

CHEMISCH WEEKBLAD.

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

No. 16.

15 April 1916.

13^e Jrg.

INHOUD: Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging: Algemeene Vergadering. — Verzoek van den Redacteur. — Dr. J. F. B. VAN HASSELT, De reductie van het bixine. — Dr. I. J. RINKES en Dr. J. F. B. VAN HASSELT, Bijdrage tot de kennis van het bixine. II. — Prof. Dr. M. W. BELJERINCK, Het voorkomen van urease bij hoogere planten. — Boekaankondigingen. — Personalialia, vacatures, industriële mededeelingen, enz. — Vraag en aanbod. — Correspondentie.

Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Adresveranderingen:

Dr. J. ROMENIJ, p/a. Mej. NEDERBURGH, van Blankenburghstraat 79, 's-Gravenhage.
H. VAN NOUHUJIS, Leider v/d. Kolonialen Suikercursus, Zandpoort 20, Deventer.

ALGEMEENE VERGADERING op Zaterdag 29 April 1916

in het scheikundig laboratorium, Roetersstraat, te AMSTERDAM.

Des morgens te half elf, in de groote collegezaal:

Voordracht van Prof. Dr. A. F. HOLLEMAN.

Onderwerp: Refractometrische onderzoekingen van J. F. EYKMAN.

Des middags te 2 uur, sectievergaderingen in de collegezalen van het scheikundig laboratorium, Roetersstraat.

Sectie: Algemeene chemie (groote collegezaal).

Voorzitter: Prof. Dr. W. REINDERS.

Secretaris: Dr. H. C. BIJL.

Voordrachten:

1. Dr. H. R. KRUYT (Utrecht): Het dubbelbrekende vanadiumpent-oxyde-sol.
2. Dr. H. J. PRINS (Zaandam): Over de verdeeling der valentie in ringsystemen.
3. Dr. W. D. HELDERMAN (Utrecht): De allotropie van het zilver.

4. Dr. P. J. MONTAGNE (Leiden): Bereiding en constitutie-bepaling van eenige halogeen-nitro-benzophenonen.
5. L. HAMBURGER, scheik. ing. (Eindhoven): Over chemische werkingen in de gloeilamp.

Sectie: Toegepaste chemie (collegezaal van Prof. HONDIUS BOLDINGH).

Voorzitter: Dr. A. LAM.

Secretaris: W. C. DE GRAAFF.

Voordrachten:

1. A. SLINGEROET RAMONDT, scheik. ing. (Helder): Nieuwere detonatoren (met demonstratie).
2. C. BLOMBERG, apoth. (Amsterdam): Demonstratie der verschillende methoden om waterstofionenconcentraties te meten.
3. Dr. A. LAM (Rotterdam): De invloed van aardappelstroop op de waterstofionenconcentratie.
4. Dr. J. D. VAN DER PLAATS (Utrecht): Het geleidingsvermogen voor electriciteit van wateren.
5. Dr. P. A. MEERBURG (Utrecht): Over alkalibicarbonaat-bevattend drinkwater.
6. Dr. H. J. WATERMAN, scheik. ing. (Dordrecht): De biochemische onderzoekingen van Aimé Girard over de aardappelen.

De ondergeteekende wekt de leden op de vergadering bij te wonen en vestigt hun aandacht op hun recht van introductie volgens art. 26 H. R.

Dr. P. A. MEERBURG, *Secretaris*,
Drift 14, Utrecht.

Verzoek van den Redacteur.

Niettegenstaande de zorg, die aan de rubriek „Boekaankondigingen” wordt besteed, is zij verre van volledig. Menigeen zal dan ook een boek op chemisch of verwant gebied hebben aangeschaft, dat niet in genoemde rubriek is besproken. Nu kan het bekend zijn met den titel van of een oordeel over zoo'n werk ook voor anderen van veel belang zijn. Bezitters van dergelijke niet aangekondigde boeken wordt daarom dringend verzocht een beknopte aankondiging te willen inzenden. De redacteur is gaarne bereid op te geven, of een boek al of niet besproken is. In de registers der laatste jaargangen vindt men trouwens lijsten van de besproken boeken.

DE REDUCTIE VAN HET BIXINE

DOOR

J. F. B. VAN HASSELT.

De voortreffelijke onderzoekingen van HERZIG en FALTIS¹⁾ omtrent het bixine hebben aangetoond, dat het bixine koolstofrijker is, dan door mij²⁾ werd aangenomen. Mij onlangs met de reductie van deze kleurstof bezighoudende, kwam er ook bij mij twijfel op, of de door mij indertijd aangegeven formule voor het dihydrobixine wel juist kon zijn; immers met behulp van andere reductiemiddelen gelukte het me twee nieuwe reductieproducten te bereiden, welke voorstadia bleken van het „dihydrobixine”, daar zij bij verdere reductie in deze — reeds bekende — gele stof overgingen.

Wat de empirische formule betreft, kon ik evenals RINKES³⁾ bevestigen, dat de door HERZIG en FALTIS aangenomen formule juist is. Wanneer ik de elementairanalyse verrichte in plaats van in een Denstedt-toestel, gelijk tot nu toe, in een buis, gevuld met koperoxyd en eenige centimeters geplatineerd asbest, verkreeg ik eveneens hogere koolstofcijfers.

Het eene reductieproduct (α -hydrobixine) verkreeg ik door inwerking van het natriumhydrosulfiet ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) op de bixine; het andere (β -hydrobixine) door behandelen met titaansesquioxyd (Ti_2O_3).

Beide reacties geschieden, in waterige oplossing of suspensies, bij gewone of matig verhoogde temperatuur.

De α -hydrobixinen worden nog volledig gevormd, wanneer men per mol. bixine zooveel hydrosulfiet neemt, dat ongeveer 4 atomen H beschikbaar zijn; neemt men de helft daarvan, dan is de reactie niet geheel volledig meer. Er worden dus minstens 2 H-atomen opgenomen.

Het natriumhydrosulfietsulfoxylaats ($\text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O}$) is zonder inwerking op de bixinen.

De α -hydrobixinen zijn *violet* van kleur, zij kristalliseeren goed en zijn nog *kleurstoffen*; het kleurvermogen is echter zeer verzwakt en bedraagt slechts $\frac{1}{4}$ à $\frac{1}{6}$ van dat der bixinen.

De β -hydrobixinen ontstaan in waterige oplossingen of suspensies,

¹⁾ Monatsh. f. Chem. **35**, 997 (1914).

²⁾ Diss. Delft 1910, dit Weekblad **6**, 480 (1909).

³⁾ Dit Weekblad **12**, 998 (1915).

wanneer men deze met een TiCl_3 -oplossing vermengt en daaruit het Ti_2O_3 met KOH in vrijheid stelt. Ik kreeg hierbij reeds volledige omzetting met, per molecule bixine, 2 atomen H. Het nemen van meer reductiemiddel geeft evenmin als bij het hydrosulfiet aanleiding tot verder gaande reductie.

De β -hydrobixinen zijn oranje van kleur, goed kristalliseerend en geen kleurstoffen.

Waar nu drie reductieproducten bekend waren geworden, hoopte ik aanvankelijk, dat blijken zou, dat het bixinemolecule op drie verschillende plaatsen was aangetast, men dus bij verdere reductie nieuwe reeksen van derivaten zou kunnen krijgen. Die hoop werd teleurgesteld, want toen ik op deze twee nieuwe reductieproducten het Zn liet inwerken, bleek tot mijn teleurstelling uit beide de reeds uit mijn vorig onderzoek bekende gele verbinding te ontstaan.

Dat de reductie met zinkstof inderdaad in twee stadia verloopt, kon ik aantoonen door de inwerking slechts kort te doen duren. Na uit het reactiemengsel het nog onaangetaste bixine verwijderd te hebben, vond ik een ruime hoeveelheid van het boven beschreven α -hydrobixine gevormd. Of tevens zijn isomeer ontstond, heb ik niet kunnen aantoonen.

De inwerking der twee nieuw gebruikte reductiemiddelen na elkander leverde nog een bijzonderheid op.

Bixine werd eerst met hydrosulfiet, daarna met Ti_2O_3 behandeld; de reactie ging niet verder dan tot het α -hydrobixine; Ti_2O_3 greep dus niet verder in.

Werkt men in omgekeerde volgorde, zoo komt men wel verder.

Reduceert men bixine nl. eerst met Ti_2O_3 , en daarna met hydrosulfiet, dan geraakt men tot het gele hydrobixine.

De meest voor de handliggende veronderstelling was, dat dit gele product een tetrahydrobixine zou zijn. Intusschen werd deze onderstelling door de elementairanalyse niet gesteund. Ik kreeg daarbij vrijwel dezelfde cijfers als uit het bixine, welk resultaat ook door HERZIG en FALTIS verkregen werd. Zodoende blijft er omtrent de juiste formule nog eenige onzekerheid heerschen. Het bixine toont hierbij analogie met het *azafrine*, door LIEBERMANN bestudeerd, welk onderzoek door diens dood helaas werd afgebroken¹⁾. Van deze kleurstof kon de juiste formule nog niet vastgesteld worden. Dat het gele hydrobixine nog in staat is evenals het bixine 10 atomen halogeen

1) LIEBERMANN und MÜHLE, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **48**, 1653 (1915).

op te nemen, ja dit zelfs nog vlotter doet, dan de kleurstof zelve, maakte de onderstelling eener opneming na 4 waterstofatomen op zich zelve reeds niet zeer waarschijnlijk.

Voorloopig wil ik dit product als *γ-hydrobixine* betitelen, men kan veronderstellen, dat het door atoomverschuiving uit de andere hydro-producten ontstaat. Dat er een tamelijk ingrijpende verandering in het bixinmolecule plaats grijpt, blijkt niet alleen uit de reeds eerder vermelde grootere gevoeligheid voor zuurstof, doch ook bij 't gedrag bij verhitting.

Door mij werd vroeger aangegeven, dat bij verhitting van bixine even boven zijn smeltpunt schier quantitatief m-xylool ontstaat. HERZIG en FALTIS wezen er later op, dat deze reactie niet vlot gaat, daar er ook methoxylhoudende stoffen ontwijken. Ik heb dit kunnen bevestigen. Behalve het xylool, vormt zich ook nog een zeer geringe hoeveelheid boven 140° kookende vloeistof. De natuur dezer stof zal met meer materiaal bestudeerd moeten worden. Slechts zij hier vermeld, dat ze door neutraal permanganaat bij gewone temperatuur snel geoxydeerd wordt, waarbij een zeer geringe hoeveelheid kristallijn zuur ontstond.

Het *α*-hydrobixine gedraagt zich bij verhitting evenals bixine. Ook hier is het hoofdproduct xylool; maar het *γ*-hydrobixine gedraagt zich geheel verschillend. In strijd met hetgeen door mij vroeger vermeld werd, kon thans geconstateerd worden, dat hier van *xyloolontwikkeling geen sprake was*. Het bij 179° smeltende *γ*-hydromethylbixine kon zonder ontleding tot ruim 200° verhit worden. Eerst bij ca. 220° treedt een geringe gasontwikkeling op, maar het eenige vloeibare ontledingsproduct van het tot 250° verhitte hydromethylbixine was een spoor water.

Als object om de inwerking van ozon te bestudeeren, lijkt met dit *γ*-hydrobixine zeer interessant.

Eindelijk heb ik getracht of nog verdere reductie mogelijk was. Het *γ*-hydrobixine werd noch door hydrosulfiet, noch door Ti_2O_3 verder gehydeerd. Verkoperd Zn-poeder vertoont, zoowel in ijsazijn als waterige oplossing, zelfs bij langdurig koken geen verdere inwerking.

Daarentegen heeft deze wel plaats, wanneer men door de kokende bixin-ijsazijn-oplossing met zinkstof een langzame HCl-stroom leidt. Men ziet dan de aanvankelijk oranje vloeistof verkleuren tot bruin, om ten slotte te eindigen in totale ontkleuring. Door uitschenken in water wint men een zuiver wit *perhydrobixine*. Deze stof is sterk oplosbaar in ijsazijn, aether en pyridine niet in benzine, CCl_4 of CS_2 . Ze is in koude KOH-oplossing onoplosbaar, lost bij koken daarin op.

Het smeltpunt is onduidelijk, bij 80° begint het saam te trekken, om bij 110° in een doorzichtige massa over te gaan. Daarbij heeft geen gasontwikkeling plaats.

Uit 2 gr. bixine werd 1.85 gr. hydroproduct verkregen. Het is halogeenvrij, addeert geen Br meer, is dus verzadigd. Kristallen konden helaas niet verkregen worden. Ook uit de elementairanalyses was geen conclusie te trekken. In drie verschillende preparaten vond ik:

76.25,	76.61,	76.00 % C.
9.66,	9.87,	8.78 „ H.

hetgeen hooger is dan uit het volledig gehydrerde bixine te verwachten is (74.59 C en 10.54 H). Niet onmogelijk, dat er een molecule H_2O wordt afgesplitst. In dat geval had echter 77.61 % C en 10.44 % H gevonden moeten worden. Mijn stof was dus lang niet zuiver.

Tegen oxydatiemiddelen is dit perhydrobixine resistenter dan het bixine zelve. Kaliumpermanganaat destrueert ook hier totaal, doch met natriumsuperoxyd of chroomzuur blijft de reactie staan. Jammer genoeg waren de verkregen producten voorloopig nog harsachtig en amorf.

Suspendeert men het perhydrobixine in een solutie van Na_2O_2 in water, zoo gaat het na eenige dagen in oplossing; met zuur scheidt men daaruit het geoxydeerde product af als geel poeder. Dit product krimpt samen bij ong. 120° en ontleedt bij ca. 150° , het is oplosbaar in de meeste organische solventies, met uitzondering van aether. Men kan het daarmede b.v. uit een ijsazijn-oplossing precipiteeren. Ook uit warmen alcohol scheidt het zich bij bekoeling amorf af.

Met chroomzuur kan men nog een stap verder komen. Voegt men bij een ijsazijn-oplossing van het met Na_2O_2 geoxydeerde perhydrobixine eenig CrO_3 , dan heeft een merkbare warmteontwikkeling plaats. Bij uitgieten in water verkrijgt men een lichtbruine amorfe stof. Hoewel het mogelijk is, dat men op deze wijze door trapsgewijze oxydatie eindelijk een gekristalliseerd product zal verkrijgen, heb ik, wegens de weinig aantrekkelijke eigenschappen der tot nog toe verkregen preparaten, dit onderzoek niet verder voortgezet.

Experimenteel gedeelte.

Allereerst wil ik nog eenige verbeterde bereidingswijzen noemen. Grondstof is steeds de met aceton gezuiverde paste.

Bixine. 100 gr. fijn gemalen paste wordt met 600 cc. methylalcohol en 50 cc. loog (22 % KOH) onder verwarming uitgetrokken. Uit het filtraat scheidt men het bixine met zuur af. Het helderroode poeder

is zeer zuiver. Om het in gekristalliseerden vorm te verkrijgen, heeft men het slechts in het Soxhlet-toestel met chloroform om te kristalliseeren; men ziet dan, dat in de huls bijna niets overblijft.

Men kan ook zeer goed den goedkoopsten brandspiritus nemen, mits men maar zorgt — om verzeeping te voorkomen — dat de temperatuur niet boven 60° komt. Indien men de paste niet te sterk met alcohol uitwascht, kristalliseert uit het filtraat een ruime hoeveelheid *bixinkalium*, uit hetwelk men methylbixine kan bereiden (z. o.). Het door zuur uit de spiritus-oplossing afgescheiden bixine is ook zeer zuiver, het heeft het juiste smeltpunt en is schier voor alle reacties bruikbaar. Ter omkristallisatie is het niet geschikt; een zeer geringe hoeveelheid amorf materiaal verstopt de extractiehuls spoedig.

Methylbixine. Dit maak ik thans uit het gekristalliseerde *bixinkalium*. De kristallen worden met wat aethylacetaat vermengd en na toevoeging van iets meer dan de berekende hoeveelheid dimethylsulfaat eenige minuten aan den terugvloeikoeler verwarmd. De omzetting is nu vrijwel quantitatief. De massa gaat aanvankelijk in oplossing en bij bekoeling kristalliseert het methyl derivaat fraai uit.

Het bleek voordeelig een weinig fijngespoederd kaliumcarbonaat toe te voegen. Dan behoeft men het *bixinkalium* niet eerst te drogen, waarbij immers sterke oxydatie plaats heeft, doch kan met droog afgezogen kristallen volstaan. Het door inwerking van dimethylsulfaat op den alcohol ontstaande aethylzwavelzuur, dat het kaliumzout ontleden zou, wordt zoo onschadelijk gemaakt.

Uit 100 gr. paste kon ik 32 gr. bixine bereiden.

Verwerkt men het uitkristalliseerende kaliumbixinaat op methylbixine, dan was het rendement 20 gr. methylbixine.

13 gr. bixine.

Wenscht men een zoo groot mogelijk rendement aan kaliumzout, zoo losse men het „spiritusbixine” in methylalcohol met een weinig methylalcoholische KOH op en voege nu aan de warme oplossing nog een 2- à 3-voudige overmaat dezer kali toe. Bij bekoeling vindt men een dikke kristalbrei. Uit 25 gr. bixine verkreeg ik ca. 25 gr. kaliumzout en daaruit 20 gr. methylbixine.

γ-hydromethylbixine, hetwelk voor verder onderzoek van beteekenis kan zijn, maakte ik volgens het voorschrift van HERZIG en FALTIS als volgt gewijzigd. 1 deel methylbixine wordt met 2 deelen Zn-stof in 20 deelen ijsazijn gedurende een kwartier op 60–70° verhit. Men laat afkoelen, filtreert en wast goed uit met water. De massa wordt bij afsluiting der lucht gedroogd en kan nu in een extractietoestel met

aceton geëxtraheerd worden. Het rendement aan zeer fraai gekristalliseerd preparaat was 80 %.

Inwerking van natriumhydrosulfiet.

a. op bixine. 0.5 gr. bixine wordt in 50 cc. water met 0.4 cc. KOH (22 %) opgelost; bij de nog lauwe oplossing voegt men 0.5 gr. hydrosulfiet ¹⁾, waardoor een donker bordeauxrood amorf neerslag ontstaat. Men zuurt aan, filtreert en droogt. De stof is weinig oplosbaar in alcohol of azijnaether, meer in chloroform en azijnzuur, zeer sterk in pyridine, waaruit het bij vrijwillige verdamping in vrijwel rechthoekige stompe roode naalden kristalliseert. Evenals bixine is het onoplosbaar in koude waterige KOH. Het smeltpunt is onscherp ca. 200°. ²⁾

b. op norbixine. Bixine wordt met KOH verzeept, waarna 1 deel hydrosulfiet wordt toegevoegd. Bij zachte verwarming scheidt zich een lichtrood neerslag af: het in zoutoplossingen onoplosbare kaliumzout, waaruit men het reductieproduct door zuur afscheidt.

Het α -hydronorbixine is in de meeste organische oplosmiddelen zeer weinig oplosbaar. Het eenig bruikbare is ook hier weer pyridine. Uit de warme oplossing scheidt het zich in zeer karakteristieke roode parallelogramvormige naalden af. In tegenstelling met de tot nu toe bekende norbixinderivaten, kristalliseert dit in zeer fraaie, groote, violette kristallen. Het is onsmeltbaar.

c. op methylbixine. Men schudt een oplossing van methylbixine in aceton met geconcentreerd waterig hydrosulfiet onder zachte verwarming. Het reductieproduct scheidt zich als bruinviolet poeder af. Het is weinig oplosbaar in alcohol, aceton of azijnaether. Men kristalliseert het het best uit ijsazijn om, waaruit het zich in fijne violette naaldjes, smeltend bij 190–192°, afzet.

Inwerking van titaansesquioxyd.

a. op bixine. Dit wordt in water tot bixinaat opgelost. Men voegt nu eenige cc. eener $TiCl_3$ -oplossing en wat NH_3 , ter afscheiding van het Ti_2O_3 , toe. Men verwarmt tot ongeveer 50° en schudt flink. Het zwarte mengsel wordt weldra helderrood, men voegt HCl toe, filtreert en droogt voorzichtig (het preparaat is zeer oxydabel). Het oranjepoeder wordt het best uit azijnzuuranhydride omgekristalliseerd, het is tamelijk oplosbaar in ijsazijn, sterk in pyridine, doch kristalliseert daaruit slecht.

¹⁾ De reactie is nog volledig met $\frac{1}{4}$ gr. (dan zijn 4 atomen H beschikbaar).

²⁾ Wegens sterke oxydatie bij hogere temperaturen is het wenschelijk de smeltpunten der hydrobixinen in toegesmolten capillairen te bepalen.

β -hydrobixine kristalliseert in fraaie ruiten, flets rood bij doorvallend, zwak violet bij opvallend licht. Beschouwd door gekruiste nicols vertoonen deze kristallen een fraaie kleurschifting.

b. op norbixine. Men verzeept het bixine tot norbixine en voegt evenals boven NH_3 en TiCl_3 toe. De reductie geschiedt snel bij 70° , de donkergekleurde norbixinaatsolutie wordt daarbij lichtroze. Neemt men op 0.5 gr. bixine slechts 3 cc. eener 15-percents TiCl_3 -oplossing, zoo heeft de reductie nog volledig plaats, hetgeen aan den kleurovergang scherp te zien is. Uit deze 3 cc. TiCl_3 komen 3 mgr. H vrij, of per molecule bixine 2.4 atoom.

β hydronorbixine wordt het best uit azijnzuuranhydride omgekristalliseerd; men verkrijgt het daaruit in fletsrood gekleurde onsmeltbare ruiten. Het is in de meeste solventien weinig oplosbaar.

c. op methylbixine. Men lost dit op in warme aceton, voegt KOH- en TiCl_3 -oplossing toe. De reductie gaat hier minder vlot, men moet vrij sterk verwarmen en een overmaat TiCl_3 gebruiken. De uit azijnzuuranhydride verkregen ruiten smelten bij ca. 170° .

De β -hydrobixinen zijn veel oxydabeler dan de α -hydroproducten. Dubbele reductie.

Warme ijsazijnoplossingen van α - of β -hydrobixine worden door Zn-stof onmiddellijk omgezet in het gele γ -hydrobixine, hetwelk bij bekoeling uitkristalliseert, smeltend bij 207° .¹⁾

Dat het α hydrobixine inderdaad een eerder stadium der reductie is dan het γ -hydrobixine, kon op de volgende wijze uit norbixine worden aangetoond.

Schudt men een koude norbixine-oplossing met zinkstof, of kookt men slechts kort, dan ontstaat het α -hydronorbixine. De met zuur geprecipiteerde kleurstof werd na droging met ijsazijn uitgekookt, hetgeen 't norbixine oploste; het residu werd in pyridine opgenomen, waaruit weldra de karakteristieke violette parallelogrammen uitkristalliseerden (norbixine is in pyridine sterk oplosbaar en kristalliseert daaruit als naalden, die met bovenstaande niet verwisseld kunnen worden).

De elementair-analyses leverde de volgende resultaten op:

Methylbixine:

0.1540 g. gaven 0.4358 g. CO_2 en 0.1048 g. H_2O ;	C 77.18 %,	H 7.56 %
0.1402 g. „ 0.3970 g. CO_2 „ 0.1013 g. H_2O ;	C 77.22 „,	H 8.02 „
$\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{O}_4$ berekend	C 77.09 „,	H 7.69 „

¹⁾ In plaats van het vroeger door mij opgegeven smeltpunt 200° .

γ -hydromethylbixine.

0.1342 g. gaven	0.3997 g. CO ₂	en	0.1030 g. H ₂ O;	C 77.16 %	H 8.52 %
0.1497 " "	0.4233 " "	" "	0.1160 " "	; " 77.11 " "	8.61 "
0.1503 " "	0.4246 " "	" "	0.1157 " "	; " 77.05 " "	8.55 "
0.1479 " "	0.4180 " "	" "	0.1126 " "	; " 77.08 " "	8.45 "
C ₂₇ H ₃₄ O ₄ berekend				" 76.77 " "	8.01 "

De overeenkomst met de formule is niet zeer bevredigend. Ze komt beter uit op een formule met 1 atoom koolstof meer, maar op grond der uit het methylbixine verkregen cijfers bestaat voor die onderstelling weinig reden.

Rotterdam, 16 Februari 1916.

BIJDRAGE TOT DE KENNIS VAN HET BIXINE

(2e mededeeling)

DOOR

I. J. RINKES EN J. F. B. VAN HASSELT.

Reeds vroeger¹⁾ was gebleken, dat door ozoniseering van methylbixine en splitsing van het ontstane ozonide waarschijnlijk een inzicht in de structuur van het bixinemolecule kon verkregen worden. Door het verwerken van grootere hoeveelheden bleek, dat in die richting inderdaad iets te bereiken is. De ontledingsproducten van het methylbixineozonide werden gedeeltelijk door destillatie, gedeeltelijk door calciumcarbonaat gescheiden.

Tot nu toe konden nog worden aangetoond:

- 1°. mierenzuur;
- 2°. acetyl- γ -butyrolacton, smeltpunt 60°C.5;
- 3°. een vloeibare verbinding, waarvan het semicarbazon bij 249° smelt en 28.4 % stikstof bevat;
- 4°. een verbinding met een smeltpunt van 85° en een empirische formule C₈H₁₀O₃.

De ozoniseeringen werden in chloroform of aethylacetaat als oplosmiddel uitgevoerd. In het eerstgenoemde milieu hadden ze veel sneller plaats, waarschijnlijk tengevolge van de betere oplosbaarheid

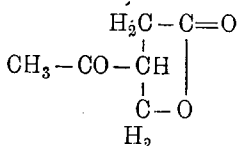
1) RINKES, Chem. Weekblad 1915, 996.

van methylbixine in dit oplosmiddel. De opbrengst van het onder 4^o genoemde produkt was bij ozoniseeringen in aethylacetaat belangrijk hoger.

Waarschijnlijk is de vorming van mierenzuur, waarvan de hoeveelheid vrij aanzienlijk was, te verklaren uit methylglyoxal, zooals HARRIES ¹⁾ dit doet voor het bij ontleding van caoutchouc-ozonide ontstane mierenzuur.

De opheldering van de structuurformule van de verbinding, die door ons acetyl- γ -butyrolacton werd genoemd, was weer een afzonderlijk probleem en werd bemoeilijkt door de omstandigheid, dat slechts 2 gr. zuiver produkt per 100 gr. methylbixine werd verkregen.

De structuurformule is waarschijnlijk



De aanhechtingsplaats van de acetylgroep is nog geheel onzeker.

Nadat door elementair-analyse en moleculairgewichtsbepaling de empirische formule $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3$ was vastgesteld, bleek door analyse van het paranitrophenylhydrazon, het oxim en het semicarbazon, dat een der zuurstofatomen tot een CO-groep behoorde. Door het gedrag ten opzichte van zilveroxyde bleek, dat een aldehyd-groep niet aanwezig was, zoodat de verbinding als een keton was te beschouwen. Een lacton-groep werd bewezen door het gedrag ten opzichte van $\frac{1}{10}$ N. natriumhydroxyde (langzaam neutralisatie-phenomeen ²⁾). Bovendien werd door koken van de verbinding $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3$ met een geringe hoeveelheid $\frac{1}{10}$ N. natriumhydroxyde, aanzuren met verdund zwavelzuur en onmiddellijk uitaetheren een gekristalliseerd zuur verkregen met een smeltpunt 121° , dat blijkens de analyse waarschijnlijk een mengsel was van oxyzuur en lacton. Dat de carbonyl-groep niet tot lactonring behoorde en dus een tetronzuur-³⁾ of een α -tetronzuurderivaat ⁴⁾ uitgesloten was, werd waarschijnlijk gemaakt door het uitblijven van kleurreacties met ferrichloride en natriumnitriet. Dan kan de aan-

¹⁾ Lieb. Ann. **406**, 192 (1914).

²⁾ HANS MEYER, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, 1908, 404.

³⁾ VIKTOR MEYER, Lehrbuch der organischen Chemie I, II, 3, 1241 en 1242.

⁴⁾ KEETZ and LAPWORTH, Journ. Chem. Soc. **107**, 1254 (1915).

getoonde keto-groep slechts in de zijketen als een acetylgroep aanwezig zijn.

Het gedrag van het oxim bij de Beckmann'sche omzetting bevestigde deze opvatting. De hoeveelheid van het amine, ontstaan door splitsing van het gevormde anilide uit 750 mgr. oxim, was echter zoo gering, dat de aanwezigheid alleen aangetoond kon worden door het kristallijne neerslag, dat bij toevoeging van platinachloride aan de zoutzure oplossing ontstond. De behoefte, om door een mikro-analyse volgens PREGL of een mikro-DUMAS de ontstane verbindingen te identificeren, maakte zich tijdens dit onderzoek zeer voelbaar.

De oxydatie's, die wij met kaliumpermanganaat, zowel in alkalische als in oorspronkelijk neutrale oplossing uitvoerden, leidden wel tot gekristalliseerde verbindingen, waarvan echter tengevolge van de geringe hoeveelheid uitgangsmateriaal, niet genoeg voor een analyse beschikbaar was.

Uit het feit, dat acetyl- γ -butyrolacton een der splitsingsprodukten van methylbixineozonide is, kan nog niet de conclusie getrokken worden, dat de bixinen een lactonring bevatten. Zelfs is dit niet waarschijnlijk, daar deze dan ook wel in de bixinen aangetoond zou kunnen worden.

Over de onder 3^e en 4^e genoemde verbindingen zullen we bij het experimenteele gedeelte bijzonderheden mededeelen.

Experimenteel gedeelte.

100 gr. methylbixine werd in portie's van 20 gr., die in de vijftenvoudige hoeveelheid chloroform waren opgelost of in de vijftenvoudige hoeveelheid aethylacetaat opgelost resp. gesuspenderd, geozoniseerd, totdat de gele tint van de oplossing niet meer veranderde. Het oplosmiddel werd bij het vacuum van de waterstraalluchtpomp bij een temperatuur van 20° tot 22° afgedestilleerd, het stroopige ozonide op ijs gegoten en ongeveer 1 tot 1½ uur in een waterbad van 90° verwarmd.

Het mengsel van vloeistoffen werd bij de temperatuur van een kokend waterbad en het vacuum van de waterstraalluchtpomp afgedestilleerd en gescheiden in een destillaat D en een residu R. Het destillaat D werd geneutraliseerd met calciumcarbonaat en uitgeaetherd. Het residu R' van de aetherextractie stelde tot een kristalbrij van acetyl- γ -butyrolacton. Door gefractioneerde destillatie in het absolute vacuum werd de moederloog gescheiden in kristallen van deze ver-

binding en het onder 3^o genoemde vloeibare produkt, dat nog acetyl- γ -butyrolacton bevatte.

Het residu R, dat op een harsmassa geleek, werd uit het vat verwijderd, in een Soxhlet gebracht, met drogen aether geëxtraheerd en aldus gescheiden in twee bestanddeelen, nl. in aether onoplosbare verbindingen, die niet nader onderzocht werden en in aether oplosbare verbindingen. De aether werd afgedestilleerd, het residu R' in water gegoten en met calciumcarbonaat geneutraliseerd.

Na verwijdering van de overmaat van dit reagens en van de onoplosbare calciumzouten, werd de waterige oplossing vier maal uitge-aetherd. De in aether oplosbare stoffen van niet-zure natuur werden na afdestilleeren van het oplosmiddel, in het absolute vacuum gedestilleerd. Er bleef veel hars achter, maar toch ging een lichtbruine vloeistof over, die gedeeltelijk stolde en de onder 4^o genoemde verbinding bevatte.

De waterige oplossing van de calciumzouten van de zuren werd nog niet volledig onderzocht. Een zuur van het smeltpunt 99^o kon hieruit reeds worden geïsoleerd.

Het mierenzuur werd door ons slechts éénmaal na ozonisering van 100 gr. methylbixine aangetoond en wel in het destillaat D, wanneer de neutralisatie met calciumcarbonaat achterwege bleef. Door zijn groote vluchtigheid was het gemakkelijk door gefractioneerde destillatie van de overige producten te scheiden.

We laten thans de bijzonderheden van de door ons geïsoleerde stoffen volgen.

Mierenzuur.

De voorloop van de vacuumdestillatie van het destillaat D werd bij gewonen druk opnieuw aan gefractioneerde destillatie onderworpen.

Een fractie, die van 105^o tot 108^o destilleerde en 3.73 gr. woog, werd geanalyseerd.

0.2050 gr. gaven 0.1321 gr. H₂O en 0.1937 gr. CO₂; 25.77 % C en 7.16 % H.

Hieruit liet zich de formule C₇H_{3.33} O₂ berekenen. De verhouding van het aantal koolstof- en zuurstofatomen deed ons in verband met de sterk zure reactie, het kookpunt en den stekenden reuk vermoeden, dat waterhoudend mierenzuur aanwezig was. De reactie met mercurioxyde en de eigenschappen en analyse van het loodzout (weinig oplosbaar in koud, goed in kokend water) bevestigden dit vermoeden.

0.2760 gr. Pb-zout gaven 0.2800 PbSO₄; 69.44 % Pb.

0.2857 " " " 0.2900 " ; 69.41 " "

berekend uit loodformiaat 69.59 " "

Acetyl- γ -butyrolacton.

Het gekristalliseerde produkt uit het residu R' werd op een poreus bord geperst en smolt bij 57°.5. Het was goed oplosbaar in alcohol en koude benzol, weinig oplosbaar in water en petroleumaether bij gewone temperatuur. Na kristallisatie uit het laatstgenoemde oplosmiddel en vacuumsublimatie smolt het bij 60°.5. Door een herhaalde zuivering werd dit smeltpunt niet meer verhoogd.

I 0.1917 gr. gaven 0.3960 gr. CO₂ en 0.1085 gr. H₂O; C 56.33 %, H 6.28 %.
 II 0.1846 gr. gaven 0.3785 gr. CO₂ en 0.1065 gr. H₂O; C 55.92 %, H 6.41 %.

Uit I liet zich de formule C_{2.00}H_{2.7}O₁, uit II (dit produkt was nog niet geheel zuiver) C_{1.98}H_{2.7}O₁. Waarschijnlijk was dus de formule C₆H₈O₃. Deze werd door een moleculairgewichtsbepaling door middel van de vriespuntsverlaging in benzol bevestigd.

0.5667 gr. gaven in 19.93 gr. benzol een vriespuntsverlaging I van 1.101°; II van 1.109°. $M = \frac{100 \times 0.5667 \times 50.0}{1.101 \times 19.93} = 128$. Berekend voor C₆H₈O₃ 128.

Ten einde de structuurformule vast te stellen, moesten eerst de zuurstoffunctie's opgehelderd worden.

Met een oplossing van paranitrophenylhydrazine in 50 % azijnzuur ontstond terstond een neerslag, dat door kristallisatie uit alcohol zich onder den microscoop als tot rosetten vereenigde naalden vertoonde met een smeltpunt 227 à 228°. Nu had een van ons reeds vroeger uit de paranitrophenylhydrazonen van de ontledingsprodukten van methylbixineozonide er een in handen gekregen, dat er microscopisch geheel op geleek, een smeltpunt van 223° had er een stikstofgehalte van 15.4 % bezat ¹⁾. Daar het berekende stikstofgehalte van een verbinding C₆H₈O₃ = NNHC₆H₄NO₂ 15.9 % is, achten we bewezen, dat dit inderdaad het paranitrophenylhydrazon van C₆H₈O₃ was er hiermee aangetoond, dat C₆H₈O₃ één carbonyl-groep bevat.

Nog twee bewijzen voor het aanwezig zijn van de carbonyl-groep kunnen we aanhalen, nl. het oxim en het semicarbazon.

0.512 gr. C₆H₈O₃ werden met 0.278 gr. hydroxylaminochloorhydraat en 0.328 gr. natriumacetaat in waterige oplossing 2 uur in een kokend waterbad verhit. Na afkoeling kristalliseerde het oxim in waaier-vormig vereenigde naalden uit. De rest werd door uitaethering van de moederloog verkregen. De opbrengst was bijna quantitatief, het smeltpunt 99°.5; na kristallisatie uit petroleumaether 100°.

¹⁾ De Heer J. DORSMAN te Leiden verrichtte deze bepaling voor ons.

Berekend voor $C_6H_8O_2 \cdot NOH$: N 9.8 %.

0.1400 gr. gaven 11.6 cM³. N₂ van 16° en 768 mM. Gevonden N 9.7 %.

0.128 gr. $C_6H_8O_3$ werden met tweemaal de theoretische hoeveelheid semicarbazidechlorhydrat en natriumacetaat, nl. resp. 0.223 gr. en 0.164 gr., in waterig-alcoholische oplossing bij gewone temperatuur samengebracht. Terstond kwam een kristallijn neerslag, dat den volgende dag afgezogen, gedroogd en zonder verdere zuivering geanalyseerd werd.

Het smeltpunt was 196°. 0.1089 gr. gaven 21.6 cM³. stikstof van 14° en 755 mM. Gevonden N 22.9 %. Berekend voor $C_6H_8O_2 \cdot N \cdot NHCONH_2$ N 22.7 %.

Om de functie's van de andere zuurstofatomen op te helderen, losten we 0.0640 gr. in water op. Wanneer de carboxyl-groep in het molecule aanwezig was, zouden voor neutralisatie 5 cM³. $\frac{1}{10}$ N natriumhydroxyde noodig zijn. (Phenolphthaleïne was indicator). Bij het toevoegen van de eerste druppels trad roodkleuring op, die na een korten tijd weer verdween, om bij toevoeging van meer natronloog weer optetreden en dan weer te verdwijnen, vooral bij dompelen van het kolfje in kokend water. Bij toevoeging van 4.8 cM³. verdween de roodkleuring weer geheel, doch bleef bij toevoeging van 5 cM³. bestaan. Dit gedrag is typisch voor lactonen. Van de mogelijke lactonringen komt eigenlijk alleen de γ -lactonring in aanmerking.

Om uittemaken, of de aanwezige carbonyl-groep een aldehyd- of een keton-groep was, werd 0.1280 gr. $C_6H_8O_3$ met versch gepraecipiteerd en zeer goed uitgewasschen zilveroxyde uit 2 gr. zilvernitraat twee uur in een kokend waterbad verhit. Er was wel in geringe opbrengst een zuur, smeltpunt $\pm 115^\circ$, gevormd, echter geen lactonzuur, dat gevormd kon worden, wanneer een aldehyd-groep aanwezig was.

Bij neutralisatie met $\frac{1}{10}$ N natriumhydroxyde werd de theoretische hoeveelheid voor één carboxyl-groep verbruikt, bij verwarming niet meer. Waarschijnlijk was door de basische werking van het zilveroxyde de lactonring geopend. 0.0240 gr. van het zuur verbruikte 1.6 cM³. $\frac{1}{10}$ N natriumhydroxyde. Berekend voor een zuur $C_6H_{10}O_4$ 1.7 cM³. $\frac{1}{10}$ N natriumhydroxyde.

Nadere mededeelingen over de BECKMANN'sche omzetting van acetyl- γ -butyrolactonoxim zullen we niet doen, voordat we een analyse van de ontstane verbindingen kunnen doen.

Olieachtig produkt, onder No. 3 genoemd.

Dit produkt, op de beschreven wijze geïsoleerd, bevatte als verontreiniging nog acetyl- γ -butyrolacton. Door afkoelen, eerst tot 0° , daarna tot -25° werd dit gedeeltelijk verwijderd. Wegens de geringe hoeveelheden was een verdere scheiding door gefractioneerde destillatie niet uitvoerbaar.

Door toevoeging van semicarbazide werd het olieachtig produkt omgezet in een mengsel van semicarbazonen, waarvan er een als het semicarbazon van acetyl- γ -butyrolacton kon worden geïdentificeerd. Het smeltpunt van een der semicarbazonen was nl. 196° en het stikstofgehalte 22.4% .

0.0669 gr. gaven 12.6 cm^3 stikstof van 12° en 765 mm. Berekend voor acetyl γ -butyrolacton semicarbazon N 22.7% .

Het minst oplosbare semicarbazon had een stikstofgehalte van 28.4% en smolt na kristallisatie uit kokend water bij 249° . Uit ± 0.5 gr. verkregen wij na koking met beenderenkool slechts 0.1 gr. terug, zoodat een volledige analyse uitgesteld moest worden.

0.1174 gr. gaven 28.4 cm^3 stikstof van 12° en 760 mm. waaruit: N 28.4% .

Verbinding $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_5$.

De uit Rⁿ op de beschreven wijze door destillatie in het absolute vacuum verkregen verbinding werd op een poreus bord geperst.

Door kristallisatie uit petroleumaether werd het aanvankelijke smeltpunt van 77° verhoogd tot 85° . De analyse voerde tot een verbinding $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_5$. Spoedig zullen wij hierover bijzonderheden mededeelen.

De opbrengst was zeer gering. Uit 100 gr. methylbixine ontstonden, wanneer aethylacetaat als oplosmiddel werd gebruikt, slechts 0.4 gr., bij gebruik van chloroform nog minder dan 0.1 gr.

Minstens een der aanwezige zuurstofatomen behoort tot een carbonylgroep, daar met een azijnzure oplossing van paranitrophenylhydrazine terstond een kristallijne verbinding af te scheiden was.

Tenslotte brengen we een woord van hartelijken dank aan Prof. Dr. J. J. BLANKSMA te Leiden, die ons zoo welwillend toestond van den ozonisorator gebruik te maken en de destillatie's in het absolute vacuum te verrichten.

Bolsward, Chemisch Laboratorium der Rijkszuivelschool; *Rotterdam*, Laboratorium der Chem. fabriek W. H. van Hasselt, Maart 1916.

HET VOORKOMEN VAN UREASE BIJ HOOGERE PLANTEN

DOOR

M. W. BEIJERINCK.

Onlangs heeft de Heer C. P. Mom in dit blad ¹⁾ bij vergissing gezegd, dat in soja-boonen geen urease voorkomt.

De Heer Mom is echter voor deze vergissing niet verantwoordelijk, maar ik zelf ben dit. Door de onachtzaamheid van mijn laboratorium-personeel waren namelijk aan den Heer Mom verkeerde monsters ter hand gesteld, die ook door mij als soja-boonen beschouwd waren, omdat ik meende, dat zij afkomstig waren van mijn collega Prof. VAN ITERSON, hetgeen niet het geval was.

Later ontving ik van Prof. VAN ITERSON vier monsters soja-boonen uit de collectie van zijn laboratorium; twee daarvan zijn geel, de twee andere zwart. Alle zijn zeer rijk aan urease. Een van de twee zwarte variëteiten, die het etiket draagt „Karbin”, bestaat uit levende boonen, die bij 30° C. reeds na 2×24 uur kiemen. De andere zijn gedeeltelijk dood. Voor de ureasereactie maakt dit geen verschil.

Een ander monster ontving mijn laboratorium van den Heer TEMMINCK GROLL uit Amsterdam; ofschoon dood zijn alle deelen der kiem vol urease. TAKEUCHI heeft dus volkomen gelijk. ²⁾

Daar ik geloof, dat de „irisreactie”, die ik in 1901 ³⁾ beschreven heb om urease in uiterst kleine hoeveelheden materiaal, bijvoorbeeld in zeer kleine bacteriënkoloniën aan te toonen, weinig bekend is, maar door sierlijkheid en eenvoud een ander lot verdient, wensch ik daarop nog eens de aandacht te vestigen.

Aan gistwater, verkregen door 30 à 40 gram gist met 100 cM³. water te koken en te filtreeren, wordt 10 gram gelatine en 2 gram ureum toegevoegd. De gesmolten massa wordt in een glasdoos uitgegoten, waardoor men, na stolling, een vaste gelatineplaat van een paar millimeters dikte verkrijgt.

Brengt men op de oppervlakte van zulk een plaat eenig materiaal, dat urease bevat, bijv. koloniën van ureasebacteriën of mikroskopische doorsneden van soja-boonen of van andere straks te noemen planten, of strooit men er een weinigje stof op, verkregen door droge soja-boonen

1) Een quantitative bepaling van het ureum, Chem. Weekbl. 1916, 72.

2) Chem. Zeitung 35, 408 (1911).

3) Arch. Neerl. (2) 7, 36 (1902); Centralbl. f. Bakteriöl. 2^{te} Abt. 7, 33 (1901).

of zaad van gouden-regen fijn te stampen, dan ziet men reeds na enkele minuten of uren, al naarmate van den ureaserijkdom, een hoogst eigenaardige verandering in de oppervlakte der gelatine rondom het preparaat ontstaan, tengevolge van de vorming van ammoniumcarbonaat uit het ureum. Deze verandering bestaat daarin, dat zich in de oppervlakte koolzure kalk, wellicht gemengd met fosforzure kalk, ophoopt, die daarin echter niet uitkristalliseert maar in amorphen toestand blijft. Bij de uitbreiding van het ammoniumcarbonaat door diffusie ontstaan nu in deze oppervlakkige laag prachtige NEWTON'sche kleurringen. Later vormt zich ook in de diepte een wit neerslag van calciumcarbonaat.

De sojaurease is een exoenzym, dat echter moeielijk in gelatine, gemakkelijker in ager diffundeert. Bakterienurease behoort tot de endoenzymen.

Door op een dergelijke plaat onderdeelen van mikroskopische preparaten te brengen, bijvoorbeeld dwarse doorsneden van vaatbundels uit de zaadlobben, parenchym, epidermis of schorsweefsel, wordt de reactie, met eenig geduld een „mikrochemische”, en kan men zich gemakkelijk omtrent de verspreiding van het enzym in de organen der plant overtuigen. In de ontkiemde soja-boonen zit het zoowel in de zaadlobben als in het kiemworteltje.

Voor den chemicus is het wellicht belangrijk te weten, dat het niet alleen voorkomt in de soja-boonen (*Glycine hispida*), maar eveneens in de schors van de windende stammen en zelfs van de kleinste takjes en knopjes van de „blauwe-regen”, *Glycine sinensis*, verder in alle deelen van onze gewone gouden regen (*Cytisus Laburnum*), in het bijzonder in de zaden, ofschoon daarin niet zoo geconcentreerd als in de soja-boon.

Ook in de schors en de zaden van de gewone *Acacia*, *Robinia pseudo-acacia*, is het enzym rijkelijk voorhanden. Evenzoo in het zaad van de indigoplant, alsmede in de weefsels van verschillende andere kruidachtige Papilionaceen.

In arachiden, erwten en boonen, in vlaszaad, in amandelen en in zeer vele anderen willekeurig daarop onderzochte planten van andere familiën, werd het enzym niet gevonden.

Tot nu toe is het alleen in die soorten van Papilionaceen bekend geworden, die in hun kiem eiwit en olie en geen zetmeel bevatten.

Delft, Laboratorium voor Mikrobiologie der Technische Hoogeschool,
31 Maart 1916.

Boekaankondigingen.

Untersuchung des Wassers an Ort und Stelle, von Dr. HARTWIG KLUT.
Mitglied der Kgl. Landesanstalt für Wasserhygiene zu Berlin—
Dahlem. Dritte umgearbeitete Auflage mit 33 Textfiguren. Berlin,
JULIUS SPRINGER, 1916. Mrk. 4.60.

De eerste uitgave van dit werkje verscheen in 1908, de tweede in 1911, terwijl er nu reeds eene derde noodig was. Het blijkt hieruit wel, dat dit boekje naast de vele andere werken, die het drinkwateronderzoek behandelen, door velen geraadpleegd wordt.

Laten wij met een paar opmerkingen beginnen.

Allereerst treft het ons, dat de zeer uitvoerige literatuuropgaven bijna uitsluitend namen van Duitschers vermelden; van Nederlandsche namen vindt men alleen HOLLEMAN, ELKMAN en SCHERINGA, en deze nog slechts naar Duitsche bronnen aangehaald, terwijl de eerder verschenen Nederlandsche publicaties niet worden vermeld.

Voor NESSLER's reagens wordt een voorschrift van FRERICH'S en MANNHEIM van 1914 gegeven, terwijl in de uitgaven der werkjes van FRANKLAND, WANKLYN, LEFFMANN e. a., van 1890 en vroeger, reeds uitstekende recepten gegeven zijn.

De chloorbepaling ontbreekt en bij het onderzoek der reactie missen wij zoowel de titratie tegenover methyloorange als den wenk van LUTHER om den omslag door toevoeging eener blauwe kleurstof duidelijker te maken.

Bij de zuurstofbepaling vinden wij wel de Adurolmethode van WINKLER, maar niet het Tenaxapparaat van MÜLLER vermeld. Bij het bacteriologisch onderzoek hadden naast de telling en de proef van ELKMAN ook die volgens MAC CONKEY, SCHARDINGER en het onderzoek op streptococcen wel opgenomen mogen zijn.

Deze gebreken zijn echter gering te achten bij het vele goede, dat het boekje brengt. De groote waarde van het plaatselijk onderzoek naar aanleg der put en mogelijkheid van verontreiniging wordt vooropgesteld. Daarna volgt een uitvoerig kapittel over de methoden der monsterneming.

Het physisch en chemisch onderzoek ter plaatse wordt uitvoerig behandeld, en overal aangegeven, waarom de opgegeven reacties gekozen zijn en hoe groot hare gevoeligheid is.

Het biologisch onderzoek heeft hierbij eene ruime plaats gekregen.

Zeer belangrijk is dan het hoofdstuk over de normale samenstelling, waarbij o. m. wordt opgegeven, welke eischen men aan water voor ketelvoeding en vischvijvers moet stellen en welke grondslagen men moet aannemen bij de beoordeeling van oppervlaktewater.

Eveneens zal men het hoofdstuk over de wateren, die metalen en metselwerk aantasten, zeer dikwijls met vrucht kunnen raadplegen.

Een uitvoerige literatuuropgave en een nauwkeurig register besluiten het werk, dat men aan elken Nederlandschen scheikundige met vertrouwen kan aanbevelen.

G. R.

Elektrotechniek. Leerboek voor den machinist-elektricien door A. VOSMAER, elektrisch-werktuigkundig en scheikundig ingenieur. Derde veel vermeerderde druk. Leiden, A. W. SIJTHOFF's Uitgevers-Maatschappij, 1916, 323 blz., 278 fig.; prijs f 3.20, geb. f 3.60.

Nu tal van inrichtingen van hooger en middelbaar onderwijs in het bezit zijn van een elektrische installatie, is de kennis van zoo'n inrichting voor den docent vrijwel noodzakelijk geworden. Het boek van VOSMAER zal hem bij het zich op de hoogte stellen een geschikte handleiding blijken te zijn. Na een inleiding over magnetisme en electriciteit worden de volgende onderwerpen behandeld: dynamo-elektrische machines, wisselstroom-dynamo's en alternatoren, motoren, convertoren, transformatoren, akkumulatoren.

W. P. J.

• •

Die Theorie der alkalimetrischen und azidimetrischen Titrierungen von Dr. NIELS BJERRUM, Kopenhagen. Mit 11 Textabbildungen. Sonderausgabe aus der Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge herausgegeben von Prof. Dr. W. HERZ, Breslau. Band XXI. Verlag von FERDINAND ENKE, Stuttgart, 1914, 128 pp.

In dit korte bestek geeft schr. een uitvoerig overzicht van de groote hoeveelheid literatuur, welke er op het gebied van indicatoren bestaat. Bovendien geeft hij veel eigen opmerkingen en ideëen.

Het boek is in drie deelen verdeeld. In het eerste deel behandelt hij de elementaire begrippen van de neutralisatie-analyse, zooals de sterkte van zuren en basen, het uitdrukken van de reactie eener vloeistof met behulp van de waterstofexponent, berekening van de hydrolyse, enz.

In het tweede deel behandelt hij de leer der indicatoren. Hierbij gaat hij uit van OSTWALD's opvatting, en neemt dus aan, dat het kleurverschil van een indicator in zure en alkalische oplossing berust op verschil in ionisatie. Evenwel komt hij niet in tegenspraak met andere theorieën, daar hij zich bij de behandeling van het vraagstuk niet bezig houdt met de inwendige oorzaak van de kleurverandering, doch hieraan nog een afzonderlijk hoofdstukje wijdt. Bovendien wordt verwezen naar de uitvoerige monographie over indicatoren van THIEL¹⁾.

Uitgaande van OSTWALD's opvatting, verdeelt hij het vraagstuk weer in drieën en behandelt achtereenvolgens het verband tusschen waterstofionenconcentratie en toestand der indicatoren in hun oplossingen, verband tusschen de kleur en de waterstofionenconcentratie en ten slotte het verband tusschen de kleur en de chemische constitutie. Als toegift bij deze rubiek volgt dan nog een korte bespreking van de fysisch-chemische titreermethoden.

In het derde deel worden de titreerfouten behandeld. De eenige uitvoerige publicatie op dit gebied, afkomstig van NOYES (1910), is door schr. geheel omgewerkt en uitgebreid tot een overzichtelijk geheel.

1) THIEL, Der Stand der Indikatorenfrage, zie Chem. Weekbl. 8, 447 (1911).

Enkele beschreven titraties van zwakke zuren met sterke basen en omgekeerd toonen het practische nut aan van de toepassing der beschreven theorie.

Het met zorg bewerkte boek is zeer aanbevelingswaardig voor dengeen, die in de indicatorenleer thuis wil raken.

De uitvoerige literatuuropgave maakt het naslaan van de oorspronkelijke publicaties gemakkelijk.

Het lezen van het boek wordt vergemakkelijkt door verschillende graphische voorstellingen.

I. M. K.

Personalia, vacatures, industriële mededeelingen, enz.

Een portret van Professor LORENTZ. Aan een mededeeling uit Leiden aan de N. R. Ct. ontleenen wij het volgende:

„Onze stadgenoot, de schilder KAMERLINGH ONNES, van wiens werk men zoo zelden iets ziet, heeft een portret gemaakt van Professor LORENTZ. Vereerders van den geleerde hebben ONNES daartoe genoodigd en zij vonden den schilder bereid. Ja, méér dan bereid: het bleek sinds lange jaren een wensch van dezen schilder de beeltenis van den man, die ook hem lief is, eenmaal te mogen maken. Voorwaarden tot het slagen waren dus aanwezig en de uitkomst bewijst dat kunde en genegenheid hebben saam-gewerkt tot het weislagen van dit werk.

„Professor LORENTZ is geschilderd, als staand voor zijn hoorders op het college. Daar is de schilder zijn model gaan zien. Hem heeft de eenvoud getroffen, de schier deemoedige eenvoud van den geleerde; sluik en stil het lichaam, de borst, waar toch de hoogste orden, welke de staten der wereld te vergeven hebben, prijken konden. De schilder merkte op, hoe in een onbewust en argeloos gebaar de handen naar elkaar tasten, wanneer Prof. LORENTZ doceert, en hij deed dit karakteristieke detail slechts aangeduid leven in zijn doek. Want in een schaduw van donkere kleuren bleef de hand op het doek. Met geestelijk inzicht heeft ONNES gewerkt en zoo voelde hij, dat de geschilderde hand niet aandacht moest afleiden, omdat ieder, die met Professor LORENTZ in aaraking komt, onder den indruk geraakt, niet anders ziet dan: het gelaat. En in dit gelaat, de oogen.

„Zoo wordt het ons ook te moede bij dit doek. Wij staan tegenover een blik uit menschenoogen, waarin een idealiseerend verlangen als een heimwee onweersprekelijk leeft. Hier is een der grootste physici der wereld, doch niet hieraan in eerste plaats denkt men; immers de leek ondergaat vóór dit doek de gemeenschap van goedheid, evenzeer als van uitnemende geestelijkheid.

Een reproductie van dit portret zal binnenkort in het Chem. Weekbl. worden opgenomen.

Prof. LORENTZ zal op Zaterdagen 6, 13 en 20 Mei telkens des namiddags te kwart. over drie in Teyler's Stichting te Haarlem lezingen houden voor leeraren in natuur- en scheikunde (en verwante vakken). Onderwerp zal zijn: Röntgenstralen en structuur van kristallen. Toegangsbewijzen kunnen worden verkregen door schriftelijke aanvraag vóór 25 April bij Jhr. Dr. G. J. ELIAS, conservator van het Laboratorium van Teyler's Stichting te Haarlem.

Bij Kon. besl. van 3 April is, met ingang van gemelden datum, benoemd tot ingenieur bij den Octrooiraad de Heer J. L. M. VAN DER HORN VAN DEN BOS, scheik. ing., thans tijdelijk ingenieur bij dien raad.

Aan de Middelbare Technische School te Dordrecht, wordt zoo spoedig mogelijk gevraagd een leeraar in de scheikunde, om 18 uur les te geven

per week, tegen een salaris van f 100.— per jaar per wekelijksch lesuur. De betrekking draagt voorloopig een tijdelijk karakter, doch op den duur is vaste aanstelling niet buitengesloten. Sollicitanten worden verzocht hun sollicitatiebrieven met volledige inlichtingen vóór 17 April a. s. in te dienen bij Mr. A. F. TELDER, Secretaris der Vereeniging voor Middelbaar Technisch Onderwijs te Dordrecht.

De directeur der M. T. S., Oranjestraat 12 te Dordrecht, verschaft gaarne mondeling en schriftelijk inlichtingen.

De Klattensche Cultuurmaatschappij vraagt een scheikundig ingenieur ter uitzending als assistent voor haar proefstation te Klaten (Java) met vooruitzicht om bij gebleken geschiktheid tot fabricagechef te worden benoemd. Reflectanten worden uitgenoodigd zich schriftelijk te wenden tot de directie der maatschappij, Javastraat 51, 's Gravenhage.

Bij de duinwaterleiding te 's Gravenhage is te vervullen de betrekking van directeur op een aanvangswedde van f 5500.—. Sollicitanten worden uitgenoodigd zich vóór 23 April e. k. te wenden tot Burgemeester en Wethouders van 's Gravenhage per gezegeld adres, onder overlegging van diploma's en bescheiden.

Hij, die voor benoëming in aanmerking komt, zal zich aan een geneeskundig onderzoek hebben te onderwerpen.

Leidsche Chemische Kring. Vergadering op Dinsdag 18 April 1916 des avonds om 8 uur in het organisch-chemisch laboratorium Vreewijk. Spreker: W. C. DE GRAAFF. Onderwerp; De ontleding van suikers door paratyphusbacteriën.

Rotterdamsche Chemische Kring. Vergadering op Maandag 17 April 1916, des avonds te 8 $\frac{1}{4}$ uur, in het gebouw der H. B. S. aan den 's Gravendijkwal. Spreker: Dr. A. LAM. Onderwerp: De zuurgraad.

De Heer JOH. A. EZENDAM, chef der afdeling Microscopie van het Rijksproefstation voor zaadcontrole te Wageningen, heeft 30 Maart j.l. voor het Technologisch Gezelschap te Delft een voordracht gehouden over het microscopisch onderzoek der bijproducten van de olie- en meelfabrieken.

Na gewezen te hebben op het belang, dat de Nederlandsche landbouw bij een groot deel dezer producten en het microscopisch zuiverheidsonderzoek daarvan heeft, gaf spreker een overzicht van het microscopisch onderzoek van de voornaamste dezer producten.

Bij het onderzoek van het in Holland zoo hoog geschatte bijproduct, de lijnkoek, heeft de onderzoeker zich in hoofdzaak de volgende vragen te stellen:

1. Was het zaad, waaruit de lijnkoek werd geslagen, van voldoende zuiverheid? 2. Bevat het monster vreemde bestanddeelen, en zoo ja, van welken aard zijn deze?

Het antwoord op de 1e vraag geeft de methode, zooals die in de Methoden van Onderzoek van de Rijkslandbouwproefstations is opgenomen. Spreker gaf een korte beschrijving dezer methode en lichtte de uitvoering hiervan toe met projecties van microphotogrammen van lijnzaad en de voornaamste daarin voorkomende onkruidzaden. Hoe het onderzoek voor vreemde bestanddeelen wordt verricht, gaf spreker later bij de desbetreffende producten aan.

Het onderzoek naar de zuiverheid van koolzaadkoek en raapkoek in percenten uitgedrukt wordt, behoudens kleine wijzigingen, op dezelfde manier verricht als bij lijnkoek.

De onderscheiding van koolzaadkoek en raapkoek in den zin van den „Codex Voedermiddelen” is niet gemakkelijk; daarvoor is een grondige kennis van den anatomischen bouw der verschillende Brassica-species noodig. De noodeloze groenkleuring van dit product is met behulp van het microscoop gemakkelijk aan te toonen.

Bij de bespreking der grondnotenboek werd medegedeeld, op welke wijze het gehalte aan waardelooze doppen wordt vastgesteld. Bij katoenzaadmeel gaf spr. aan, hoe met behulp van de methode van C. J. KOLE het gehalte aan zaadschillen wordt bepaald.

Het onderzoek van sojakoe, sesamkoe en cocoskoe is in den regel zeer eenvoudig. Door onachtzaamheid van den fabrikant komen in de laatste twee producten een enkele maal geringe hoeveelheden resten van Ricinus-zaden voor. Een partij cocoskoe, waarin ricinusafval voorkwam heeft in het begin van Maart weer slachtoffers onder het vee gemaakt. Spreker maakte duidelijk, hoe die kleine hoeveelheden van dit uiterst giftige zaad met behulp van het microscoop worden aangetoond.

Van de bijproducten der meelfabrieken gaf spr., met het oog op den beperkten tijd, een kort overzicht. Bij rijstvoedermeel en gerstemeel werd de dopbepaling toegelicht, terwijl bij de producten afkomstig van tarwe en maïs op de verwarring in de benaming der verschillende bijproducten werd gewezen.

Door talrijke projecties van microphotogrammen werd het gesprokene toegelicht.

Ten slotte werd een lantaarnplaatje van het dezen zomer te openen station voor veevoederonderzoek geprojecteerd. In dit nieuwe gebouw zal het geheele onderzoek van voedermiddelen, zoowel het chemisch als het microscopisch gedeelte, worden gecentraliseerd. Het microscopisch onderzoek geschiedt reeds gedurende een 10-tal jaren aan eene zelfstandige afdeling van het Rijksproefstation voor zaadcontrole te Wageningen.

Deze centralisatie kwam toen reeds tot stand, dank zij het krachtig initiatief van den Heer BRUYNING, directeur van genoemd station, die de ontwikkeling van het microscopisch onderzoek steeds heeft bevorderd.

Vraag en aanbod (Gratis).

[Bij alle aanvragen en aanbiedingen — zoowel aan het Bureau voor Handelsinlichtingen als aan den Redacteur — behoort een postzegel voor antwoord of doorzending te worden ingesloten.]

Te koop gevraagd 1):

acetyleetetrachloride †
 aniline †
 antichloor †
 azijnzure kalk (grauwe kalk) †
 azijnzuuranhydride †
 arachide-olie (Ned. fabr.) †
 barium-aluminaat †
 bitume-was †
 bijtende soda †
 blauwhoutextract †
 boorzuur †
 borax (chem. zuiver) †
 Borneoline †
 caseïne †
 celluloid †
 ceresine †
 chem. prod. voor de vernis- en
 lakindustrie
 chinine-sulfaat †
 chloor (vloeib. in cylinders) †
 chloorkalk †
 chloorzwavel †
 citroenzuur †
 curcumawortel †
 folia belladonnae †

folia digitalis †
 folia stramonii †
 graphiet (Ceylon- en Madagascar-) †
 houtolie †
 indigo (Bengalen) †
 kaliumchloraat †
 kaneelzuur †
 kolanoten †
 kwik †
 mirbanolie †
 natrium †
 nikkel †
 palmpittenolie †
 phosphorzuuranhydride †
 platina zie adv.
 quebracho-extract †
 Solvay-soda †
 Sumatrine †
 vanadium †
 vischlijm †
 wolfram †
 wijnsteenzuur †
 zwavelkoolstof †
 zwavelzuur, arseenvrij ($\pm 66^{\circ}$ B $\acute{e}$) †

1) Bij aanbieding moet worden vermeld, of de stof al of niet van Nederlandschen oorsprong is.

Te koop aangeboden:

alkohol (absolute, 99.5%) †
 amylalcohol (Ned. fabr.) †
 arsenik (fijn gemalen) †
 beenderolie †
 bismuthpraeparaten †
 broompraeparaten †
 carborundum †
 chemicaliën voor chemische, me-
 dische en technische doeleinden,
 zie adv.
 chloorkalk-vervangingsmiddel †
 eigeel †
 geel bloedloogzout †
 glaspoeder †
 grondnoten †
 harsgom †
 hars (Amerik.) †
 kaliumpermanganaat †
 kiezelfluormagnesium †
 koolteer (ongezuiverd) †
 kopervitriool †
 lijnolie †

lithographische verven (Ned. fabr.) †
 magnesiumchloride (gekr.) †
 magnesiumchlorideloo (32-35°) †
 methylsulfonyl †
 moffellakken (Ned. fabr.) †
 naphthol (β) †
 natriumsulfaat (waterdri) †
 paraffinewas †
 paraffinum liquidum †
 phenol (gekr.) †
 platina, zie adv.
 salicylpraeparaten †
 sulfonyl †
 salpeterzuur, zie adv.
 schellak †
 teerolie †
 terpentijn (Amerik.) †
 wolvet †
 zinksulfaat †
 zoutzuur, zie adv.
 zwavelnatrium †
 zwavelzuur, zie adv.

De met † gemerkte stoffen aan te bieden aan of aan te vragen bij het Bureau voor Handelsinlichtingen, Oudebrugsteeg 16, Amsterdam (Dir. O. KAMERLINGH ONNES).

 Zie verder het register der producten onzer chemische fabrieken in Chem. Jaarb. 1915-16 en ook de advertenties in deze aflevering en de vorige.

Correspondentie.

A. te R. Vraag een prijscurant aan Messrs. A. GALLINKAMP & Co., Ltd., Manufacturers of scientific apparatus, 19 & 21 Sun Street, Finsbury Square, London, E. C. Deze leveren alle mogelijke hulpmiddelen voor chemische laboratoria.

D. te W. Van GMELIN-KRAUT-FRIEDHEIM-PETERS' Handbuch der anorganischen Chemie zijn thans de volgende deelen klaar: I. a. zuurstof, ozon, waterstof, edele gassen, stikstof, zwavel, seleen (35 M.). I. b. fluor, chloor, broom, jodium (18 M.). I. c. phosphor, borium, koolstof (35 M.). II. a. kalium, rubidium, caesium, lithium, natrium (20 M.). II. b. barium, strontium, calcium, magnesium, beryllium, aluminium (28 M.). II. a. titaan, silicium, chroom, wolfram, molybdeen, uraan (62.40 M.). III. b. radioactieve elementen, vanadium, mangaan, arseen, antimoon, telluur, bismuth (44 M.). IV. a. zink, cadmium, indium, gallium, germanium, tin, thallium (42 M.). V. a. nikkel, cobalt, koper (63 M.). V. b. zilver, goud, kwik (69 M.). Uitgever is CARL WINTER te Heidelberg.

Sprekers op de a.s. algemeene vergadering, die nog niet een afschrift of een résumé van hun mededeeling aan den redacteur hebben gezonden, wordt vriendelijk verzocht dit zoo spoedig mogelijk te doen.