - w_{18}}{w_t (t - 18)}.$$

De temperatuur-coëfficiënten werden bepaald uit 3 proeven melk, die bij 18° eenen weerstand hadden van 80,0, 77,8 en 76,0 ohms. De temperatuur-coëfficiënten van deze 3 melksoorten kwamen onderling met elkander overeen. Ze werden bepaald bij 9° , 12° , 15° en 21° .

Het bleek dat de temperatuur-coëfficiënt van volle melk 0,023 was, en dus overeenkwam met die der electrolyten in verdunde oplossing, n.l. 0,020 — 0,024.

Eveneens was de temperatuur-coëfficiënt ongeveer dezelfde, als de melk met water werd vermengd.

De temperatuur-coëfficiënten geven dus geen middel

aan de hand om onvervalschte en met water verdunde melk van elkaar te onderkennen.

Door melk af te koelen, door ze te laten bevriezen in een koudmakend mengsel van -20° en door haar dan tot de oorspronkelijke temperatuur terug te brengen, ondergaat het geleidend vermogen geene verandering. Kookt men echter de melk, en bepaalt men dan weder het geleidend vermogen bij de oorspronkelijke temperatuur, dan blijkt, dat het geleidend vermogen is afgenomen!

Eenige voorbeelden zullen voldoende zijn:

melk vóór het koken bij	$18^{\circ} - 79,2$
eenige minuten gekookt en weer afgekoeld tot	$18^{\circ} - 80,2$

melk vóór het koken	— $77,7$
eenige minuten gekookt	— $78,9$
weer gekookt en afgekoeld	— $78,9$

Was deze toeneming van weerstand misschien ook daaraan toe te schrijven, dat bij het koken het in de melk opgeloste koolzuur werd verwijderd? PFLÜGER ¹⁾

¹⁾ Archiv. f. Physiol. 1869 II Jahrg. 173.

toch vond in versch gemolken melk gemiddeld 0,140 g. koolzuur per Liter.

Om het koolzuur daaruit te verwijderen, werd de melk in vacuo gezet:

melk	— 76,9
na 1 uur in vacuo	— 76,9
gekookt en afgekoeld	— 78,3
weer gekookt en afgekoeld	— 78,3

We zien dus, dat de vermeerdering in weerstand niet is te zoeken bij het in de melk opgeloste koolzuur.

Het is een bekend feit, dat gekookte melk zich zeer moeilijk laat stremmen.

SÖLDNER ¹⁾ komt tot het resultaat, dat gekookte melk daarom niet zoo goed kan gestremd worden, omdat door het koken der melk eene hoeveelheid opgelost calciumphosphaat overgaat in onoplosbaar calciumphosphaat, hetgeen blijkt uit de analyses van gekookte melk en haar filtraat.

Voegt hij aan gekookte melk weder eene hoeveelheid opgelost kalkzout toe, dan wordt daardoor het stremmen weer mogelijk gemaakt.

¹⁾ Versuchsst. Bd. XXXV p. 431.

In den regel moet echter eene veel grootere hoeveelheid opgelost kalkzout toegevoegd worden dan die, welke er door koken aan de melk was ontnomen, zoodat dit zich moeilijker laten stremmen zeker eveneens voor een groot gedeelte is toe te schrijven aan de veranderingen van de eiwitstoffen, zooals het onderzoek van ADOLF MAYER ¹⁾ ons leert.

Wat ook het geval moge zijn, het grooter worden van den weerstand bij het koken der melk toont aan, dat er oplosbare zouten overgaan in onoplosbare.

HET STREMMEN.

Welk proces er eigenlijk plaats grijpt, als de melk door leb wordt gestremd, is nog niet met zekerheid bekend. Het is eene fermentwerking; wij kunnen alleen nagaan, welke verandering er in de hoeveelheid opgeloste zouten plaats vindt. De scheikundige analyse leert ons reeds, dat deze verandering eene geringe is.

¹⁾ Milch. Zeit. 10 p. 36 en 37.

DUCLAUX ¹⁾ vindt toch in gefiltreerde melk opgelost 0,17 g. calciumphosphaat en 0,40 g. andere zouten; in het lebserum van dezelfde melk 0,17 g. calciumphosphaat en 0,43 g. andere zouten. Uit de genomen proeven blijkt nu, dat er na stremming met veel of met weinig leb, bij hooge of lage temperatuur, het geleidend vermogen hetzelfde blijft, dus dat er bij het stremmen met leb geene verandering plaats grijpt in de opgeloste zouten.

De verandering, die DUCLAUX daarin meende te constateeren, moet dan ook toegeschreven worden aan waarnemingsfouten.

HET ZUUR WORDEN DER MELK.

Het geleidend vermogen wordt hier tengevolge van verschillende oorzaken vermeerderd:

- 1°. door de vorming van het geleidende melkzuur uit de niet geleidende melksuiker;
- 2°. doordat het gevormde melkzuur het gesuspendeerde calciumphosphaat in oplossing brengt;

¹⁾ Le Lait, p. 199.

3°. doordat bij verdere ontleding der melk minerale zouten, verbonden aan de eiwitstoffen, in oplossing worden gebracht.

Onderstaande tabel doet ons de verandering bij het zuur worden en de ontleding der melk zien:

	I	II	III	IV
2 Juni—2 uur na het melken	77,0	78,8	74,1	74,8
3 „ 19 „ „ „ „	77,2	79,0	74,2	75,0
4 „ gestremd	58,3	60,3	57,2	57,6
5 „	54,6	57,9	55,6	51,8
6 „	52,9	55,8	55,3	51,7
9 „	51,1	53,3	53,0	51,6
10 „	51,3	53,5	52,5	52,2
13 „	49,0	52,0	51,4	51,4
3 Juli	27,1	33,8	41,5	41,0
8 „	25,8	32,7	40,8	39,8

I, II en III waren melksoorten van afzonderlijke dieren, IV was gemengde melk.

Allereerst is op te merken, *dat zelfs 19 uren na het melken, de weerstand der melk zelfs eenigszins is toegenomen*, terwijl de dagelijksche temperatuur boven 20° steeg. Volgens onderzoekingen van SOXH-

LET en HENKEL ¹⁾ gaat aan de melkzuurvorming een „Inkubationstadium” vooraf, waarin de natuurlijke aciditeit der melk onveranderd blijft. Daar het geleidend vermogen slechts onbeduidend verandert, kunnen wij zeggen, dat dit het geval is ò met de aciditeit ò met de hoeveelheid opgeloste zouten. DUCLAUX wijst er op, dat het verschil in de resultaten met gefiltreerde melk, door verschillende onderzoekers verkregen, te wijten was daaraan, dat het filtreeren over zulk een langen tijd (tot 20 uren toe) werd voortgezet. Hij geeft daarom den raad, bij dergelijke onderzoekingen de melk òf te steriliseeren, òf te filtreeren bij eene temperatuur van 0°. Onze proeven bewijzen echter dat dit volstrekt onnoodig is, daar vorming van eene geringe hoeveelheid melkzuur den weerstand zeer zeker had verminderd, terwijl deze zelfs eenigszins is toegenomen, ofschoon de melk aan eene hooge dagelijksche temperatuur was blootgesteld.

Veel gevoeliger dan lakmoespapier geeft het bepalen van het geleidend vermogen een middel aan de hand, om het zuur worden der melk aan te toonen.

¹⁾ Ber. über die Wandervers. bayer. Landw. München 1884.

Vroeger werd reeds bij het filtreeren der melk er op gewezen, dat men ten alle tijde het filtreeren gedurende dezen tijd kan voortzetten, mits men maar zorgt, de voorwerpen, waarmede de melk in aanraking komt, vooraf uit te koken.

Den volgenden dag, 14 Juni, namen we eene sterke afneming van den weerstand waar, en was de melk tengevolge van het gevormde melkzuur gestremd.

De vermeerdering van melkzuur en het daardoor opgelost worden van minerale zouten gaan steeds voort, tot wij den 6^{den} Juni bij III en IV nog eene geringe vermindering, den 10^{den} Juni bij I en II zelfs eene geringe vermeerdering van den weerstand constateeren. De vorming van melkzuur is geëindigd, en tevens de werking om oplosbare zouten te vormen. Van dezen datum af neemt dan ook de weerstand af tengevolge van het ontleden van de eiwitstoffen der melk en de daarmede gepaard gaande vorming van oplosbare zouten.

EUGLING ¹⁾ beschouwt de kaasstof der melk als te zijn caseine, verbonden met tricalciumphosphaat. Dit wordt op voldoende wijze door SÖLDNER weerlegd,

¹⁾ Landw. Versuchsst. 31 S. 395.

daar EUGLING niet in aanmerking nam de hoeveelheid phosphorus, die van de caseine in de asch terecht komt, daar HAMMARSTEN ¹⁾ in de op verschillende wijzen uit de melk bereide caseine een constant phosphorusgehalte van 0,847 % vond.

SÖLDNER ²⁾ beschouwt de caseine als te zijn verbonden met calciumoxyde, en wel op 100 deelen caseine 1,55 deelen calciumoxyde.

DUCLAUX ³⁾ beschouwt de caseine als niet met minerale bestanddeelen te zijn verbonden, en komt daardoor tevens tot het resultaat, dat de caseine geen phosphorus zou bevatten.

Daar de caseine eene sterk zure reactie vertoont, zou de melk eene zure reactie moeten hebben, omdat ze in zulk eene overwegende hoeveelheid daarin voorkomt.

Ook als we onze resultaten bezien, is het niet moeilijk eene keuze tusschen deze beide zienswijzen te doen.

¹⁾ Zeitschr. f. physiol. Ch. 7.

²⁾ Landw. Vers. 35 S. 417.

³⁾ Le Lait, p. 369.

Immers, nadat de vorming van melkzuur is afgeloopen, en eveneens zijne oplossende werking tegenover de gesuspendeerde zouten heeft opgehouden, daar den 10^{den} Juni bij I en II zelfs eenige vermeerdering van den weerstand werd waargenomen, is de steeds afnemende weerstand van de melk van dezen datum af moeilijk anders te verklaren, dan dat door ontleding van de eiwitstoffen der melk weder nieuwe oplosbare zouten worden gevormd, hetgeen in strijd is met de zienswijze van DUCLAUX.

De opvatting van SÖLDNER, om de caseïne der melk te beschouwen als een alcali-albuminaat, is dan ook volgens onze proeven de meest waarschijnlijke.

DIALYSE.

Door dialyse van de melk door middel van perkamentpapier kan men een gedeelte van de opgeloste zouten daaruit verwijderen.

De wijze van dialyseeren was eene zeer eenvoudige. In een porceleinen schaal werd een liter gedestilleerd

water gedaan, waarover een vel perkamentpapier, zoogenaamd dialyseerpapier, werd gelegd. Een halve liter melk werd over het dialyseerpapier uitgegoten, zoodat dit te midden van het water zich bevond.

Weerstand.

Melk vóór de dialyse	75,3
melk na 10 uur dialyse	170,9
water, waarin gedialyseerd was	183,1

Andermaal $\frac{1}{2}$ L. melk in hetzelfde water:

melk vóór de dialyse	76,4
melk na 15 uur dialyse	117,1
water, waarin gedialyseerd was	107,6

De overgang van zouten uit de melk in het water duurt zoolang, totdat er een zeker evenwicht tusschen beide vloeistoffen is tot stand gekomen, n.l. zoolang tot de osmotische druk van de melk dezelfde is als die van het water.

De weerstand van de melk, aan dialyse onderworpen, vermeerdert, doordat opgeloste zouten en melksuiker overgaan in het water, en doordat water in de melk overgaat door de aantrekking van de opgeloste stoffen, daarin aanwezig.

Het water, waarin werd gedialyseerd, was eene

heldere, geelgroene, opaliseerende vloeistof geworden en had veel overeenkomst met gefiltreerde melk.

Van dit water werd eveneens de dissociatie nagegaan.

	Weerst. in ohms bij 18°	$k_{18} \cdot 10^{10}$	vermind. m. h. gel. verm. van ged. water	gel. verm. $\times v$	α
wat. na dialyse	107,6	2974	2972	2972	0,76
50% water	200,3	1597	1595	3190	0,82
5 "	1742	184	182	3640	0,93
1 "	7896	40,5	39	3900	1
ged. water	212000	1,5			

Melk vóór de dialyse 73,4

„ na 16 uur dialyse 172,2

water, waarin gedialyseerd was 167,8

Van de melk, die aan 16 uur dialyse was onderworpen, werd eveneens de dissociatie nagegaan:

	weerst. in ohms bij 18°	$k_{18} \cdot 10^{10}$	vermind. m. h. gel. verm. van ged. water	gel. verm. $\times v$	α
melk na dialyse	172,2	1858	1856	1856	0,51
50% water	306,1	1045	1043	2086	0,58
5 "	2240	143	141	2820	0,80
1 "	8631	37,7	36,2	3620	1
ged. water	212000	1,5			

Uit de dissociatie zien we dus, dat het water, waarin gedialyseerd wordt, in veel mindere mate de dissociatie vertoont, dan de melk, die na dialyse achterblijft, waaruit zou volgen, *dat de verbinding, die de sterke dissociatie veroorzaakt, zich niet of zeer moeilijk laat dialyseeren.*

VRIESPUNTVERLAGING EN GELEIDEND VERMOGEN.

Voor vriespuntverlaging werd genomen de toestel van BECKMANN ¹⁾. De thermometer was in honderdsten van een graad verdeeld; de duizendste deelen moesten dus geschat worden. Een drietal bepalingen werden na elkander gedaan, en hiervan het gemiddelde genomen. Steeds werd eerst op den thermometer het punt bepaald, waarbij gedestilleerd water bevroor. Dit is noodig, daar dit punt van dag tot dag een ander was, ofschoon hetzelfde gedestilleerde water gebruikt werd. Dit was niet toe te schrijven

¹⁾ Zeitschr. f. Ph. Ch. 2 p. 638.

aan de nawerking van het glas van den thermometer, noch daaraan, dat het water iets van het glas van de flesch oploste, waarin het werd bewaard, want dit vriespunt lag nu eens hooger dan weer lager. Bij gedestilleerd water daalt het kwik 1—1,5 graad onder het vriespunt, begint dan plotseling te stijgen en blijft na een paar minuten constant.

Bij melk is de daling van het kwik beneden het vriespunt grooter, dan bij gedestilleerd water; het begint plotseling te stijgen, bereikt na ongeveer een minuut zijn hoogsten stand; blijft eenige oogenblikken constant en begint dan weer te dalen. De daling is natuurlijk daaraan toe te schrijven, dat de overblijvende vloeistof steeds meer geconcentreerd wordt, daar alleen het water uitvriest. Ik heb dus dit hoogste punt als vriespunt der melk genomen.

Tevens werden van de melk het electrisch geleidend vermogen en het soortelijk gewicht bepaald. Het geleidend vermogen hangt af van de in de melk opgeloste zouten, en wel slechts van dat gedeelte, hetwelk in ionen is gescheiden.

De vriespuntverlaging hangt af van alle stoffen, die op het water eene zekere aantrekking uitoefenen,

namelijk de in de melk opgeloste zouten, de melk-suiker en wellicht in meerdere of in mindere mate van de gesuspenderde stoffen.

Daar het water alleen uitvriest, is er eene zekere hoeveelheid arbeid noodig, hier in den vorm van warmte, om dit water van de stoffen, die het aantrekken, te scheiden, welke zich hier uit in eene verlaging van het vriespunt.

Het soortelijk gewicht werd bepaald om te zien of dit in eenig verband stond met de vriespuntverlaging.

De proeven werden genomen gedurende de maand October, juist toen de dieren op stal waren gezet, dus bij een overgang van weidegang tot stalvoeding.

De volgende tabel bevat de uitkomsten hierbij verkregen:

	vriespuntverlaging	weerstand in ohms bij 18°	soortel.gew.bij 15°
I	0,562° C.	72,8	1,0331
II	0,556 „	65,4	1,0305
III	0,575 „	77,8	1,0336
IV	0,581 „	74,2	1,0332
V	0,583 „	63,1	1,0321
VI	0,580 „	71,2	1,0320

VII	0,568	C.	80,0	1,0331
VIII	0,576	„	77,2	1,0331
IX	0,570	„	75,5	1,0315
X	0,571	„	72,1	1,0327

IX en X was gemengde melk, de andere van afzonderlijke dieren.

Het zou moeilijk zijn hier eenig verband op te sporen tusschen vriespuntverlaging, den weerstand der melk en haar soortelijk gewicht. Toevallig valt met de grootste vriespuntverlaging de kleinste weerstand (V), echter valt met de kleinste vriespuntverlaging een zeer kleine weerstand samen (II).

De gemiddelde vriespuntverlaging bedroeg $0,572^{\circ}$ C. en wisselde af tusschen $0,556 - 0,583^{\circ}$ C. Deze laatste waarden verschillen dus slechts 2 à 3% van de gemiddelde. Bij gemengde melk (IX en X) is de vriespuntverlaging zeer nabij de gemiddelde waarde van $0,572$.

De weerstand wisselt af van 63,1 tot 80,0 ohms. De afwijking van de gemiddelde waarde is hierbij dus veel grooter.

De invloed van de stoffen, die de vriespuntverlaging te voorschijn roepen, is dus veel constanter, dan de invloed van die, welke het geleidend vermogen veroorzaken.

TOEVOEGING VAN GEDESTILLEERD WATER.

Tevens werd de vriespuntverlaging en de weerstand der melk, wanneer deze met water verdund was, bepaald:

Melk met	vriespuntverlaging			weerstand in ohms bij 18°		
	I	II	III	I	II	III
0% water	0,576	0,570	0,571	77,2	75,5	72,1
10 „	0,517	0,503	0,509	82,9	80,5	77,9
20 „	0,459	0,442	0,449	89,7	88,9	83,8
30 „	0,400	0,383	0,391	99,2	95,6	92,6
40 „	0,341	0,324	0,328	110,8	107,0	103,5

Zooeven hebben we gezien, dat vriespuntverlaging van volle melk veel constanter was dan het geleidend vermogen. Uit de laatste tabel blijkt, dat toevoeging van 10 % water eene verandering van ruim 10 % in de vriespuntverlaging teweeg brengt, terwijl deze verandering bij het geleidend vermogen veel geringer is.

De vriespuntverlaging is derhalve een veel beter criterium voor toevoeging van water, dan het geleidend vermogen.

Ook andere onderzoekers hebben de vriespuntverlaging der melk nagegaan.

BECKMANN¹⁾ vindt gemiddeld eene vriespuntverlaging van $0,544^{\circ}$.

HAMBURGER²⁾ vindt eene gemiddelde waarde van $0,561^{\circ}$, terwijl deze afwisselt van $0,556^{\circ}$ tot $0,574^{\circ}$, en komt tot het resultaat, dat eene vermenging met 3 % water reeds kan worden geconstateerd.

BORDAS ET GENIN³⁾ onderzochten de melk van 52 verschillende koeien. De vriespuntverlaging was bij 22 koeien $0,52^{\circ}$; bij 11 koeien $0,53^{\circ}$; bij de 19 overige $0,44^{\circ}$ tot $0,56^{\circ}$.

Uit deze laatste onderzoeken blijkt, dat de vriespuntverlaging, namelijk die van afzonderlijke koeien, zich tusschen vrij ruime grenzen beweegt.

RESULTATEN.

Het geleidend vermogen der melk heeft ons derhalve de volgende resultaten gegeven:

¹⁾ Forschungsber. über Lebensmittel II Heft 13.

²⁾ Nederl. Tijdschr. voor Pharm. Ch. en Toxicol. VIII p. 209.

³⁾ Compt. rend. 123 p. 425—427.

1°. *Het geleidend vermogen der melk is eene variabele grootheid; bij onze bepalingen gelegen tusschen 400 en 507×10^{10} .*

Bij stalvoeding is het grooter dan bij weidegang.

2°. *De gesuspendeerde stoffen in de melk hebben als zoodanig geen invloed op het geleidend vermogen; ze veranderen alleen de concentratie van de vloeistof.*

3°. *Melk laat zich niet zoodanig met water vermengen, dat, onder hoogen druk gefiltreerd, het water in meerdere mate in het filtraat terecht komt, waardoor men onverdunde en met water vermengde melk van elkaar kan onderkennen.*

4°. *Door melk met water te vermengen, neemt het geleidend vermogen sterk af, zoodat reeds eene toevoeging van 10% water de melk als vervalscht doet beschouwen.*

5°. *Uit de dissociatieproeven blijkt, dat de dissociatie tot ongeveer de helft, welke de melk bij verdunning met water ondergaat, moet toegeschreven worden aan het door Henkel uit de melk bereide calciumcitraat.*

6°. *De temperatuurcoëfficiënt van melk en die van met water vermengd, is dezelfde, en komt overeen met die der elektrolieten in verdunde oplossing.*

7°. Door het koken der melk wordt het geleidend vermogen verminderd, zoodat daarbij eene hoeveelheid oplosbare zouten overgaat in onoplosbare.

8°. Bij het stremmen der melk door leb vindt er geene verandering in het geleidend vermogen plaats, zoodat daarbij de hoeveelheid opgeloste zouten dezelfde blijft.

9°. De melk, blootgesteld aan eene hooge luchttemperatuur, veranderde gedurende 19 uren haar geleidend vermogen niet, zoodat er geene verandering plaats greep in de natuurlijke aciditeit der melk, noch in de hoeveelheid opgeloste zouten.

Bij het zuur worden verandert het geleidend vermogen in sterke mate.

Daar bij de ontleding van de eiwitstoffen der melk voortdurend opgeloste zouten gevormd worden, moet de caseïne opgevat worden als een alcalialbuminaat.

10°. Uit de dialyse-proeven blijkt, dat de verbinding, welke de sterke dissociatie veroorzaakt, zich niet of zeer moeilijk laat dialyseeren. Vooral deze laatste proeven zullen ons kunnen voeren tot eene oplossing van de vraag, op welke wijze de opgeloste stoffen in de melk voorkomen.

Bij het bepalen van het soortelijk gewicht bleek :

11°. *dat dit door middel van eenen lactodensimeter niet nauwkeurig kan bepaald worden.*

Bij het bepalen van het geleidend vermogen en de vriespuntverlaging bleek :

12°. *dat de invloed van de stoffen, die de vriespuntverlaging te voorschijn roepen, veel constanter is, dan de invloed van die, welke het geleidend vermogen veroorzaken.*

13°. *dat vermenging met water veel beter door de bepaling der vriespuntverlaging, dan door die van het geleidend vermogen kan worden geconstateerd.*

STELLINGEN.

STELLINGEN.

I.

Het eenige middel om met zekerheid te constateeren, dat melk met water is vervalscht, is het bepalen van den weerstand van het filtraat.

II.

Het soortelijk gewicht van vloeistoffen met veranderlijke oppervlaktespanning kan door middel van eenen areometer niet worden bepaald.

III.

De vetbolletjes der melk zijn niet omgeven door een membraan van caseïne.

IV.

De berekening van het phosphorusgehalte van caseïne volgens DUCLAUX is onjuist. (Ann. de l'Inst. Past. VII Tome 7).

V.

Met het oog op de natuurlijke groepen van het periodiek systeem van MENDELEJEFF is het waarschijnlijk, dat het aantal elementen op den duur eene vermindering zal ondergaan.

VI.

In de structuur van benzol moeten geen dubbelgebonden koolstofatomen worden aangenomen.

VII.

Onder de phanerogamen zijn planten zonder wor-

telknolletjes, die stikstof uit de lucht kunnen opnemen.

VIII.

De semipermeabiliteit bij neerslagsmembranen heeft nog geene bevredigende verklaring gevonden.

IX.

Het begrip van isomorphie te definieeren door: het bezitten van een analogen kristalvorm bij analoge chemische samenstelling, is bedenkelijk.

X.

De mate van zuiverheid van gedestilleerd water kan het best bepaald worden door middel van het electrisch geleidend vermogen.

XI.

De formule van calomel is Hg_2Cl_2 .

XII.

Argon mag niet worden opgevat als te zijn N_3 .

XIII.

Het zoogenaamde Helium is een mengsel van gassen.

XIV.

Condensatie van waterdamp is niet de voornaamste oorzaak van de voortbeweging der barometrische minima (depressies).

XV.

Voor aanstaande studenten in de wis- en natuurkunde en in de geneeskunde is eene opleiding aan eene Hoogere Burgerschool te verkiezen boven die aan een Gymnasium.

XVI.

In ons land ontbreekt eene inrichting, waar men zich bezighoudt met wetenschappelijk onderzoek op het gebied van den landbouw en de zuivelbereiding.

