

RIJKSLANDBOUWPROEFSTATION HOORN.

Colorimetrisch onderzoek van boter- en kaaskleursel.

DOOR

Dr. H. A. SIRKS.

(Ingezonden 10 April 1922.)

Doel van het onderzoek.

Het doel van dit onderzoek was om na te gaan, op welke wijze de colorimeter het best dienstig zou kunnen zijn, om met een grootere nauwkeurigheid dan met de gewoonlijk in de praktijk toegepaste methoden mogelijk is, de kleurintensiteit van boter- en kaaskleursel te kunnen vergelijken.

Het zou daarbij een voordeel zijn, wanneer dan tevens eene gemakkelijk te reproduceeren standaardvloeistof kon gevonden worden, waarmee de verschillende kleursels colometrisch konden worden vergeleken. Men zou dan steeds kunnen beschikken over een bepaalde standaardmaat voor de kleurintensiteit, met behulp waarvan men de sterkte van verschillende monsters kleursel te allen tijde in cijfers zou kunnen uitdrukken.

Toestel en werkwijze.

Het gebezigde toestel was een colorimeter van A. KRÜSS, Opt. Instituut, Hamburg, en voorzien van het Lummer-Brodhunsche prisma in eenigszins gewijzigden vorm.

De in de oogbuis waargenomen en te vergelijken lichtvlakken bestaan hier uit een ellipsvormig vlak met een daaromheen liggenden ellipsvormigen ring, resp. corresponderende met de rechter en de linker te vergelijken vloeistofkolommen.

Deze bevinden zich in twee gelijke en in 100 deelen verdeelde cilinderglazen van ruim 17 c.M. hoogte met een bodem van kleurloos en goed vlak geslepen glas en van onderen voorzien van een kraan.

Het licht, afkomstig van een 100-kaars gloeilamp, geplaatst in een kistje met aan den voorkant een matglazen ruitje, wordt door een schuingeplaatste melkglasplaat gereflecteerd en door de er boven geplaatste cilinderglazen heen in het optisch gedeelte

van den colorimeter opgevangen, waarin men door het oculair de 2 genoemde lichtvlakken met elkaar kan vergelijken. Om overtollig en hinderlijk licht uit te sluiten werd in een donkere kamer gewerkt, terwijl om het onderste gedeelte van het oculair heen een zwart scherm werd aangebracht. De waarnemingen worden hierdoor aanzienlijk vergemakkelijkt.

Voor de vergelijking der kleurseloplossingen kan men nu een der cylinders steeds tot de bovenste streep 100 vullen met de te onderzoeken vloeistof, en dan bepalen hoeveel deelen van de tweede, de vergelijkingsvloeistof, in den anderen cylinder aanwezig moeten zijn om gelijke lichtintensiteit te verkrijgen voor de waargenomen lichtvlakken.

Het aldus gevonden getal geeft dan direct de sterkte van de te onderzoeken vloeistof aan, uitgedrukt in procenten van de sterkte der vergelijkingsvloeistof.

Door de verdeeling van den cylinder, voor de vergelijkingsvloeistof gebruikt, nog iets uit te breiden, bijv. tot 115, waarvoor plaats is, kunnen ook monsters, iets sterker dan 100 pct. op deze wijze worden bepaald.

Het verdient, om onnoodige berekeningen te vermijden, aanbeveling de vergelijkingsvloeistof zóó te kiezen, dat deze in den regel sterker is van kleur dan de te onderzoeken monsters.

Het instellen van het vloeistof-niveau in den eenen cylinder op de vereischte hoogte kan geschieden door van de oplossing in den aanvankelijk geheel gevulden cylinder zoo veel als noodig is door het kraantje te laten afloopen in een bekerglaasje; beter is het om het toestel zoodanig in te richten, dat men het niveau, zonder den cylinder aan te raken, naar believen kan verhoogen en verlagen, daar de minste trilling van het toestel storend is voor een goede instelling.

Om dit te bereiken, bevestigde ik aan de kraanbuis van den linker cylinder, met behulp van een kort dikwandig caoutchouc slargetje, een driemaal rechthoekig omgebogen glazen buisje, dat als hevel dienst kon doen en met het lange naar beneden gebogen einde in een derde glazen cylinder (een schudecylinder van 100 c.c.), van ongeveer dezelfde wijdte en hoogte als de andere, uitmondde.

Deze derde cylinder werd zóódanig afneembaar aan een koord opgehangen naast den linker cylinder van den colorimeter, dat door op- en afwinden van dit koord om een eenigszins moeilijk draaibaar asje, met behulp van een er op bevestigd schijfje, men den cylinder kon doen rijzen en dalen. Waren nu de vaste zoowel als de bewegelijke cylinders en ook de hevelbuis met de vergelijkingsvloeistof gevuld, dan kon door draaiing van het asje de hoogte van het vloeistofniveau geleidelijk en naar willekeur geregeld worden, zonder trilling van het toestel te veroorzaken. Deze inrichting maakte bovendien een steeds opnieuw bijvullen van den linker cylinder overbodig en heeft bij mijne talrijke colorimetriscche bepalingen zeer goed voldaan.

Alvorens met de metingen werd aangevangen, werd het toestel, nadat beide cylinders van den colorimeter tot de streep 100 gevuld waren met dezelfde oplossing, op zoo goed mogelijke gelijkheid van lichtsterkte der 2 vlakken ingesteld. Dit geschiedde door verplaatsing van de lichtbron en den colorimeter ten opzichte van elkaar. Daar zeer kleine verplaatsingen reeds merkbaar zijn, werden na deze instelling de lamp, zoowel als de colorimeter, onwrikbaar op de experimenteertafel bevestigd.

Vergelijking van boterkleursels onderling.

Ten einde verschillende monsters boterkleursel met elkander te kunnen vergelijken, moeten ze eerst sterk worden verdund. Daar, zooals bekend, boterkleursel bestaat uit een oplossing van Orlean-kleurstof in een plantaardige olie, kwam als verdunningsmiddel alleen in aanmerking één der stoffen, waarin deze oliën gemakkelijk oplossen. Als zoodanig werd door mij tetrachloorkoolstof gekozen, waarin de kleursels zeer goed oplosbaar zijn en dat na gebruik gemakkelijk door afdistillatie kan worden teruggewonnen om opnieuw dienst te kunnen doen. Bij een eenigszins zorgvuldige manipulatie van deze vloeistof behoeft men voor de zwak bedwelmende eigenschap, die aan het tetrachloorkoolstof wordt toegeschreven, niet bevreesd te zijn, wanneer men nu en dan voor eenige ventilatie van de gebezigde donkere kamer zorg draagt.

Onaangename gevolgen van het werken met dit oplosmiddel werden dan ook nimmer door mij ondervonden. Wanneer als lichtbron gaslicht gebruikt wordt, is de onbrandbaarheid van het CCl_4 een belangrijk voordeel.

Een geschikte kleurintensiteit voor de colorimetriscbe bepalingen verkrijgt men, als men de kleursels b.v. 250 maal verdund. Daar nauwkeurig afmeten der visceuse vloeistof niet goed is te verwezenlijken, doet men beter het boterkleursel in een klein schaalte af te wegen (bijv. 1 gram tot op enkele milligrammen nauwkeurig) en het met CCl_4 in een maatkolfje te spoelen van bijv. 250 c.c. en dit tot de streep aan te vullen.

Zooals gezegd, kiest men als vergelijkingsvloeistof, een oplossing van een sterk boterkleursel en vult hiermee den linker cylinder, alsmede de hiernaast hangende beweegbare cylinder en de hevelbuis tusschen deze twee.

De rechter cylinder van den colorimeter wordt telkens tot de streep 100 met de oplossingen der te onderzoeken boterkleursels gevuld. De voor gelijkheid van lichtintensiteit vereischte stand van het niveau in den linker cylinder geeft dan de sterkte van het onderzochte boterkleursel aan in procenten van de sterkte der vergelijkingsvloeistof.

Anilinekleurstof in boterkleursel.

Eene noodzakelijke voorwaarde voor de mogelijkheid om twee vloeistoffen colorimetriscb nauwkeurig te kunnen vergelijken, is

deze, dat de tint, de samenstelling van de kleur, ervan gelijk of nagenoeg gelijk moet zijn. Ook bij de vergelijking van verschillende boterkleursels bleek, dat reeds kleine verschillen in dit opzicht, met bloot oog niet waarneembaar, doch in den colorimeter aan den dag komend, voor een goede instelling hinderlijk zijn. Boterkleursels, die anilinekleurstof bevatten en daardoor, zooals in den colorimeter duidelijk zichtbaar is, een roodere tint hebben dan de meer gele anilinevrije monsters, kunnen colorimetrisch niet worden vergeleken met deze laatste, welke over het algemeen vrij goed in tint bleken overeen te stemmen, niet-tegenstaande allerlei monsters van verschillende fabrieken voor dit onderzoek werden gebruikt. Daar de toevoeging van anilinekleurstof in zeer verschillende mate schijnt te geschieden, is het ook niet mogelijk door middel van een anilinehoudende vergelijkingsvloeistof den colorimeter voor het onderzoek van anilinehoudende boterkleursels aan te wenden, en zal men zich voor deze tot eene ruwe schatting moeten bepalen. Het hier besproken onderzoek heeft dan ook alleen betrekking op anilinevrije boter- en kaaskleursels.

Om eventueel aanwezige anilinekleurstof in boterkleursel aan te toonen kan men de door BARTHEL ¹⁾ vermelde methode volgen, waarbij in een reageerbuis een paar druppels boterkleursel in 5 c.c. aether worden opgelost, hieraan 10 c.c. zoutzuur van ± 13 pct. (S. G. 1,065) worden toegevoegd en flink wordt geschud. Na afscheiding van den aether, zal bij aanwezigheid van weinig of veel anilinekleurstof, de onderste waterige laag min of meer rood gekleurd zijn.

Nog eenvoudiger is het een druppel boterkleursel in filtreerpapier te laten trekken en dan met behulp van een pipetje de rand van de gevormde vlek met 13 procentig zoutzuur te bevochtigen. Alleen bij aanwezigheid van anilinekleurstof ontstaat binnen enkele minuten of eerder een roode of roodbruine ring op geringen afstand van den omtrek van de boterkleurselvlek.

Standaardoplossing voor boterkleursels.

Voor de anilinevrije boterkleursels werd nu getracht een standaardoplossing te vinden, die te allen tijde goed reproduceerbaar zou zijn, en dus beter dan een bepaald boterkleursel, dat op den duur aan veranderingen onderhevig is, gebruikt zou kunnen worden om de kleurintensiteit van allerlei handelsmonsters, of versch bereide preparaten in de fabriek, te onderzoeken en de sterkte ervan in een bepaalde standaardmaat in cijfers uit te drukken.

Bij het zoeken daarnaar werd gedacht aan een oplossing van kaliumbichromaat in water, doch, mocht ook al op het oog de kleur van zulk eene oplossing van eene bepaalde sterkte veel gelijken op die van een omstreeks 250 maal verdund boterkleursel,

¹⁾ CHR. BARTHEL, Die Methoden zur Unters. von Milch und Molkereiprodukten, 3te Auflage, S. 199.

in den colorimeter onderzocht, bleken deze oplossingen in tint te veel uit een te loopen; de bichromaatoplossing was aanmerkelijk rooder dan het verdunde boterkleursel, dat een meer gele tint had.

Door vermindering van de hoogte der bichromaat-vloeistofkolom was dan ook geen gelijkheid der twee vlakken, in den colorimeter waargenomen, te verkrijgen; door het blijvend verschil in tint was eene nauwkeurige vergelijking der lichtintensiteiten niet mogelijk.

Nu kon de meer roode tint der bichromaatoplossing op eenvoudige wijze meer geel gemaakt worden, namelijk door toevoeging van kaliumchromaat. Na een reeks systematische proeven met wisselende hoeveelheden der twee genoemde zouten in waterige oplossing, bleek de volgende combinatie aan het doel te beantwoorden ¹⁾.

Boterkleur-standaard A.

1 gram kaliumbichromaat en 15 gram kaliumchromaat werden in water opgelost, daarmee in een maatkolfje tot 250 c.c. aangevuld en gemengd. Daar de voor den colorimeter bestemde oplossing zoo helder mogelijk moet zijn, werd de zwak troebele oplossing, na een nacht staan, 2 maal door een eenigszins hard filter (bijv. filter No. 589 „blauwband” van SCHLEICHER und SCHÜLL) gefiltreerd.

Van de boterkleursels werd 4,5 gram afgewogen en met CCl_4 in een maatkolfje van 50 c.c. overgespoeld (of direct hierin afgewogen), waarna tot de streep werd aangevuld en doorgeschied. Van deze oplossing werd 10 c.c. met CCl_4 op 250 c.c. verdund. Men kan natuurlijk ook 0,9 gram afwegen en tot 250 c.c. verdunnen, maar moet dan tot op enkele milligrammen nauwkeurig wegen, terwijl bij het afwegen van 4,5 gram een fout van 20 milligram desnoods toelaatbaar is.

Behalve door menging van $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ met K_2CrO_4 kan men de te roode tint van het bichromaat ook geler maken door toevoeging van loog, waarbij een deel van het bichromaat in chromaat wordt omgezet. Hierop berust de volgende standaardoplossing, die ook zeer goed voor de sterktebepaling der door mij onderzochte boterkleursels kon worden gebruikt.

Boterkleur-standaard B.

4 gram kaliumbichromaat werd in nauwkeurig gesteld 0,1 norm. natronloog opgelost en daarmee tot 250 c.c. aangevuld, waarna de

¹⁾ Er zij hier de aandacht op gevestigd, dat de volgende voorschriften, ook die welke voor kaaskleurselonderzoek bestemd zijn, niet beschouwd moeten worden als algemeen geschikt te zijn voor *alle* anilinevrije kleursel-fabrikaten, daar zij slechts voor een beperkt aantal werden beproefd. Ook is het niet uitgesloten, dat voor een ander toestel een iets anders samengestelde standaardoplossing beter zal voldoen.

Men zal bij eventueele toepassing er rekening mee moeten houden, dat voor de verkrijging van de juiste tint eenige wijziging in de voorschriften wenschelijk kan zijn.

oplossing den volgenden dag op de beschreven wijze werd gefiltreerd.

Van de te onderzoeken boterkleursels neemt men 1,8 gram in plaats van 4,5 gram en verdund deze overigens op dezelfde wijze als vroeger.

Deze oplossingen zijn $2\frac{1}{2}$ maal zoo zwak als vroeger, en daar mij gebleken is, dat personen, die nog weinig met den colorimeter hebben gewerkt, aanvankelijk eenige moeite hebben bij de instellingen met de lichtere kleur, heb ik getracht door verhooging van de hoeveelheid bichromaat en aanwending van een sterkere loogoplossing, een standaardoplossing van intensievere kleur te bereiden. De volgende bleek goed te voldoen.

Boterkleur-standaard C.

9,6 gram kaliumbichromaat werd opgelost in natronloog van precies 0,25 norm. en daarmee tot 250 c.c. aangevuld; den volgenden dag werd als boven gefiltreerd.

Ofschoon men allicht zou denken, dat deze standaardoplossing C ongeveer $2\frac{1}{2}$ maal zoo sterk zou zijn als B en dus in sterkte die van standaard A nabij komen, bleek dit niet het geval, wat waarschijnlijk aan dissociatieverandering moet worden toegeschreven. De oplossing C was nog niet recht 2 maal zoo sterk als B.

Als oplossing van de boterkleursels kon hierbij gebruikt worden: 3 gram boterkleursel tot 50 c.c. met CCl_4 aangevuld en hiervan 10 c.c. tot op 250 c.c. verdund.

Nauwkeurigheidsgrens.

De nauwkeurigheid der resultaten, die met de besproken methode valt te bereiken, hangt van allerlei omstandigheden af. Zooals reeds eerder is opgemerkt, maakt een gering verschil in tint tusschen boterkleursel en vergelijkingsvloeistof de instelling direct minder nauwkeurig. Als dit verschil eenigszins belangrijk is, kan men slechts grenswaarden bepalen of is ook dit niet meer mogelijk, zooals bleek bij vergelijking van anilinekleurstofhoudende boterkleursels met die welke daar vrij van zijn.

Bij de onderzochte boterkleursels, van de laatste soort, van verschillende fabrieken afkomstig, is de overeenstemming in tint voldoende gebleken om ze onderling of met de standaardoplossingen te kunnen vergelijken en liepen de resultaten van eene reeks bepalingen bij vergelijking van 2 verschillende oplossingen doorgaans niet meer dan enkele procenten uiteen, ook wanneer deze oplossingen beide boterkleuroplossingen waren.

Dit verschil van enkele procenten is wel ongeveer als de nauwkeurigheidsgrens der methode te beschouwen en deze zal wel grootendeels bepaald worden door eene onvolmaaktheid van het optische gedeelte van het gebruikte toestel, het niet volkomen homogeen zijn in lichtsterkte van elk der twee met elkaar te vergelijken velden op zich zelf. Na de aanvankelijk ruwe instelling, waarbij de grootste ongelijkheid wordt weggenomen, is men om

genoemde reden ook niet in staat om een absolute gelijkheid van lichtsterkte van het geheele gezichtsveld te verkrijgen, maar moet men een bepaald gedeelte van het veld, liefst waar de grenslijn tusschen de 2 lichtvlakken het flauwst is, uitkiezen en voor de laatste, definitieve instelling gebruiken.

Eene overeenstemming van verschillende dubbelbepalingen tot op 2 à 3 procent van de gevonden waarden bleek op deze wijze doorgaans wel te bereiken, hoewel men zich bij nog geringe oefening, aanvankelijk met een speling van ± 5 pct. zal moeten vergenoegen. Ook bij het vergelijken van verschillende fabrikaten waarbij bijv. eenigszins verschillend getinte oliën zijn gebruikt, kan het voorkomen, dat de nauwkeurigheid, tot op 5 pct. speling bepaald zal moeten blijven.

Verder wordt de waarde, die de chromaat-standaardoplossingen voor de methode hebben, vooral bepaald door de mate van hunne reproduceerbaarheid en hun houdbaarheid.

De eerste eigenschap hangt af van de zuiverheid der gebruikte chemicaliën en van het verschil in kleurintensiteit dat door geringe onzuiverheden en door kleine afwijkingen van de voorgeschreven samenstelling der oplossingen wordt veroorzaakt.

In dit opzicht is er nog wel eenig onderscheid tusschen de besproken standaardoplossingen wegens hunne verschillende samenstelling.

Het kaliumbichromaat, dat reeds in zoo goed als chemisch zuiveren toestand in den handel voorkomt, kan zoonoodig gemakkelijk door enkele malen omkristalliseeren nog verder gezuiverd worden. (Hierbij is aan te raden, de heete geconcentreerde oplossing niet door papier, doch door asbest of glaswol te filtreeren, en het filtraat onder roeren te laten afkoelen, waarbij kleine kristallen van groote zuiverheid worden verkregen).

Met kaliumchromaat kan dit minder gemakkelijk geschieden, daar de oplosbaarheid van dit zout bij kamertemperatuur en bij kookhitte veel minder uiteenloopt dan bij bichromaat. Ook schijnt het, blijkens de door mij opgedane ervaring, dat zeer geringe hoeveelheden moeilijk te verwijderen verontreinigingen, hetzij uit chromizouten of uit iets anders bestaande, in de waterige, zwak alkalisch reagerende oplossing, de kleurintensiteit en de tint reeds merkbaar beïnvloeden. Hierdoor is men niet absoluut zeker, dat men, uitgaande van het voorgeschreven mengsel van kaliumchromaat en -bichromaat, bij het gebruik van verschillende preparaten steeds in colorimetrisch opzicht precies dezelfde oplossing van dezelfde kleurintensiteit verkrijgt. Inderdaad kon door mij in dit opzicht eenig verschil worden geconstateerd.

Om aan dit bezwaar tegemoet te komen, zou men wel voor geruimen tijd steeds uit éénzelfde groote en goed gemengde voorraad kaliumchromaat kunnen putten, maar tenslotte toch tot het in gebruik nemen van een nieuw preparaat moeten overgaan. Dit zou alleen geoorloofd zijn na eene grondige colorimetrische vergelijking der oplossingen, met het nieuwe en met het oude preparaat bereid.

Dit bezwaar bestaat bij de andere standaardoplossingen B en C, met kaliumbichromaat bereid, niet, wanneer dit zout in zuiveren toestand wordt gebruikt.

Bij deze standaardoplossingen komt het vooral aan op het gebruik van nauwkeurig gestelde natronloogoplossingen.

Volgens mijne waarnemingen gaf een opzettelijke fout van 0,4 pct. in het titer van de 0,1 norm. loog bij standaardoplossing B nog geen merkbare fout bij de colorimetrische bepalingen, terwijl zulk een fout in de 0,25 norm. loog een verschil van 4 à 5 pct. veroorzaakte bij de oplossing C.

Het is dus bij de contrôle van het titer van de laatstgenoemde loog aan te raden, deze daarvoor zeer nauwkeurig af te meten en tegen 0,1 norm. zuur of met behulp van een afgewogen hoeveelheid zuiver oxaalzuur te stellen.

Wat de reproduceerbaarheid der standaardoplossingen B en C betreft, leggen de te bereiden loogoplossingen dus geen wezenlijke bezwaren in den weg.

De gevoeligheid der standaardoplossingen voor weegfouten staat natuurlijk in nauw verband met de bij elke standaardoplossing gebezigde hoeveelheid K_2CrO_4 of $K_2Cr_2O_7$, doch wanneer de zouten steeds op enkele milligrammen nauwkeurig worden afgewogen, zal in dit opzicht nergens een merkbare afwijking kunnen worden veroorzaakt.

Houdbaarheid van boterkleursel- en standaardoplossingen.

Wanneer de boterkleursel- en standaardoplossingen zooveel mogelijk in het donker en op een koele plaats in Jenaglaskolven werden bewaard, bleek, dat zij in colorimetrisch opzicht na geruimen tijd, bijv. een drietal weken, niet noemenswaard veranderd waren, zooals door een opzettelijk onderzoek door vergelijking van versehe met oude oplossingen door mij kon worden aangetoond. Er moet echter op gelet worden, dat de oplossingen van den aanvang af steeds volkomen helder zijn en bij het gebruik en tijdens de bewaring niet door stof of andere onzuiverheden verontreinigd worden, daar een nauwlijks zichtbare troebeling in den colorimeter reeds spoedig merkbaar is. Wanneer de oplossingen toch troebel mochten worden, doet men het best nieuwe te bereiden, daar bij herhaald filtreren men kans loopt, dat de oplossing daardoor iets van kleur verandert. Om dezelfde reden is het raadzaam, om bij de bereiding der standaardoplossingen steeds op dezelfde wijze te filtreren, bijv. tweemaal door hetzelfde filter en altijd hetzelfde soort papier te gebruiken.

Eigenaardig is het, dat de oplossingen van bichromaat en chromaat na eenige maanden bewaard te zijn, een met bloot oog duidelijk waarneembare schimmelvorming vertoonden, wat men in vrij geconcentreerde zoutoplossingen van deze samenstelling allicht niet zou verwachten. Bij onderzoek bleek het kleur-titer na filtratie toen wel merkbaar doch niet zeer belangrijk te

zijn veranderd. Ze waren ongeveer 10 pct. donkerder geworden.

Het is dus mogelijk gebleken, onder inachtneming van de noodige voorzorgen, dezelfde standaardoplossing voor boterkleursel gedurende enkele weken voor de colorimetrische bepalingen te gebruiken. Toch schijnt het in het algemeen raadzaam, dikwijls een nieuwe standaardoplossing te bereiden. Hiermee is trouwens zeer weinig tijd gemoeid, wanneer men zich bijv. eenmaal van een flinke hoeveelheid zuiver kaliumbichromaat en 0,1 norm. of 0,25 norm. natronloog heeft voorzien, dat onder de noodige voorzorgen wordt bewaard.

Uit het voorgaande kan worden afgeleid, dat aan de besproken standaardoplossingen B en C, waarbij van bichromaat en loog gebruikt gemaakt wordt, de voorkeur moet worden gegeven boven de oplossing A, uit kaliumchromaat, kaliumbichromaat en water bestaande, daar de moeilijkheid, die zich bij de oplossing A voordoet, om altijd over voldoende zuiver en ook in colorimetrisch opzicht steeds gelijkwaardig kaliumchromaat te beschikken, bij de oplossingen B en C wordt vermeden en het hiervoor benoedigde kaliumbichromaat in dit opzicht geen bezwaren oplevert.

Vergelijking van kaaskleursels.

Om kaaskleursels in den colorimeter met elkaar te kunnen vergelijken moeten deze, die zooals bekend is, bestaan uit een oplossing van Orleankleurstof in loog, zeer sterk worden verdund en wel ongeveer 10 maal zoo sterk als de boterkleursels. Een geschikte kleurintensiteit wordt doorgaans verkregen, wanneer men 2 gram kaaskleursel met water tot 200 c.c. verdund en van deze oplossing 10 c.c. met water aanvult tot 250 c.c. Dit komt dus neer op een verdunding van 1 gr. tot op $2\frac{1}{2}$ L.

De vergelijking der kaaskleursels kan overigens op geheel dezelfde wijze geschieden als dit reeds voor de boterkleursels is aangegeven.

Ook hier geldt de vroeger gemaakte opmerking, dat anilinekleurstofhoudende monsters voor colorimetrische vergelijking over het algemeen niet in aanmerking kunnen komen. Het aantoonen van anilinekleurstof in kaaskleursel kan geschieden door een paar druppels daarvan in een reageerbuis met ± 5 c.c. verdund zoutzuur aan te zuren en dan met ± 10 c.c. aether uit te schudden. De plantaardige kleurstof gaat in den aether over, terwijl bij aanwezigheid van anilinekleurstof de onderste waterige laag min of meer roodbruin wordt gekleurd.

Voor de colorimetrische vergelijking van kaaskleurseloplossingen is het nodig steeds versche oplossingen te gebruiken, daar zij spoedig in kleursterkte achteruitgaan. Vooral de bij de 2de verdunding op bovengenoemde wijze verkregen oplossingen bleken zeer spoedig te verzwakken, zoodat zij onmiddellijk vóór het onderzoek dienen bereid te worden.

Standaardoplossing voor kaaskleursel.

Met het oog op de omstandigheid, dat de kaaskleursels waarschijnlijk ook in onverdunden toestand minder kleurbestendig zijn dan de boterkleursels, zal men er nog eerder dan bij deze laatste behoefte aan hebben om in plaats van een bepaalde kleurseloplossing eene goed reproduceerbare standaardoplossing als vergelijkingsvloei-stof in gebruik te nemen. Daarom werd er door mij dan ook des te eerder toe overgegaan, de mogelijkheid om zulk een standaardoplossing te bereiden, na te gaan.

De kaaskleurseloplossingen zijn in verdunningen, welke voor de colorimetrische bepalingen in aanmerking komen, aanzienlijk minder rood van tint dan de boterkleuroplossingen; er was geen combinatie van bichromaat en chromaat te vinden, die in water opgelost een tint vertoonde, welke met die van eene kaaskleurseloplossing voldoende overeenkwam, steeds was zulk een mengsel nog te rood van tint.

Daarna werden eenige oplossingen van kaliumchromaat alleen gemaakt, doch hierbij werd het nadeel van de afwezigheid van het kaliumbichromaat ondervonden, in zooverre, dat de kleurintensiteit der oplossing daardoor ook zooveel geringer was. Een hooge concentratie van K_2CrO_4 was noodig om een eenigszins intensief gekleurde oplossing te verkrijgen. De volgende oplossing werd bruikbaar bevonden om als standaardoplossing bij de kaaskleurseloplossingen aangewend te worde, hoewel de overcentstemming in tint nog wel iets te wenschen overliet ¹⁾.

Kaaskleursel-standaard I.

50 gram kaliumchromaat werd in water opgelost, tot 250 c.c. aangevuld en den volgenden dag gefiltreerd ²⁾.

De hiermee te vergelijken kaaskleursels werden op de volgende wijze verdund:

2,5 gr. kaaskleursel werd met water tot op 500 c.c. verdund en hiervan 5 c.c. tot op 200 c.c. aangevuld. Dit beantwoordt dus aan een verdunning van 1 gram kleursel tot 8 L.

Wat de reproduceerbaarheid van deze standaardoplossing betreft, hiervoor geldt hetzelfde bezwaar als bij de boterkleurstandaard A is besproken. Sporen moeilijk te verwijderen onzuiverheden van het kaliumchromaat, zich openbarende door een zwakke troebeling, in de waterige geconcentreerde oplossing, langzaam overgaande in een geringe gelatineus neerslag, schijnen oorzaak te zijn van het verschil in kleurintensiteit dat de oplossingen van 2 verschillende praeparaten bleken te bezitten. Voor een praktische aanwending zou men, om aan dit bezwaar te gemoet te komen,

¹⁾ Zie ook noot 1) op pag. 66.

²⁾ Ook hier werd na tweemaal filtereeren door een hard filter (No. 589 blauwband) een volkomen helder filtraat verkregen.

een grooten voorraad van een zoo zuiver mogelijk praeparaat en voor langen tijd voldoende, kunnen aanschaffen. Men behoeft dan slechts een enkele maal bij het in gebruik nemen van een nieuwen voorraad kaliumchromaat eene nauwkeurige vergelijking met den ouden voorraad uit te voeren.

Bij de volgende combinatie wordt het gebruik van kaliumchromaat vermeden.

Kaaskleursel-standaard II.

Hiervoor werd 18 gram kaliumbichromaat in 0,5 norm. natronloog opgelost, tot 250 c.c. aangevuld en den volgende dag gefiltreerd op de gewone wijze.

Deze standaardoplossing kwam goed overeen met de hiervoor genoemde oplossingen van kaaskleursel, welke bij de standaardoplossing I passen, dus in de verdunning van 1 gram tot 8 l.

Een klein bezwaar bij deze oplossingen I en II is, dat zij nog al licht van kleur zijn, aanzienlijk lichter dan de boterkleurselstandaarden, hetgeen de instelling van den colorimeter iets moeilijker maakt.

Bij eenige oefening verdwijnt dit bezwaar grootendeels, al mag dan tenslotte de nauwkeurigheid der instelling iets geringer zijn dan bij de boterkleursels.

Eene andere omstandigheid echter is er, die meer afbreuk doet aan de waarde van deze standaardoplossing II, namelijk haar groote gevoeligheid in colorimetrisch opzicht voor kleine verschillen in het titer van de 0,5 norm. natronloog.

Bij onderzoek is namelijk gebleken, dat wanneer hierin opzettelijk een fout van 0,4 pct. werd gemaakt, een aanzienlijk verschil in kleurintensiteit der standaardoplossing hiervan het gevolg was: het bedroeg ongeveer 25 pct. Nu is echter een fout van 0,4 pct. in het titer van een half norm. loog geheel onnoodig groot en kan deze door bij de contrôle van het titer de noodige voorzorgen in acht te nemen, zeer goed tot een vijfde van dit bedrag worden teruggebracht. Hierdoor zou de mogelijke fout in de kleurintensiteit van de standaardoplossing aanzienlijk worden beperkt, en voor de praktische toepassing daarvan wel geen groot bezwaar meer opleveren.

Toch blijft deze kaaskleurselsstandaard in waarde ten achter bij de op gelijksoortige wijze samengestelde standaard voor boterkleursel, waarvan de kleursterkte door kleine fouten in het loogtiter lang niet zoo sterk wordt beïnvloed.

Het is daarom denkbaar, dat men bij eventueele toepassing van het voorgaande in de praktijk, toch nog aan de oplossing I de voorkeur geeft, bij welke keuze de omstandigheden, waaronder gewerkt wordt en de hulpbronnen, waarover men beschikt, een beslissende factor kunnen uitmaken.

Wat de houdbaarheid der standaardoplossingen I en II voor kaaskleursel betreft; deze is minder goed dan die der boter-

kleurselstandaarden; een dag of 5 na hunne bereiding begonnen ze reeds iets minder helder te worden en moesten dan buiten gebruik gesteld worden. Bij bewaren in het donker in gesloten Jenakolven kunnen zij niettemin zonder bezwaar eenige dagen achtereen worden gebruikt.

Men dient zich echter steeds van de volkomen helderheid der oplossingen te overtuigen.

Kolorimetrische Prüfung von Butter- und Käsefarben.

(Kurze Zusammenfassung obiger Ausführungen.)

Der Zweck dieser Untersuchung war eine kolorimetrische Methode aus zu arbeiten für die Stärkebestimmung von Butter- und Käsefarben und, wenn möglich, immer leicht reproduzierbare Normallösungen auf zu finden, mittelst deren für jede dieser Farbe-Arten ihre Stärke in ein bestimmtes Normalmasz ausgedrückt werden könnte.

Es wurde am Kolorimeter eine Anordnung angebracht, die es ermöglichte durch Drehung eines Knopfes das Niveau der Vergleichungslösung nach Belieben zu regeln, was einer leichten und erschütterungsfreien Einstellung wesentlich zu gute kam.

Die abgewogenen Butterfarben wurden mit Tetrachloorkohlenstoff bis auf ein bestimmtes Volum verdünnt und konnten sodann mit ziemlich groszer Genauigkeit im Kolorimeter verglichen werden, wenn sie wenigstens keine Anilinfarbstoffe enthielten, da in diesem Falle eine genaue Einstellung des Kolorimeters unmöglich wurde.

Verschiedene Normallösungen wurden geprüft. Erstens hat sich für die Butterfarben eine Lösung von Kaliumchromat und Kaliumbichromat in Wasser als Normallösung anwendbar erwiesen.

Da es nicht leicht ist, das Kaliumchromat in für kolorimetrischen Zwecken hinreichender Reinheit zu erhalten, wurde eine zweite Normallösung aufgesucht und ausprobiert, bei welcher man die Anwendung dieses Salzes vermeiden konnte.

Dazu hat sich eine Lösung von Kaliumbichromat in Natronlauge mit genau bestimmtem Titer geeignet gezeigt. Die Reproduzierbarkeit dieser Normallösung hat sich als hinreichend genau erwiesen und die Flüssigkeit hielt sich wenigstens während einige Wochen unverändert.

Die Genauigkeitsgrenze dieser Methode ist auf etwa fünf Prozent zu setzen, unter günstigen Umständen und nach hinreichender Uebung kann diese Grenze auf zwei oder drei Prozent reduziert werden.

Die Käsefarben wurden mit Wasser verdünnt und in viel geringerer Konzentration als die Butterfarben angewendet. Diese Lösungen sind weit weniger Farbe-beständig als die Butterfar-

belösungen und kamen immer in frisch gelöstem Zustande im Kolorimeter zur Prüfung.

Es zeigte sich ebenfalls für die Käsefarben möglich zwei verschiedene Normallösungen auf zu finden. Die eine war eine Konzentrierte Lösung von Kaliumchromat in Wasser und hatte denselben Nachteil als die obengenannte mit Kaliumchromat zusammengesetzte Butterfarbennormallösung. Eine zweite Normallösung war aus Kaliumbichromat und halbnormaler Natronlauge zusammengesetzt; leider zeigte die Farbeintensität dieser Lösung sich weit empfindlicher gegen geringe Abweichungen des Laugetiters als bei der mit Lauge zusammengesetzten Butterfarbennormallösung der Fall war. Demzufolge ist die zu erhaltene Genauigkeit mit dieser Normallösung für die Käsefarben etwas geringer als bei derjenige für die Butterfarben.

Immerhin wird die kolorimetrische Methode doch auch für die Untersuchung der Käsefarben nützlich sein können.