

# CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING EN VAN DE VEREENIGING VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE INDUSTRIE

*Hoofdredacteur:* Dr. W. P. JORISSEN, Leiden, 11 Hooge Rijndijk, Telefoon 1449

*Redactie-Commissie:* Dr. A. van Rossem, scheik. ing., J. Rutten, scheik. ing., Dr. G. L. Voerman, D. van der Want, scheik. ing.

D. B. CENTEN's Uitgevers-Maatschappij, Amsterdam, O.Z. Voorburgwal 115, Telefoon 48695

INHOUD: Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Gevraagde en aangeboden betrekkingen. — J. S. Petrus Blumberger, scheik. ing., Theorieën over de koolzuurassimilatie. — Boekaankondigingen. — Correspondentie, enz.

58.11.32

## THEORIEËN OVER DE KOOLZUURASSIMILATIE

door

J. S. PETRUS BLUMBERGER.

### MEDEDEELINGEN VAN HET ALGEMEEN BESTUUR DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

Kort voor het verschijnen van dit nummer bereikt ons de treurige mededeeling, dat te Leiden op 19 Augustus is overleden

Dr. P. J. MONTAGNE,

van 1 Januari 1917 tot 31 December 1921 secretaris der Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Voor het vele verdienstelijke werk, door den overledene voor de Vereeniging verricht, moeten wij voorloopig verwijzen naar het artikel van Prof. Kruyt in het Chemisch Weekblad van 13 December 1924.

*Aangenomen als buitengewoon lid:*

C. Groeneveld, chem. cand., 's-Gravenhage, van Lennepweg 11.

*Adresveranderingen:*

P. Bouman, chem. cand., Heelsum, De Hut.

Prof. Dr. C. van Eyk, Wassenaar (Z. H.), Park Nieuw Wassenaar, Zijdeweg 6.

Mevr. H. W. Knape—de Groot, scheik. ing., Wassenaar, Klingellaan.

Dr. C. I. Kruisheer, Alkmaar, Westerweg 92.

H. A. D. Toen, scheik. ing., s.f. Sroenie, Halte Gedangan (bij Soerabaia) S. S. O. L.

P. C. v. d. Willigen, Utrecht, van Brakelstraat 25bis.

\* \* \*

### Gevraagde en aangeboden betrekkingen.

Gevraagde betrekkingen:

28. *Chemicus*, diploma Delft 1914, zoekt betrekking. Practijk: Octrooien, Gasfabricage, Voedingsmiddelenkeuring, Poetsmiddelen. Ook genegen naar het buitenland te gaan, mits geen tropen.

29. *Chemicus*, chem. docts. 23 jaar, zoekt betrekking.

30. *Chemicus*, scheikundig ingenieur, diploma 1918, enkele jaren assistent, praktijk 4 jaren leider bedrijfslaboratorium in chem. grootindustrie, zoekt werkkring.

31. *Export- en Importvakman*, doctor in de chemie, 30er, vele jaren praktijk in de buit. chem. ind. en export- en importhandel; comm. goed onderlegd; mod. talen spr. en schr., zelfst. werken gewend, zoekt liefst leidende positie in handel of industrie. Evtl. ook buitenland. Hoog salaris geen eerste vereischte, Prima ref.

Dr. A. D. DONK, *secretaris-penningmeester*,

Verspronckweg 100, Haarlem,

telef. 12928.

#### 1. Inleiding.

Na Liebig's opvattingen dat organische zuren de tusschenproducten waren bij deze allergewichtigste levensreactie, bracht de Baeyer'sche hypothese (1870) een nieuw idee, dat zich tot heden heeft gehandhaafd.

Deze formaldehyd-hypothese, schematisch aan te geven door:  $\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  heeft velen aangespoord een onderzoek in te stellen naar de aanwezigheid van dit giftige tusschenproduct in assimilerende plantendeelen. In 't algemeen gesproken is dit zelden gelukt en bovendien kan 't met zekerheid aantoonen van sporen  $\text{CH}_2\text{O}$  nooit een bewijs zijn van de juistheid der formaldehyd-hypothese.

Fincke, Löb en Rouge hebben zich na hun negatieve resultaten afgewend van de Baeyer'sche hypothese en vermoedden, dat het glycolaldehyd (door hen met zekerheid aangetoond) de gezochte „missing link” was.

Wel vond de formaldehyd-hypothese in haar hoofdpunten steun bij Jacoby, Sabalitschka en Nicolaas, die positieve resultaten verkregen bij hun onderzoek naar den invloed van  $\text{CH}_2\text{O}$  op den plantengroei.

Sernagiotto, Kögel, Woker, vonden een oplossing in de veronderstelling, dat het formaldehyd in een isomere, onverzadigde vorm voorkwam, nl. de vrije oxymethyleengroep  $\text{CH}(\text{OH})=$ . Deze tweewaardige groep kan zich op verschillende wijze tot de diverse koolhydraten condenseeren.

Wislicenus en later Thunberg zagen in het waterstofperoxyde een gewichtig agens bij de  $\text{CO}_2$ -reductie, terwijl Stoklasa daarentegen aan de elementen kalium en selenium en aan de radioactiviteit een belangrijke rol toekent.

In den laatsten tijd hebben de publicaties van Baly en Heilbron de aandacht getrokken, die mededeelden, dat het hun gelukt was door juiste belichtingswijze het assimilatieproces kunstmatig te doen verlopen buiten het levend plasma.

Tenslotte zijn Warburg's onderzoekingen met zijn ademhalingsmodel niet minder belangwekkend. Deze dacht zich ijzerdeeltjes als mozaïek in de chlorophyll-lichamen aanwezig, welke ijzerdeeltjes bij de  $\text{CO}_2$ -reductie een oppervlakte-katalytische rol spelen.

Bovenstaande onderzoekingen en theorieën zullen in het volgende groepsgevijs behandeld worden,

terwijl bij de indeeling in groepen analogie in gedachtegang van meer belang zal zijn dan chronologische volgorde.

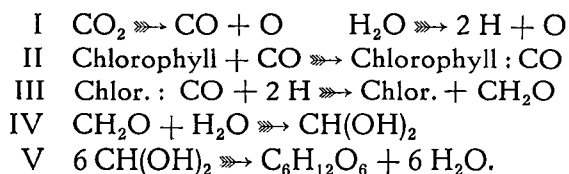
2. Liebig's hypothese (1843) dat oxaalzuur en andere eenvoudige organische zuren de tusschentrap waren op den weg van  $\text{CO}_2$  tot koolhydraten, is ook na v. Baeyer telkens weer opgevat. Erlenmeyer<sup>1)</sup> nam intermediaire vorming van  $\text{HCOOH}$  aan. Bach<sup>2)</sup> laat naast formaldehyd ook oxaalzuur ontstaan. Baur<sup>3)</sup> neemt oxaalzuur als tusschentrap van  $\text{CO}_2$  tot  $\text{CH}_2\text{O}$ . Geen van deze theorieën bleek op den duur bruikbaar te zijn.

Willstätter heeft door metingen van de verhouding volume geabsorb.  $\text{CO}_2$  onder abnormale omstandigheden, getracht deze theorieën te weerleggen. Of hij daarin geslaagd is, is twijfelachtig, hetgeen later uitvoeriger zal worden besproken.

Eerst in 1870 publiceerde Baeyer een tegengestelde meening.

### 3. v. Baeyer's hypothese.

Naar aanleiding van v. Buttlerow's formaldehydcondensatie wierp hij de mogelijkheid op, dat de weg van koolzuur tot suikers liep over het formaldehyd, een reactie waarvan het eerste gedeelte onder inwerking van het zonlicht verliep en daarmee was een idee geschonken, dat, hoeveel concessies het in zijn oorspronkelijke vorm ook doen moest, zich tot op onzen tijd kon handhaven. v. Baeyer dacht zich de reactie als volgt:<sup>4)</sup>



De eerste phase van het proces ondervond veel tegenkanting en is dan ook waarschijnlijk een misgreep geweest. Men heeft nooit succes gehad met een plantenvoeding met koolmonoxyde. (Krascheninikoff<sup>5)</sup>). Vrije zuurstof is bovendien volgens de onderzoekingen van Pfeffer en van Jörgensen en Kidd<sup>6)</sup> niet in de chloroplasten aan te nemen, wegens de gevoeligheid van chlorophyll voor de oxydatieve werking hiervan in het licht.

Ook de overige phasen van de reactie openden de mogelijkheid voor experimenteele toetsing en het ontbrak niet aan pogingen om, hetzij formaldehyd in assimileerende plantendeelen aan te toonen, hetzij planten met  $\text{CH}_2\text{O}$  te voeden, in gasvormigen zoowel als in opgelosten toestand; of tenslotte in het laboratorium langs chemischen of physischen weg de reductie van het  $\text{CO}_2$  te bewerkstelligen.

Het aantoonen van  $\text{CH}_2\text{O}$  kan langs velerlei wegen geschieden: het nadeel van de meesten is wel, dat ze niet karakteristiek zijn voor formaldehyd, en waar in de planten verschillende reduceerende stoffen voorkomen mag men eerst naar meerdere positieve reacties op de aanwezigheid van formaldehyd.

<sup>1)</sup> Erlenmeyer, Ber. 10, 634 (1877).

<sup>2)</sup> Bach, Compt. rend. 116, 1145 (1893).

<sup>3)</sup> Baur, Z. physik. Chem. 63, 683 (1908).

<sup>4)</sup> v. Baeyer, Ber. 3, 63 (1870).

<sup>5)</sup> B. Krascheninikoff, Rev. gen. botan. 21, 177 (1909).

<sup>6)</sup> Jörgensen en Kidd, Proc. Roy. Soc. London B 89, 342 (1917).

besluiten. Vooral het hexyleenaldehyd schijnt veel verwarring gesticht te hebben.<sup>7)</sup>

Bovendien bleek dat uit organische stoffen onder velerlei omstandigheden  $\text{CH}_2\text{O}$  ontstaan kan<sup>8)</sup> en is dus zelfs het positief resultaat eener nauwgezette analyse geen waarborg.

Onderzoekingen zijn verricht door Rouge<sup>9)</sup> en Mazé<sup>10)</sup>. De laatste destilleerde bladeren en plantendeelen, hij vond geen  $\text{CH}_2\text{O}$  doch wel glycolaldehyd en acetylmethylcarbinol. Wel schijnen sporen van  $\text{CH}_2\text{O}$  met zekerheid aangetoond te zijn door Angelico en Catalano<sup>11)</sup>. Langs anderen weg werd gepoogd dit vraagstuk te benaderen. Men beproefde planten het formaldehyd als voedsel toe te dienen. Het mislukte Treboux<sup>12)</sup>, het gelukte o.a. aan Grafe<sup>13)</sup>, welke ontdekte dat de belichting hierbij een voorname factor was; in het donker werkte het aldehyd als gif.

Jacoby<sup>14)</sup> nam waar, dat planten in het donker door gasvormig  $\text{CH}_2\text{O}$  toenamen in drogestofgehalte. Men merkte hierbij op, dat aanwezige zuurstof het formaldehyd geoxydeerd kon hebben tot  $\text{CO}_2$  en  $\text{H}_2\text{O}$  en dat de daarbij vrij komende energie voor de assimilatie van het  $\text{CO}_2$  dienstig was geweest. De proeven werden dus herhaald bij een zeer sterk verminderde  $\text{O}_2$ -concentratie, doch gaven dezelfde uitkomst. Dit was dus een steun voor de Baeyersche assimilatiehypothese, ofschoon men bedenken moet, dat bepalingen van het drogestofgehalte geen exacte waarde hebben, aangezien het formaldehyd door veel organische stoffen vastgelegd kan worden.

Daarentegen vond Sabalitschka<sup>15)</sup>, dat bij toegifte van  $\text{CH}_2\text{O}$  in het donker assimileerende plantendeelen toenamen in suiker- en zetmeelgehalte. Nog steeds is dit geen bewijs, dat in normalen toestand  $\text{CH}_2\text{O}$  de tusschentrap is, het kon eveneens van de plant een aanpassing zijn aan veranderde omstandigheden.

Eenigen tijd later vond Nicolaas<sup>17)</sup> dat boonen, welke gevoed worden met een geringe dosis  $\text{CH}_2\text{O}$  beter groeiden dan exemplaren, die geen aldehyd kregen. Merkwaardigerwijze konden de hoeveelheden aldehyd in het zonlicht grooter zijn dan onder lichtafsluiting, voordat de toxische werking zich openbaarde, een aanwijzing, dat de verwerking van het  $\text{CH}_2\text{O}$  begunstigd werd door het licht. Grafe had overigens hetzelfde gevonden.

Een jaar later steunde hij zijn eerste waarneming met de vondst, dat hexamethyleentetramin, welke stof dissocieerbaar is in  $\text{CH}_2\text{O}$  en  $\text{NH}_3$ , inderdaad door aan het licht blootgestelde plantendeelen, mits zij chlorophyll bevatten, opgenomen kon worden.

Bose<sup>18)</sup> onderzocht den invloed, welke sporen  $\text{HNO}_3$ , thyroïd en  $\text{CH}_2\text{O}$  op de assimilatie uitoefenen en vond daarbij een stimulerende werking van alle drie stoffen. Bij  $\text{HNO}_3$  en  $\text{CH}_2\text{O}$  verminderde de gunstige

<sup>7)</sup> Reinke en Curtius, Ber. botan. Ges. 15, 201 (1897).

<sup>8)</sup> Spoehr, Biochem. Z. 57, 95 (1913).

<sup>9)</sup> Rouge, Schweiz. Apoth. Ztg. 59, 157 (1921).

<sup>10)</sup> Mazé, Compt. rend. 171, 1391 (1921).

<sup>11)</sup> Angelico en Catalano, Gazz. chim. ital. 43, I, 38 (1913).

<sup>12)</sup> Treboux, Flora 92, 73 (1903).

<sup>13)</sup> Grafe, Zentr. Physiol. 26, 113.

<sup>14)</sup> Jacoby, Biochem. Z. 101, 1; 128, 119 (1922).

<sup>15)</sup> Sabalitschka, Z. angew. Chem. 35, 684 (1922).

<sup>17)</sup> Nicolaas en Nicolaas, Compt. rend. 175, 1437 (1923).

<sup>18)</sup> Bose, Nature 112, 95 (1923).

invloed bij hogere concentraties snel, om tenslotte nadeelig te werken.

Uit deze laatste proeven blijkt wel, dat men voorzichtig moet zijn met conclusies uit het werk van Sabalitschka en Nicolaas. Zeer merkwaardig is wel de invloed van het licht en het chlorophyll-gehalte. Men zou kunnen besluiten, dat de gunstige invloed in het donker berustte op een prikkel, daarentegen kan in het licht een gedeelte van het aangeboden formaldehyd gecondenseerd worden. In hoeverre dit meer een aanpassing is dan wel een versterking van het normale proces is een open vraag. Gaan we thans terug tot v. Baeyer's theorie.

Ten aanzien van het methyleenglycol als tusschen-trap, deze veronderstelling schijnt overbodig te zijn.

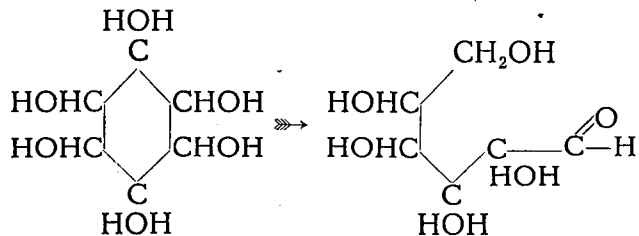
Het mechanisme van de condensatie, nadat het formaldehyd ontstaan is, is ook minder gelukkig, het is immers niet duidelijk waarom deze juist leidt tot zesatomige ketens.

Na 1873 werden nog verscheidene theoriën gelanceerd, welke geen van allen bestendig bleken en ten deele een terugstap waren naar de Liebigsche opvattingen. De laatste zijn reeds eerder genoemd (Erlenmeyer, Bach, Baur).

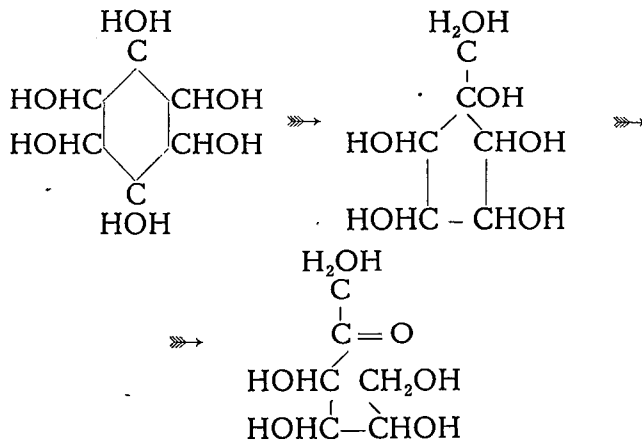
Een groot bezwaar der Liebigsche opvatting als zoude onder invloed van zonlicht en chlorophyll uit CO<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>O organische zuren ontstaan, is wel deze, dat juist deze eenvoudige zuren als oxydatieproducten van koolhydraten beschouwd moeten worden, aangezien de aanwezige hoeveelheden bij dag afnemen, bij nacht toenemen.

Verder publiceerden: Sachsse<sup>19)</sup>, welke chlorophyll als 1e product dacht; Pringsheim<sup>20)</sup> vermoedde zulks in het Chlorophyllan; Crato<sup>21)</sup> dacht zich benzol-derivaten als tusschenproduct; Maquenne<sup>22)</sup> veronderstelde, dat het CO<sub>2</sub> aanvankelijk tot CH<sub>4</sub> gereduceerd werd. Een aantal onderzoekers ontwierpen hypothesen, waarbij een isomeer van het formaldehyd ontstond, het 2-waardig radicaal oxymethyleen, waarmee het mechanisme der condensatie veel duidelijker wordt. Het zijn Sernagiotto, Raikow, Gertrud Woker en Kögel. Deze ideeën zullen hier wat uitvoeriger besproken worden.

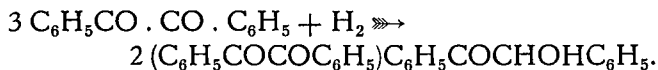
4. Sernagiotto's gedachte<sup>23)</sup> was deze. Wanneer men de vrije oxymethyleengroep >CHOH als eerste reactieproduct der assimilatie denkt, dan is het begrijpelijk, dat deze onverzadigde groep zich spontaan polymeriseert tot ringsystemen, waaronder de 6-ring de bevoorrechte plaats inneemt wegens de bekende hoek tusschen de koolstofvalenties. Deze 6-ring, het inosit, kan nu op verschillende wijze in een aantal bekende plantenstoffen overgaan. Door eenvoudig openspringen kan glucose ontstaan (oude formule)



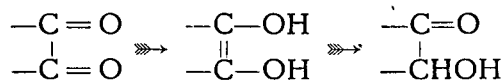
of na eerst ringvernauwing te hebben ondergaan fructose:



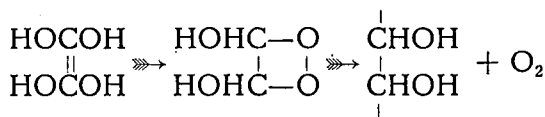
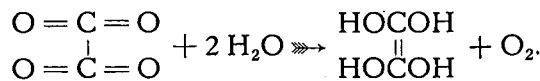
De gedachte van de vrije oxymethyleengroep is door velen overgenomen, het ontgaat het argument van de negatieve resultaten van het onderzoek naar CH<sub>2</sub>O in planten en geeft een goede oplossing van het bevoorrechte getal 6. Een bezwaar is echter, dat hiermede niet verklaard kan worden de oorzaak der optische activiteit van de in de natuur gevormde plantenstoffen. Kögel<sup>24)</sup> vormde zich een theorie voor het ontstaan van een analoge onverzadigde groep. Deze onderzoeker dacht aan de dynamische isomerie van keto- en enolvorm en aan de vlotte omlegging van benzil in benzoïn-benzil, welke onder invloed van het licht geschiedt en als volgt voor te stellen is:



De omlegging der betreffende diketogroep kan men zich aldus voorstellen:

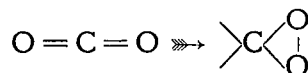


Denkt men zich een analoge reactie voor de reductie van het koolzuur onder invloed van chlorophyll en licht dan is dit aldus in formules te brengen:



De gevormde dioxymethyleengroep kan zich nu polymeriseeren tot koolhydraten of zich omleggen tot mierenzuur en andere plantenstoffen.

Gertrud Woker<sup>25)</sup> wees op een andere mogelijkheid om van CO<sub>2</sub> tot CH<sub>2</sub>O te komen. Het is mogelijk, dat het koolzuur onder invloed van het licht omgezet wordt tot een isomeer, waarbij chlorophyll dienst doet als sensibilisator.



Dit peroxyde addeert water:

<sup>19)</sup> Sachsse, Chem. Zentr. 1881, 169.

<sup>20)</sup> Pringsheim, Monatsber. Berl. Akad. 1879, 1881.

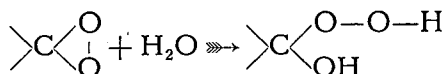
<sup>21)</sup> Crato, Ber. botan. Ges. 1892, 250.

<sup>22)</sup> Maquenne, Chem. Zentr. 1882, 329.

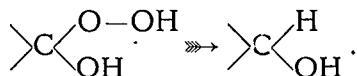
<sup>23)</sup> Sernagiotto, Gazz. chim. ital. 44, I 628 (1914).

<sup>24)</sup> Kögel, Biochem. Z. 125, 257 (1922).

<sup>25)</sup> G. Woker, Pflüg. Arch. Physiol. 176, 11 (1920).



En thans ontstaat door  $\text{O}_2$  afsplitsing de onverzadigde oxymethyleengroep:



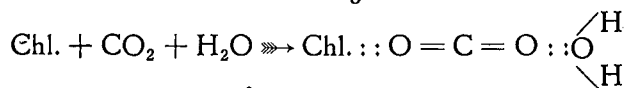
welke groep tot verschillende verbindingen kan condenseeren, zooals glucose, fructose, inosit, furfurol, pyrogallol.

Een intermediaire binding van de groep = CHOH aan het chlorophyll is waarschijnlijk om de condensatie tot optisch actieve verbindingen mogelijk te maken volgens de regel van Fischer.

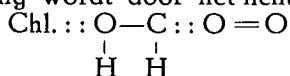
Millard<sup>26)</sup> denkt zich de condensatie tot suikers te geschieden, terwijl het reductieproduct (oxymethyleen) aan het chlorophyll gebonden is. Hiertoe denkt hij zich zes chlorophyllmoleculen naast elkander, waarna een molecule hexose afsplitst. Het is nu plausibel, dat een optisch actief lichaam kan ontstaan, ofschoon het proces, aldus voorgesteld, onwaarschijnlijk is, in verband met het aantal, de afmetingen en de bewegelijkheid der chlorophyllmoleculen.

Reeds in 1914 ontwierp Raikow<sup>27)</sup> een hypothese, waarbij de hoofdgedachte werd ingegeven door de gemakkelijke vorming en ontleding van oxoniumverbindingen en door de desmotrope omlegging.

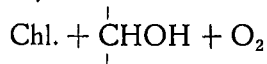
Allereerst vormt zich uit chlorophyll, koolzuur en water een oxoniumverbinding:



Deze verbinding wordt door het licht omgelegd tot:



welke verbinding achtereenvolgens  $\text{O}_2$  en  $\text{CH}_2\text{O}$  afsplitst:



De oxymethyleengroep polymeriseert zich dadelijk.

Het chlorophyll verleent dus alleen chemisch zijn medewerking aan de reactie door het koolzuur in een oxoniumverbinding vast te leggen.

De meening, dat het chlorophyll gedurende de assimilatie verbruikt wordt en steeds opnieuw door het zonlicht gevormd wordt, is ook verworpen door Willstätter en medewerkers wier onderzoekingen een geheel andere richting aanwezen.

5. In 1913 verscheen het werk „Untersuchungen über Chlorophyll“ van Willstätter en Stoll, waarin de onderzoekers hun resultaten neergelegd hadden.

Zij vonden onder normale omstandigheden in de chlorophyllkorrels:

1. Groen pigment, formule  $\text{C}_{55}\text{H}_{72}\text{N}_4\text{O}_5\text{M}_9$  genoemd Chlorophyll a.
2. Groen pigment, formule  $\text{C}_{55}\text{H}_{70}\text{O}_6\text{N}_4\text{M}_9$  genoemd Chlorophyll b.
3. Geel pigment:  $\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{O}_2$  xanthophyll.
4. Geel pigment:  $\text{C}_{40}\text{H}_{56}$  carotine.
5. In bijzondere gevallen nog een 5e pigment, het fucoxanthine.

<sup>26)</sup> Millard, Chem. News, 125 45 (1922).

<sup>27)</sup> Raikow, Chem. Ztg. 39, 657 (1915).

Eenige jaren later<sup>28)</sup> verrichtten zij een onderzoek naar de proportionaliteit van chlorophyll-gehalte en assimilatieactiviteit; zij noemden deze verhouding het „assimilatiegetal“ en definieerden deze als:

$$\frac{\text{aantal grammen CO}_2 \text{ in 1 uur verbruikt}}{\text{aantal grammen chlorophyll.}}$$

Dit getal bepaalden zij voor 40 plantensoorten in 130 proeven. De voornaamste resultaten waren:

a. Jonge bladeren hadden ongeveer  $2 \times$  zoo groote assimilatiegetallen als donkergroene bladeren van dezelfde plant.

b. Gedurende de herfstmaanden neemt het assimilatiegetal sterk toe door afname van het chlorophyll-gehalte, totdat tenslotte het assimilatiegetal sterk afneemt, doordat de assimilatie snel daalt.

c. Afvallende, groen blijvende bladeren behouden hooge assimilatiegetallen.

d. Oudere, donkergroene bladeren in November hebben veel lagere assimilatiegetallen als jonge bladeren in denzelfden tijd. In vele gevallen assimileeren dergelijke bladeren in 't geheel niet meer.

e. Variëteiten in kleur van dezelfde plant gaven een zeer hoog assimilatiegetal voor de chlorophyll-arme bladeren.

f. Chlorophyll-rijke bladeren werden in hun assimilatieactiviteit niet beïnvloed door veranderingen van de lichtintensiteit binnen zekere grenzen. Een andere factor is hier dus limiteerend. Chlorophyll-arme bladeren vertoonden wel gevoeligheid voor de lichtintensiteit. Hierbij was dus de lichtintensiteit limiteerend.

Uit deze resultaten trekt Willstätter de conclusie, dat er nog een derde factor behalve chlorophyll en licht voor de reductie van het  $\text{CO}_2$  noodzakelijk is, en hij denkt hierbij aan een enzym. Hij wordt hierin gesteund door het feit, dat het nooit gelukt is door middel van chlorophyll-oplossingen of -suspensies koolzuur in het licht te reduceeren, terwijl de assimilatie steeds ongehinderd voortgaat wanneer men levende bladeren fijn verdeelt (Kostytschew<sup>29)</sup>).

Beschouwen we deze 6 resultaten nog eens nader dan valt inderdaad iets te zeggen voor een dergelijke veronderstelling.

Ad a. Bij het toenemen der ouderdom neemt het chlorophyllgehalte sterker toe dan het enzymgehalte. Gedurende het verouderen is het enzym de limiteerende factor en neemt het assimilatiegetal af. Een andere verklaring kan misschien liggen in een, voor de assimilatiefunctie noodzakelijke, schikking der chlorophyllmoleculen in het assimilatie-orgaan. Men zou zich bijv. kunnen indenken, dat van een zekere oopenhooping van chlor.moleculen slechts de deeltjes die aan de oppervlakte liggen in staat zijn te assimileeren. Bij groei van het chlorophyllklompje neemt het oppervlak niet naar evenredigheid toe en daalt dus het assimilatiegetal.

Ad b. Ook hier aanvankelijk een begrenzing van de assimilatie-functie door de concentratie van het enzym, welke zich anders wijzigt met den loop van het jaargetijde als de chlorophyllconcentratie.

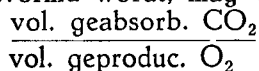
Ad d. Vooral het verschijnsel door Willstätter waargenomen, dat oude, groene bladeren dikwijls geen assimilatorische functie meer kunnen ontwikkelen wijst wel zeer sterk naar een 3e factor, welke onmis-

<sup>28)</sup> Willstätter en Stoll, Ber. 48, 1540 (1915).

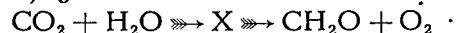
<sup>29)</sup> Kostytschew, Ber. botan. Ges. 39, 325 (1922).

baar is voor een normale assimilatie. De resultaten *e* en *f* sluiten zich geheel bij het bovenstaande aan en spreken voor zich zelf.

De beschouwingen van Willstätter vinden steun in een onderzoek van Briggs<sup>30)</sup> ter verificering van een waarneming van Irving<sup>31)</sup>, welke tot resultaat had, dat in veel gevallen zeer jonge, reeds groene bladeren, in het geheel niet assimileren. Dit vermogen ontstaat pas na eenige dagen. Dit wijst vrij zeker op een interne factor, welke later tot ontwikkeling komt dan het chlorophyll. Het was eenige jaren later, dat Willstätter en Stoll een onderzoek publiceerden naar 't mechanisme der reductie. Indien het formaldehyde inderdaad een tusschenproduct is dat zonder min of meer bestendige tusschenfasen uit het koolzuur gevormd wordt, mag de verhouding:



niet van 1 afwijken, wanneer een of andere gunstige factor gewijzigd wordt. Stel het mechanisme als volgt:



Wanneer de overgang tot X beïnvloed wordt door een factor P, welke niet denzelfden invloed uitoefent op de vorming van CH<sub>2</sub>O, dan zal wijziging van P in het algemeen een verandering ten gevolge hebben van de hoeveelheid X welke aanwezig is.

Gedurende deze verandering is de bedoelde verhouding niet gelijk 1. Het is duidelijk, dat deze methode geen zekerheid geven kan. Reeds Bonnier en Mangin<sup>32)</sup> hebben zich met dit onderzoek bezig gehouden en vonden de breuk in de nabijheid van 1 echter niet nauwkeurig genoeg. Hun methode, ofschoon van belang, wegens de doorgevoerde scheiding tusschen assimilatie en ademhaling gaf te onnauwkeurige resultaten en Willstätter herhaalde de metingen na de methode verbeterd te hebben.

Het resultaat was, dat de breuk onder alle omstandigheden (abnormaal sterke belichting, enz.) volkomen constant en = 1 bleef. Dit zou dus wijzen op een rechtstreeksche reductie tot CH<sub>2</sub>O. In dit verband moet echter gewezen worden op een onderzoek van Schroeder<sup>33)</sup> naar de bruikbaarheid dezer methode. Hij toonde door een berekening aan dat geringe fluctuaties in de aanwezige hoeveelheid van een verondersteld tusschenproduct, schommelingen veroorzaken in den assimilatiecoëfficiënt welke tengevolge van de grenzen der nauwkeurigheid niet waargenomen zouden kunnen worden. Dit is zelfs het geval bij een tusschenproduct als oxaalzuur, waardoor de assimilatiecoëfficiënt het sterkst beïnvloed zou worden.

In nauw verband hiermede staat een onderzoek van Kostytschew<sup>34)</sup> naar de breuk  $\frac{\text{CO}_2}{\text{O}_2}$  bij sterke toename der CO<sub>2</sub> concentratie. Het bleek, dat eerst te veel CO<sub>2</sub> geabsorbeerd werd, de toestand herstelde zich echter om dan te veel O<sub>2</sub> los te laten, eindelijk werd de evenwichtstoestand, waarbij de breuk  $\frac{\text{CO}_2}{\text{O}_2} = 1$  is, weer bereikt. In hoeverre deze resultaten te vertrouwen zijn is niet zeker. Van

<sup>30)</sup> Briggs, Proc. Roy. Soc. London B 91, 249 (1920).

<sup>31)</sup> Irving, Ann. Botany 24, 805 (1910).

<sup>32)</sup> Bonnier en Mangin, Compt. rend. 100, 1303 (1884).

<sup>33)</sup> Schroeder, Ber. botan. Ges. 36, 9 (1919).

<sup>34)</sup> Kostytschew, Ber. botan. Ges. 39, 325 (1922).

belang voor de kennis van het mechanisme schijnen ze ongetwijfeld. Deze verschijnselen zouden een verklaring kunnen vinden in een veranderlijke ruimtelijke schikking der chlorophyllmoleculen. Een analoge vondst deed Warburg, waarop later nader zal worden ingegaan.

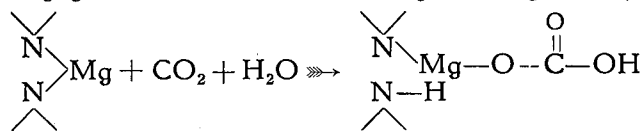
Keeren wij thans terug tot het werk van Willstätter en Stoll. In een volgende publicatie<sup>35)</sup> deelden zij de resultaten mede van een onderzoek naar de wederzijdsche inwerking van CO<sub>2</sub> en chlorophyll op elkander in eenige oplosmiddelen.

Zij onderzochten in hoeverre chlorophyll invloed heeft op de oplosbaarheid van CO<sub>2</sub> in alcohol en water. Het blijkt dat in alcoholische oplossing geen vermeerdering valt waar te nemen, wel in colloïdale waterige oplossing.

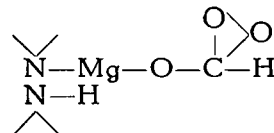
Hierbij slaat het magnesiumvrije complex phäo-phytin neer en heeft het CO<sub>2</sub> zich aan het magnesium gebonden. Dit werd nader onderzocht en men vond, dat het chlorophyll vóór dat het carbonaat of bicarbonaat afsplitst een CO<sub>2</sub>-molecuul opneemt en er een gemakkelijk dissocierbare verbinding mede vormt. Chlor. *a* absorbeert CO<sub>2</sub> sneller dan chlor. *b* doch staat het ook weer sneller af. In alcohol wordt bedoelde verbinding weer dadelijk ontleed in CO<sub>2</sub> en chlorophyll. Dit laatste wijst er op dat het water mede door het chlorophyll geïnduceerd wordt. In ieder geval wordt het CO<sub>2</sub> dus niet zonder water aan het chlorophyll-molecuul vastgelegd, hetgeen door Gertrud Woker<sup>25)</sup> werd voorgesteld.

Willstätter en Stoll vermoedden dat het CO<sub>2</sub> niet in dien vorm aangelegd wordt doch zich eerst in iets anders omlegt, daar de waterige suspensie van chlorophyll uiterst gevoelig is voor H-ionen en planten toch gemakkelijk kunnen assimileren bij gasmengsels met 20—25% CO<sub>2</sub>.

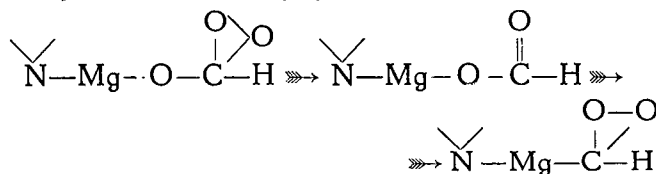
Willstätter denkt zich het mechanisme als volgt (het chlorophyll wordt hier eenvoudigheidshalve aangegeven door het stikstof-magnesium gedeelte):



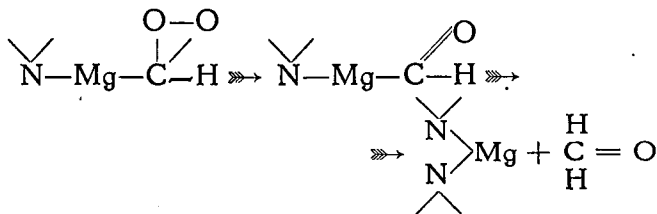
Waarna de omlegging van het koolzuur zich voltrekt tot



welke omlegging onder invloed van het licht geschiedt. Vervolgens splitsen de beide zuurstofatomen zich achtereenvolgens af, tenslotte dissocieert het product in chlorophyll en formaldehyd:



<sup>35)</sup> Willstätter en Stoll, Ber. 50, 1791 (1918).



Willstätter's gedachte, dat niet  $\text{CO}_2$  maar  $\text{H}_2\text{CO}_3$  aan het chlorophyll gebonden is, wordt gerechtvaardigd, door het feit, dat de verbinding zich niet vormt in oplosmiddelen welke geen water bevatten. Het  $\text{CO}_2$  blijft dus verbonden aan het chlorophyll totdat de omlegging geheel voltrokken is tot  $\text{CH}_2\text{O}$ .

Voor Willstätter's voorstelling pleit bovendien, dat niet tegelijk alle energie benodigd is doch  $2 \times$  het halve bedrag, een verloop dat meer in overeenstemming is met de aequivalentiewet van Einstein als we later zullen zien.

Willstätter heeft tevens onderzocht of het chlorophyll-gehalte van bladeren gedurende de proef veranderde, wanneer de lichtintensiteit veranderd werd. Dit bleek niet het geval te zijn, waardoor de meening, dat het chlorophyll gedurende de assimilatie steeds afgebroken en opnieuw gevormd wordt geen steun kreeg.

Jörgensen en Kidd<sup>36)</sup> hadden in die richting aanwijzingen gekregen doordat zij bij hun proeven formaldehyd verkregen uit chlorophyll. Zij stelden een zuivere chlorophyll-oplossing bloot aan den invloed van licht en achtereenvolgens aan de volgende gassen:

a.  $\text{N}_2$ . Dit beïnvloedde het chlorophyll absoluut niet.

b.  $\text{CO}_2$ . Dit doet het phäophytin neerslaan, zooals ook Willstätter gevonden had. Zij vonden echter, dat alle zwakke zuren zonder onderscheid dit deden; het was dus alleen een gevolg van de H-ionenconcentratie.

c.  $\text{O}_2$ . Eerst slaat phäophytin neer (waarschijnlijk vormt zich iets zuur, door toevoeging van een spoor alkali blijft het uit). Dan ontkleurt de groene oplossing en vervolgens ontstaat  $\text{CH}_2\text{O}$ , waarvan de concentratie snel toeneemt om vervolgens weer te dalen.

De oorsprong van dit formaldehyde zal waarschijnlijk gezocht moeten worden in het phytol:

$\text{CH}_3 - (\text{CHCH}_3)_7 - \text{C}(\text{CH}_3) = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2\text{OH}$ , dat zich van het chlorophyll afsplitst.

Dat geringe sporen  $\text{O}_2$  noodzakelijk zijn voor de assimilatie heeft Willstätter inderdaad gevonden. Bevrijdde hij het weefsel van een assimilerend blad van  $\text{O}_2$  door een indifferente gasstroom dan ontdeed de assimilatie-functie een duidelijken invloed, wanneer de laatste sporen verwijderd waren. Willstätter weet dit verschijnsel aan een  $\text{O}_2$ -afsplitsing van een dissociëerbaar enzym, welke aan de assimilatie een werkzaam aandeel heeft.

Het was te verwachten dat vele onderzoekers bezwaren hadden tegen Willstätter's opvattingen, bezwaren welke voornamelijk golden de aanwezigheid van vrij formaldehyd in de plant, o.a. waren dit Baur<sup>37)</sup>, Bredig<sup>38)</sup> en Hofmann en Schumpelt<sup>39)</sup>. Ook is het volgende niet duidelijk in Willstätter's theorie. Wanneer men zich indenkt, dat de primaire

<sup>36)</sup> Jörgensen en Kidd, Proc. Roy. Soc. London B 89, 342 (1917).

<sup>37)</sup> Baur, Z. physik. Chem. 63, 683, 706; 72, 323, 336 (1918).

<sup>38)</sup> Bredig, Umschau 18, 362 (1914).

<sup>39)</sup> Schumpelt, Ber. 49, 303 (1916).

verbinding tusschen  $\text{CO}_2$  en chlorophyll zóó onbestendig is als Willstätter vond, dan is deze binding niet goed aan te nemen als rechtstreeks aan het magnesium.

Een dergelijke binding hebben we in de bicarbonaten van metalen welke toch wel bestendiger zijn. Het is niet onmogelijk dat de bedoelde koolzuurverbinding op een andere wijze samengesteld is en door inwerking van het licht het koolzuurcomplex zich naar het magnesium verplaatst.

6. Het oorzakelijk verband tusschen opvallende lichtenergie en het tot stand komen der reductie komt meer op den voorgrond bij de voorstellingen van Baly en Heilbron.

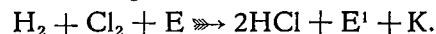
Reeds Schaum<sup>40)</sup> had duidelijk de mogelijke rol van het chlorophyll als lichtsensibilisator omschreven. Volgens hem zou dit bestaan in:

a. het veranderen der krachtlijnen en -velden om en bij de zuurstofmoleculen;

b. het resonneren met opvallende lichtenergie, een resonnantie, welke overgebracht op het koolzuurmolecuul kan leiden tot afbraak en reductie.

Belangwekkend zijn de onderzoekingen van Baly en Heilbron.<sup>41)</sup>

De auteurs wijzen er op, dat het absorptiegebied van  $\text{CO}_2$  en  $\text{H}_2\text{O}$  ligt in het uiterste ultraviolet, bij een golflengte van  $230 \mu\mu$ , een frequentie welke niet in het zonlicht aanwezig is. Zij vergelijken het assimilatie-proces met de fotochemische chloorknalgasreactie welke energetisch voor te stellen is door:



$E$  = de toegevoerde energie met een golflengte van  $400-800 \mu\mu$ .

$E'$  = de uitgestraalde energie waarvan  $\lambda$  kleiner is dan  $200 \mu\mu$ .

Deze energiehoeveelheden staan in nauw verband met de electronenosscillaties.

$K$  is het resteerende van de vrijkomende energie, en wordt uitgestraald met een golflengte, liggende in het ultrarood. Deze frequentie is geschikt om atomen te doen oscilleren en bewerkt de activeering der overige  $\text{H}_2$  en  $\text{Cl}_2$  moleculen, zoodat op deze wijze de reactie tenslotte zeer snel kan verlopen.

Zoo is het ook mogelijk dat  $\text{CO}_2$  en  $\text{H}_2\text{O}$  niet alleen geactiveerd worden door trillingen waarvan  $\lambda = 230 \mu\mu$ , maar ook door oscillaties van veel geringere frequentie. Om deze stralen te absorberen is echter noodig een groen of blauw gekleurd molecuul dat tevens van een basisch karakter moet zijn om het koolzuur te binden. Beide voorwaarden zijn vervuld in het chlorophyll. Hun experimenteel werk komt in het kort hierop neer.

Exposeert men  $\text{H}_2\text{CO}_3$  aan een aethertrilling waarvan  $\lambda = 230 \mu\mu$  dan ontstaat  $\text{CH}_2\text{O}$  en  $\text{O}_2$ .

Bij dit licht wordt echter  $\text{H}_2\text{O}$  door  $\text{O}_2$  dadelijk geoxydeerd tot  $\text{H}_2\text{O}_2$  en dit peroxyd of opgeloste zuurstof oxydeert het aldehyd tot mierenzuur. Dit mierenzuur kan men na eenigen tijd aantoonen. Wanneer men echter een gasstroom doorblaast wordt de zuurstof meegenomen en kan het formaldehyde aangetoond worden. Wanneer men met ultraviolet licht werkt dat niet geselecteerd is, polymeriseert het gevormde  $\text{CH}_2\text{O}$  zich tot suikers.

<sup>40)</sup> Schaum, Ber. 51, 1372 (1918).

<sup>41)</sup> Baly en Heilbron, J. Soc. Chem. Ind. 40 R, 377 (1922).



De frequentie welke hierbij geabsorbeerd wordt heeft een golflengte van  $290\mu\mu$  (Moore en Webster<sup>42</sup>). Deze polymerisatie is te voorkomen door bedoelde stralen te absorbeeren door geschikte stoffen als paraldehyd en Na-phenolaat. Hierbij is het een bezwaar, dat deze stoffen aan de waterige oplossing toegevoegd moeten worden. Paraldehyd o.a. is zeer gevoelig voor ultraviolet licht.

Nu is het volgens de onderzoekers inderdaad mogelijk met behulp van daglicht de reductie te doen plaats hebben, mits men stoffen toevoegt welke:

- basische natuur bezitten;
- groen of blauw van kleur zijn.

De auteurs nemen hiervoor het malachietgroen en para-nitrosodimethylaniline. Wanneer men een waterige oplossing van  $\text{CO}_2$  met een dezer kleurstoffen mengt en aan het zonlicht blootstelt kan men in het water na eenigen tijd  $\text{CH}_2\text{O}$  aantoonen, zelfs wanneer alle ultraviolette stralen door middel van een dikke glazen plaat weggenomen worden. Het is mogelijk dat zich een dergelijk proces in de natuur afspeelt. Het chlorophyllmolecuul bezit 4 stikstofatomen, die min of meer basisch van natuur zijn en bovendien is door Willstätter een dissocieerbare verbinding van chlorophyll met koolzuur aangetoond.

In dit verband kan ook gewezen worden op metingen, verricht door Ursprung<sup>43</sup>, welke de samenloop naging van absorptie van licht en de assimilatie-functie. Hij vond geen fotochemische extinctie, welke rechtstreeks het gevolg moest zijn van assimilatie. Bladeren welke niet assimileerden (geen  $\text{CO}_2$  aanwezig) vertoonden ook quantitatief hetzelfde spectrum als assimilerende bladeren (toegifte van  $\text{CO}_2$ ).

Een jaar na Baly's publicatie verscheen een artikel van Spoehr<sup>44</sup> welke de belangrijkste proeven herhaalde, waarbij het gelukt was uit  $\text{CO}_2$  en  $\text{H}_2\text{O}$ , formaldehyd of suiker te verkrijgen.

Dit waren de proeven van:

Usher en Priestley<sup>45</sup>, Stoklasa en Zdobnicky<sup>46</sup>, Berthelot en Gaudechon<sup>47</sup> en die van Baly en Heilbron.

In geen enkel geval lukte het aan Spoehr definitief  $\text{CH}_2\text{O}$  aan te toonen. Hij wijt deze tegenstrijdigheid aan het onvoldoend identificeeren van het aldehyde. Spoehr deed zulks met een vijftal reacties. Eerst wanneer alle vijf positief uitvielen besloot hij tot de aanwezigheid. Deze 5 reacties waren:

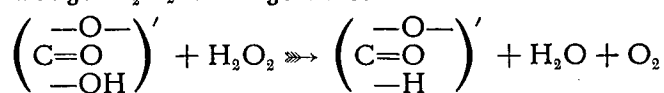
- Volgens Neuberg<sup>48</sup> (p.-dihydrazine diphenyl).
- Volgens Grafe<sup>49</sup> (diphenylamin in  $\text{SO}_2$ ).
- Volgens Lebbin (resorcinol).
- Volgens Fincke en Willstätter (resorcinol +  $\text{SO}_2 + \text{HCl}$ ).
- Schrijvers<sup>50</sup> proef (phenylhydrazinechlorohydraat).

7. Verscheidene onderzoekers zagen in het waterstofsperoxyde een belangrijk element in het assimilatieproces.

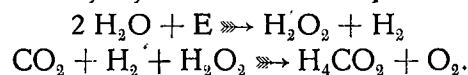
Wislicenus<sup>51</sup> vestigde de aandacht op het reeds lang bekende feit, dat een krachtige reductie ( $\text{H}_2$  in

status nascens) koolzuur kon reduceeren tot mierenzuur. Dit zuur beschouwt Wislicenus als een tusschenproduct. Thans onderzocht hij de mogelijkheid om  $\text{CO}_2$  door  $\text{H}_2\text{O}_2$  te reduceeren, hetgeen zeer goed gelukt. Hij kon een geconcentreerde  $\text{KHCO}_3$  oplossing met  $\text{H}_2\text{O}_2$  direct tot  $\text{HCOOK}$  reduceeren, en ook gelukte het hem langs electrolytischen weg.

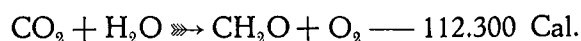
Aan de kathode reduceerde  $\text{H}_2$  in status nascens het carbonaat tot  $\text{HCOOK}$ , terwijl aan de anode, waar het carbonaat-ion vrijkomt, dit door het aanwezige  $\text{H}_2\text{O}_2$  werd gereduceerd:



Thunberg<sup>52</sup> ging een andere weg. Hij trachtte formaldehyd te verkrijgen door destillatie met  $\text{H}_2\text{O}_2$  van carbonaten en bicarbonaten. Het aantoonen van  $\text{CH}_2\text{O}$  geschiedt met groote nauwgezetheid. Hierop grondde hij een assimilatie-hypothese met het formaldehydhydraat als tusschenproduct:



Hij grondt deze veronderstelling op het bijna nimmer definitief aantoonen van  $\text{CH}_2\text{O}$  in planten en op een zekere onwaarschijnlijkheid van Willstätter's theorie. Deze veronderstelt namelijk een opname van 112.300 cal. per mol  $\text{CO}_2$  volgens de formule:



Hierbij moet dus 1 grammol. chlorophyll 112.300 cal. opnemen om de omzetting tot stand te kunnen brengen. Volgens de Einsteinsche aequivalentiewet kan het slechts 47.000 cal. opnemen, te berekenen uit

$$E = N \cdot h \cdot f$$

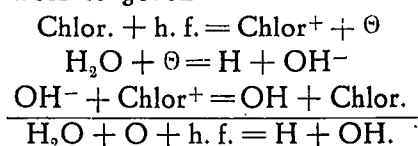
$$\begin{aligned} \text{waarin } N &= \text{Avogadro's getal} \\ h &= \text{Plancksche constante} \\ f &= \text{frequentie.} \end{aligned}$$

De frequentie der geabsorbeerde straling is bekend uit:

$$\lambda = 585 \mu\mu.$$

We merken hierbij op, dat in Willstätter's theorie de reductie van  $\text{CO}_2$  tot  $\text{CH}_2\text{O}$  trapsgewijs geschiedt, zoodat het kleurstofmolecuul in de gelegenheid is achtereenvolgens eenige quanten op te nemen.

Naar aanleiding van Thunberg's hypothese geeft Weigert<sup>53</sup> een fotoenergetische beschouwing hiervan. Deze auteur denkt zich het kleurstofmolecuul instaat een quant te absorbeeren, waarbij het een negatief electron uitstoot. Dit electron ioniseert een  $\text{H}_2\text{O}$ -molecuul in een H-atoom (neutraal) en een OH-groep (negatief geladen). Dit laatste dissociatieproduct neutraliseert het positief geladen chlorophyllmolecuul en de oude toestand is hersteld, behalve dat één quant is opgenomen en 1  $\text{H}_2\text{O}$  molecuul in H en OH gedissocieerd. Het bovenstaande is als volgt weer te geven



<sup>42</sup> Moore and Webster, Proc. Roy. Soc. London B 90, 168 (1918).

<sup>43</sup> Ursprung, Ber. 36 73, 86, 111, 122 (1918).

<sup>44</sup> Spoehr, J. Am. Chem. Soc. 45, 1185 (1923).

<sup>45</sup> Usher and Priestby, Proc. Roy. Soc. London B 84, 101 (1911).

<sup>46</sup> Stoklasa and Zdobnicky, Biochem. Z. 41, 433 (1912).

<sup>47</sup> Berthelot et Gaudechon, Compt. rend. 150, 1690 (1910).

<sup>48</sup> Neuberg, Ber. 32, 189, 196 (1899).

<sup>49</sup> Grafe, Oesterr. botan. Z. 64, 289.

<sup>50</sup> Schrijver, Proc. Roy. Soc. London B 82, 226 (1916).

<sup>51</sup> Wislicenus, Ber. 51, 942 (1918).

<sup>52</sup> Thunberg, Z. Physik. Chem. 106, 305 (1923).

<sup>53</sup> Weigert, Z. physik. Chem. 106, 313 (1923).

Vervolgens verloopt het proces als volgt:  

$$\text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{ h. f.} = \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{CO}_2 =$$

$$= \text{HCOH} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}.$$

Stelt men  $2 \text{ h. f. N} = 112.000 \text{ cal.}$  is f. te berekenen en men vindt daarbij behoorend

$$\lambda = 517 \mu\mu.$$

Bij deze golflengte ligt inderdaad een absorptiegebied in het chlorophyll-spectrum, ofschoon het maximum ongeveer bij  $600 \mu\mu$  ligt.

Indien een quant geabsorbeerd wordt met grooter of kleiner frequentie wordt de ontbrekende energie aan de translatorische beweging der atomen ontleend of de overmaat energie daaraan afgestaan. Zoo is het ook mogelijk dat niet alléén de stralen met juist de golflengte  $= 517 \mu\mu$  geabsorbeerd worden.

Nauwkeurige metingen gaven een energieredement van  $60-90\%$ , afhankelijk van verschillende factoren. Dat men nooit boven  $100\%$  gevonden heeft zal misschien gezocht moeten worden in de quanten die, geabsorbeerd door een kleurstofmolecuul, slechts dienden om de bewegingsenergie der atomen te verhoogen.

Thunberg's opvattingen over de  $\text{CO}_2$ -reductie verschillen principiëel van die van Willstätter wat betreft de wijze van energieopname.

Willstätter verbindt  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  en kleurstof en laat in dien toestand de energie opnemen. Thunberg denkt zich de splitsing van het  $\text{H}_2\text{O}$  primair en laat dit gedissociëerde water op  $\text{CO}_2$  inwerken. Dit laatste proces is minder aannemelijk.

De voorstelling van het ontstaan van negatieve electronen is evenmin gelukkig, daar reeds in 1920 Dixon en Pool<sup>54)</sup> gemeten hebben hoeveel electronen van een dun laagje chlorophyll afgesplitst konden worden bij sterke belichting en onder invloed van een aangelegd electrisch veld van 230 Volt bij een luchtdruk van 2 m.m.

De aldus verkregen electrische stroom was te meten en hieruit liet zich berekenen, dat de op deze wijze vrijgemaakte electronen zoodanig gering in aantal waren, dat het in geen verband kon staan met een eenigszins normale assimilatie. Schakelde men een rood filter voor de lichtbron dan was van eenige electronenafplitsing niets meer te bespeuren.

Ook elders is gegronde critiek gerezen, betreffende de proeven van Thunberg, waarbij deze  $\text{CH}_2\text{O}$  kon aantoonen bij het destilleeren van loodcarbonaat met  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Bach en Monosson<sup>55)</sup> merkten op, dat het gevonden aldehyd afkomstig was uit het gebruikte perhydrol dat organische stoffen bevatte om het meer stabiel te maken. Indien men zuiver perhydrol bezigde was van formaldehyd geen spoor aan te toonen.

Wieland en Lovenskiöld<sup>56)</sup> wezen op sporen aazijnzuur, welke in het loodcarbonaat aanwezig zijn en die tot  $\text{CH}_2\text{O}$ -vorming aanleiding konden geven, onder invloed van het  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Ook merkten zij aangaande de onderzoeken van Wislicenus op, dat het gevonden formiaat zeer goed afkomstig kon zijn uit de laboratorium-atmosfeer. Men kon aantoonen,

<sup>54)</sup> Dixon and Pool, Sci. Proc. Roy. Dublin Soc. (NS) 16, 63 (1920).

<sup>55)</sup> Bach und Monosson, Ber. 57, 735 (1924).

<sup>56)</sup> Wieland et Lovenskiöld, Ann. 436, 229 (1924).

dat brandende gasvlammen in een gesloten vertrek mierenzuur in de atmosfeer konden brengen.

8. Willstätter's vermoeden dat magnesium een belangrijke rol speelde in het assimilatie-proces werd niet gedeeld door Stoklasa.

In een publicatie van 1912<sup>57)</sup> wijst hij reeds op een mogelijk verband van de physiologisch belangrijkste functies, de assimilatie en de ademhaling met het element kalium.

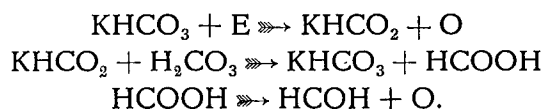
In 1920<sup>58)</sup> publiceerde hij eenige bezwaren tegen Willstätter's magnesium-theorie.

Planten, welke gecultiveerd werden in vloeibare voedingsmedia, ondervonden betrekkelijk weinig last van onthouding van magnesiumzouten, daarentegen waren ze wel gevoelig voor onthouding van kalium of phosphor.

Verder analyseerde hij bladmoes op Mg en vond steeds ongeveer de helft van de berekende hoeveelheid. Het leek den auteur dan ook waarschijnlijker, dat het Mg eenvoudig een chemische begeleider was van de phosphor, in het element kalium ziet hij echter een belangrijke factor van de koolzuurassimilatie.

Dit element werd door hem microchemisch gevonden in pallissadenweefsel en vooral daar, waar de groote lichtintensiteit een sterke assimilatie doet verwachten.

Hij denkt zich het mechanisme als volgt:



Hij grondt deze veronderstelling op de mogelijkheid om uit  $\text{KHCO}_3$  door waterstof in status nascens formiaat te verkrijgen, hetgeen met Mg ( $\text{HCO}_3$ )<sub>2</sub> niet gelukt is. De rol van het chlorophyll zou dan die van een sensibilisator zijn.

Hij wijst dan op een andere factor, nl. de radioactiviteit van kalium. Vroegere onderzoeken hebben het resultaat gehad dat uit  $\text{CO}_2$  en  $\text{H}_2\text{O}$  door middel van Ra-emanatie hexosen zijn verkregen. (Zie Stoklasa en Zdobnicky<sup>46)</sup> en ook Spoehr<sup>44)</sup>).

In een latere verhandeling tezamen met Kricka onderzoekt hij den invloed van het seleen op de assimilatie.

In den vorm van selenit-ion is het een sterk gif voor de plant. Deze toxische werking verandert echter in een stimuleerende, als de plant tegelijk belicht wordt (zonlicht) of, maar dan in mindere mate als men een bestraling met radioactieve stoffen toepast. Ditzelfde geldt, hoewel minder duidelijk voor het selenaat-ion. Hij komt dan tot de uitspraak dat de fotolyse in de assimileerende cel een proces is, waarbij het kaliumbicarbonaat gereduceerd wordt tot kaliumbicarbonaat en mierenzuur onder medewerking van licht, radioactiviteit en seleen. Het mierenzuur wordt verder gereduceerd tot formaldehyd. Opgemerkt kan nog worden, dat bij bemesting met de normale (kunstmatige) meststoffen voldoende quantiteiten seleen in den grond komen.

9. In 't voorgaande zijn behandeld de belangrijkste theorieën over de assimilatie, welke allen gemeen hebben, dat als tusschentrap aangenomen wordt,

<sup>57)</sup> Stoklasa, Chem. Ztg. 1912 II, 1308.

<sup>58)</sup> Stoklasa, Biochem. Z. 108, 173 (1921).

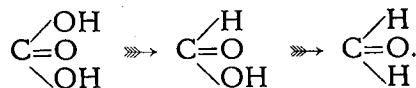


hetzij formaldehyd als zoodanig, hetzij in een isomere vorm, hetzij aan H<sub>2</sub>O gebonden.

In 1914 ontwikkelde zich echter de gedachte, dat het glycolaldehyd het tusschenproduct is bij de assimilatie.

Fincke<sup>59)</sup> voert de volgende bezwaren tegen de Baeyersche hypothese aan:

a. Planten assimileren geen CO<sup>60)</sup>. Dit bezwaar zou te vermijden zijn, bijv. door Czapek's veronderstelling:



Ook Stoklasa neemt mierenzuur aan als tusschenproduct. Echter is het niet gelukt mierenzuur of formiaten als voedsel aan planten toe te dienen.

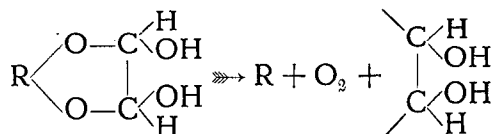
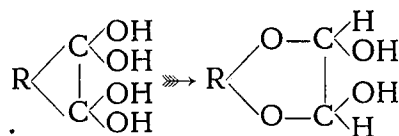
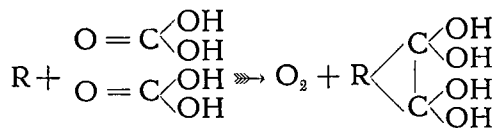
b. Het CH<sub>2</sub>O zooals we het kennen en de onverzadigde oxymethyleengroep hoogstwaarschijnlijk zijn dusdanig actief dat men vele reacties verwachten kan met andere stoffen in de levende cel (aminozuren, bijv.). Deze reactieproducten zijn nooit gevonden.

c. In 1914 was het nog nauwelijks definitief gelukt planten te voeden met CH<sub>2</sub>O (Bokorny en Grafe). Er waren vele aanwijzingen, dat deze voeding verre van normaal was. Het zetmeel-gehalte nam daarbij niet toe, alleen het suiker-gehalte en de zuurgraad.

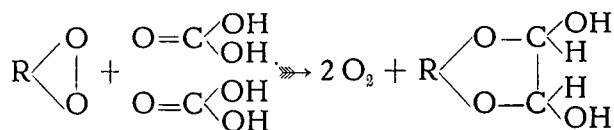
Vele bezwaren ondervangt men door als tusschenproduct aan te nemen het glycolaldehyd of diens isomeer het dioxyaethyleen:



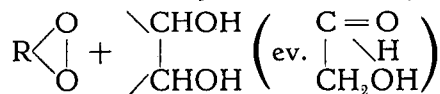
Fincke denkt zich verder de reactie als volgt:



Men kan zich ook indenken dat het kleurstof-complex R van peroxydische natuur is:



waarna het laatste complex zich weer splitst tot



Deze hypothese van een peroxydisch kleurstof-molecuul is later weder opgeworpen door Noack<sup>61)</sup>, welke het CO<sub>2</sub> gereduceerd denkt door een chloro-

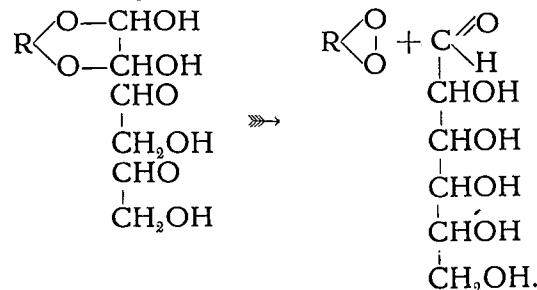
phyll-peroxyde, dat gevormd wordt door het zonlicht uit chlorophyll en O<sub>2</sub>.

Inderdaad was dit een verklaring voor de onmisbaarheid van O<sub>2</sub> voor de assimilatie, hetgeen Willstätter vond.

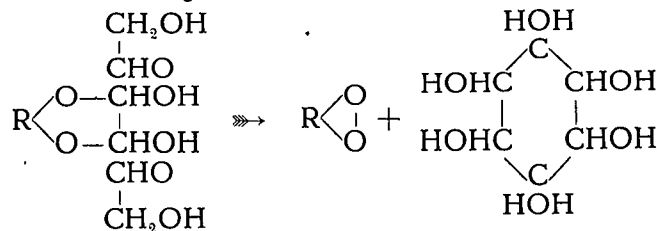
Keeren wij terug tot Fincke.

In een volgend artikel<sup>62)</sup> verdedigt hij zijn glycolaldehydhypothese en wijst er op, dat talloze organische plantenstoffen een twee-atomig koolstofskelet hebben. Verder lijkt hem de veronderstelling van het peroxydisch karakter van het kleurstofmolecuul te verkiezen en hij geeft dan eenige toepassingen over de condensatie van het aldehyd tot hexosen, waarbij hij de aanwezigheid van het chlorophyll noodzakelijk acht om de optische activiteit der gevormde producten te verklaren.

a. Vorming van glucose:



b. Vorming van inosit:



Ook vele andere plantenstoffen hebben op deze wijze een min of meer gelukkige verklaring van hun ontstaan,

Ook Löb<sup>63)</sup> is van dezelfde meening als Fincke, in zijn publicatie gaat hij op de toepassingen nog dieper in.

Eerst in 1921 is op dit gebied belangrijk experimenteel werk verricht door Mazé<sup>64)</sup>. Deze destilleerde een groote verscheidenheid van bladeren onder verminderden druk en vindt in het distillaat geen CH<sub>2</sub>O, wel glycolaldehyd en verder nog HNO<sub>3</sub> en acetylmethylcarbinol.

Rouge<sup>65)</sup> zoekt nauwgezet doch vergeefs naar formaldehyd. Evenmin vond hij glycerinaldehyd of dioxyaceton, maar door middel van het para-nitrophenylhydrazin gelukte het hem glycolaldehyd in de levende plantendeelen aan te toonen, als kristalletjes nabij de chloroplasten, welke blauw werden met alcoholische kali.

Uit 2 K.G. aardappelloof werd 0.04 gram zuiver hydrazin verkregen. In niet belichte plantendeelen konden daarentegen nauwelijks sporen worden aangetoond.

Rouge dacht zich het mechanisme der reductie als volgt: (van het chlorophyll is alleen het stikstofmagnesiumcomplex aangegeven)

<sup>59)</sup> Fincke, Biochem. Z. 61, 157 (1914).

<sup>60)</sup> Löb, Biochem. Z. 63, 93 (1914).

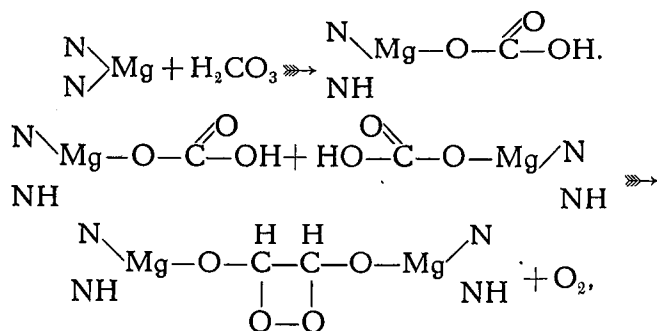
<sup>61)</sup> Mazé, Compt. rend. 171, 1391 (1921).

<sup>62)</sup> Rouge, Schweiz. Apoth. Ztg. 59, 157 (1921).

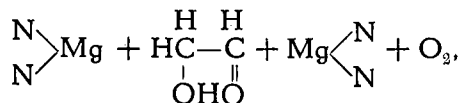
<sup>59)</sup> Fincke, Z. Nahr. Genussm. 27, 8 (1914).

<sup>60)</sup> Krascheninnikoff, Rev. gén. botan. 21, 177 (1909).

<sup>61)</sup> Noack, Chem. Ztg. 1921, I, 150.



waarna dit complex uiteenvalt in:



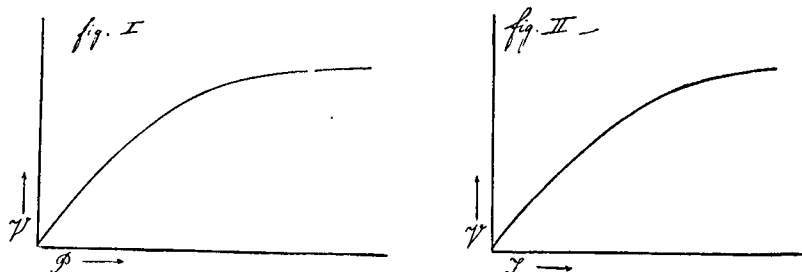
Inderdaad is meer te voelen voor deze theorie, waarbij het struikelblok van het  $\text{CH}_2\text{O}$  of erger nog  $\text{CHOH}$  vermeden wordt. Ook hier zal de condensatie van het glycolaldehyd waarschijnlijk langs den weg van een of ander enzymatisch proces moeten gaan, daar in het aldehyd zelf nog geen assymetrische C-atomen aanwezig zijn,

10. Het vraagstuk der koolzuurassimilatie wordt weer van een geheel anderen kant aangegrepen door Warburg en zijn medewerkers.

In 1919 geeft deze onderzoeker een overzicht van zijn werk, waarbij hij naging den invloed van verschillende factoren op de koolzuurassimilatie. <sup>66)</sup>

- de partieële koolzuurdruk;
- de lichtintensiteit.

Het eenvoudigst is deze invloed grafisch weer te geven (fig. I en II).



V = ass. snelheid. I = lichtintensiteit. P = Part.  $\text{CO}_2$ -druk.

In beide gevallen aanvankelijk een proportionaliteit, waarna blijkbaar een limiteerende factor haar werking doet gelden.

In het 1e geval klaarblijkelijk de lichtintensiteit, in het 2e geval de diffusiesnelheid van het  $\text{CO}_2$ , mogelijk ook een of andere isomerisatie van het  $\text{CO}_2$ .

Zeer merkwaardig is de invloed der temperatuur.

Bij lage lichtintensiteit heeft de reactie den gewonen temperatuurscoëfficiënt van fotochemische reacties, nl. 1. Dit is het geval zoowel bij lage als bij hoge  $\text{CO}_2$ -concentraties.

Wanneer we echter bij hoge  $\text{CO}_2$ -conc. en lichtintensiteit werken, treedt een andere limiteerende factor op den voorgrond, blijkbaar een of meer chemische reacties, aangezien de temp. coëff. bij  $5^\circ \text{C.} = 4.3$ . Bij hogere temperatuur daalt de coëfficiënt echter en is bij  $35^\circ \text{C.} = 1.6$ . Het is duidelijk, dat dan door de enorme assimilatiesnelheid de vorige

factoren (lichtintensiteit en  $\text{CO}_2$ -druk) hun limiteerende werking min of meer doen gelden.

Aan deze opvatting van den temp. coëff. kleeft nog het bezwaar dat 4.3 een abnormaal hoge coëfficiënt is voor chemische reacties.

Het is echter waarschijnlijk, dat de diffusie van het  $\text{CO}_2$  door het omringende medium hier de oorzaak van is, aangezien deze diffusiesnelheid eveneens van de temperatuur afhankelijk is.

Merkwaardig is de invloed in gunstigen zin van het intermitterend belichten.

Hoe grooter frequentie van de licht- en donkerperiodes, hoe gunstiger werking.

In 1921 en 1922 publiceert Warburg dan een belangwekkend onderzoek betreffende oppervlaktekatalyse. <sup>67)</sup>

Wanneer hij een aminozuur laat absorbeeren door een poreuse, zwaar-metaalhoudende kool, is het mogelijk deze overigens zeer bestendige organische verbinding, door verdunde zuurstof bij  $15^\circ \text{C.}$  volledig te oxydeeren tot  $\text{CO}_2$  en  $\text{H}_2\text{O}$ .

Gelijk bekend ligt de werking van neutrale narcotica in een bedekking van werkzaam katalysatoroppervlak.

Warburg toont dan proefondervindelijk aan, dat bij door hem onderzochte narcotica de remmende werking op bovengenoemde katalytische oxydatie geheel een functie is van molecuulairvolume en adsorbtie-constante. Hij gebruikte daartoe een aantal homologe urethanen, Wanneer hij echter den invloed nagaat van  $\text{HCN}$  op dezelfde oppervlaktekatalyse dan vindt hij een remmende werking, welke ongeveer  $1000 \times$  grooter is dan de invloed, berekend uit molecuulairvolume en adsorbtieconstante.

Hij wijt deze abnormaliteit aan de affiniteit van  $\text{HCN}$  voor een zwaar metaal.

Dit metaal denkt Warburg zich geconcentreerd in kleine deeltjes welke als een mozaïek in de kooloppervlakte ingelegd zijn.

Wanneer men aanneemt, dat de onderhavige oxydatie speciaal gekatalyseerd wordt door het zwaar metaal, dan heeft men een gemakkelijke verklaring.

Dit metaal, welks oppervlak eenige duizendsten van het totaal oppervlak bedraagt, wordt reeds bij geringe sporen  $\text{HCN}$  geheel bedekt en de reactie geheel geremd. Heeft men daarentegen narcotica, welke geen speciale voorkeur aan den dag leggen voor eenig deel van het oppervlak, dan wordt alles gelijkelijk bedekt. Men zou dus uit de verhouding in de toxische werking van  $\text{HCN}$  en urethaan kunnen afleiden de verhouding tusschen zwaar metaaloppervlak en kooloppervlak. Wanneer Warburg het werkzame metaal (in dit geval ijzer) uit de kool verwijderde, was de oxydatiesnelheid zeer sterk verminderd en dit was eveneens het geval met de dosis  $\text{HCN}$ , waarbij alle oxydatie geremd was.

Deze dosis vond hij overigens proportioneel met het ijzergehalte, hetgeen een groote steun was.

Naar aanleiding hiervan is van belang een stukje van Ruhland <sup>68)</sup> over knalgasbacteriën. Deze organismen verbranden  $\text{H}_2$ -gas tot  $\text{H}_2\text{O}$  en de daarbij vrijkomende energie wordt benut om  $\text{CO}_2$  tot koolhydraten te reduceeren. Het bleek hem dat voor het

<sup>67)</sup> Warburg, Z. Elektrochem. 28, 70 (1922).

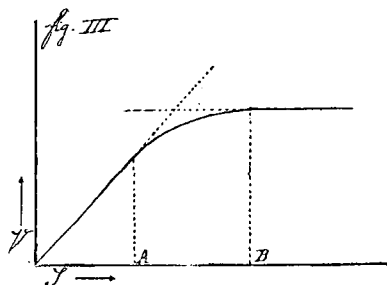
" " , Naturwissenschaften 9, 354 (1921).

<sup>68)</sup> Ruhland, Ber. 40, 180 (1922).

<sup>66)</sup> Warburg, Biochem. Z. 100, 230 (1919).

leven dezer organismen, welke in een atmosfeer van knalgas konden leven, de aanwezigheid van ijzer absoluut noodzakelijk was. Hij onderzocht voorts den invloed van verschillende narcotica en vond dat HCN in veel geringer concentraties reeds doodelijk was, dan andere neutrale narcotica. Het merkwaardigste was echter dat ook hij, evenals Warburg, een rechtstreeksche proportionaliteit vond tusschen het ijzergehalte der bacteriën en de letale dosis HCN.

Men kan dus uit de toxische werking van het HCN concluderen of men met een zwaar metaalkatalyse aan oppervlakten, of met een eenvoudige oppervlaktekatalyse te doen heeft.



Warburg geeft vervolgens een volledige curve welke het verband aangeeft tusschen assimilatie en lichtintensiteit (fig. III).

We zien hier duidelijk het samenstel van 2 lijnen.

De eerste (waarvan OA de projectie is) is in het begin limiteerend en klaarblijkelijk een fotochemisch proces. Warburg denkt hierbij aan de vorming van een kleurstofmolecuul, dat met een quant beladen is.

Vanaf B limiteert een andere reactie, welke geheel onafhankelijk is van de lichtintensiteit.

Warburg noemt dit gedeelte de Blackmansche reactie, aangezien Blackman er het eerst de aandacht op vestigde dat dit gedeelte der assimilatie-curve een temp. coëff. heeft als alle chemische reacties. Het deel OA daarentegen heeft een coëfficiënt van omgekeerd teeken, hoe lager temperatuur n.l., met des te hooger rendement wordt de lichtenergie omgezet in chemische arbeid.

Het is nu merkwaardig den invloed van narcotica op de curve na te gaan.

Wanneer we de proef verrichten met urethaan, dan blijkt dat over de geheele lengte der curve invloed uitgeoefend wordt. (fig. IV).

A is de normale curve.

B is 'de curve indien de concentr. van het phenylurethaan =  $\frac{1}{2000}$  n.

Blijkbaar zijn dus beide reacties verschijnselen van oppervlaktekatalyse, aangezien de assimilatie geremd wordt, zowel wanneer de eene reactie limiteerend is, als wanneer de andere de begrenzendende factor is.

Anders wordt het wanneer we HCN toevoegen, (zie fig. V).

C. is weer de normale curve, D is 'de curve wanneer de conc. van het HCN =  $\frac{1}{20.000}$  n. is.

Tot op zekere hoogte van de lijn heeft de assimilatie blijkbaar geen hinder van het narcoticum, dit treedt pas aan het licht bij grooter lichtintensiteit. De conclusie is dus dat dit HCN (voor zoover het

in concentraties toegevoegd wordt, dat het niet op dezelfde wijze werkt als de neutrale narcotica) alleen de Blackmansche reactie beïnvloedt, doch op de primaire vorming van geactiveerde kleurstofmoleculen geen invloed heeft.

Blijkbaar is dit 2e gedeelte der lijn een chemische reactie, welke aan het oppervlak door een zwaar metaal gekatalyseerd wordt.

Warburg denkt hierbij weer aan ijzer en ziet in deze reactie een omlegging van het CO<sub>2</sub>, waarbij dit in een vorm overgaat welke in staat is met een geactiveerd molecuul chlorophyll een binding aan te gaan<sup>69</sup>).

Dit proces, waarbij de „acceptor” zich vormt is in het 1e deel der lijn overheerschend.

Het wordt begrensd door de geringe hoeveelheden geactiveerde chlorophyllmoleculen. Wanneer we geringe hoeveelheden HCN toevoegen blijft de acceptorvorming

ruimschoots voldoende om de behoeften van het chlorophyll te dekken, pas wanneer meer en meer het ijzermozaïek bedekt wordt begint het HCN zijn invloed te doen gelden op de assimilatielijne.

Tevens is het duidelijk, dat bij grooter lichtintensiteit, wanneer de acceptorvorming limiteerend is, een geringe dosis HCN reeds een merkbare verlaging van de assimilatiesnelheid ten gevolge heeft.

Een merkwaardige vondst van Warburg is ook de invloed van een korte onderbreking der belichting. Het is duidelijk dat dan een acceptorophooping plaats moet vinden. Deze ophooping duurt zolang er nog geen evenwicht is tusschen de koolzuurconcentratie en die van den acceptor. Wanneer we nu weer belichten gaat de assimilatie gedurende korten tijd sneller dan eerst, totdat de hoeveelheid aanwezige acceptor is gedaald tot de evenwichtsquantiteit in belichten toestand. Het gevolg hiervan zou een snellere assimilatie moeten zijn bij intermitterend licht dan de hoeveelheid opvallende lichtenergie zou doen verwachten. We krijgen m. a. w. een hooger rendement.

11. *Slot.* Ofschoon het niet in mijn bedoeling heeft gelegen méér dan de belangrijkste litteratuur te behandelen, die op dit gebied verschenen is, wordt hier nog een lijst gegeven van de publicaties, welke voor het vraagstuk der assimilatie van belang zijn en voor belangstellenden haar nut kan hebben.

André, Bull. soc. chim. [4] 19, 266 (1916).

Korosy, Chem.-Ztg. 1915, I, 953.

Weber, Ber. botan. Ges. 38, 333 (1921).

Mazé, Compt. rend. 172, 173 (1921).

Wurmser, ibid. 171, 820, 1231 (1921).

Legendre, Compt. rend. soc. biol. 85, 207 (1921).

Dognom, ibid. 85, 112 (1921).

Henrici, Arch. Sci. phys. nat. 3, 276 (1921).

Wilmott, Proc. Roy. Soc. London B 92, 1304 (1921).

<sup>69</sup>) Warburg, Biochem. Z. 103, 188 (1920).

- Lubimenke, Compt. rend. 173, 365 (1922).  
 Freundler, *ibid.* 173, 1116 (1922).  
 Benecke, Z. angew. Botan. 13, 471 (1922).  
 Richter, Deut. med. Woch. 48, 348 (1922).  
 Duval Portiers, Compt. rend. soc. biol. 87, 617 (1922).  
 Iwanoff, Biochem. Z. 131, 140 (1922).  
 J. Peklo, Chem. News 129, 91 (1924).  
 Spoehr and Mc Gee, Science 59, 513 (1924).  
 Weigert, Z. physik. Chem. 109, 79 (1924).

## BOEKAANKONDIGINGEN.

661.713(002)

Die Cellulosefabrikation (Zellstoffabrikation) von Max Schubert, IV<sup>te</sup> umgearbeitete und vervollständigte Auflage von Ernst Altmann. Preis geh. 18 M., 279 pp. Verlag von M. Krayn, Berlin W.

Een boek als dit, dat geen „nieuws” bevat, heeft feitelijk alleen bestaansrecht als het de bekende zaken op een eigen manier behandelt en een overzichtelijk geheel biedt. Ten einde herhalingen te vermijden zijn gedeelten van verschillende procedé's na elkaar besproken, waardoor de overzichtelijkheid m.i. ver te zoeken is. Beter was het geweest al te uitvoerige bespreking van verouderde systemen te bekorten of te verwijderen. Wellicht was dan ook meer plaats gevonden voor nieuwere onderzoekingen. De uitvoering laat te wenschen over. De correctie is hier en daar slordig. 't Papier herinnert aan de boeken die in vollen oorlogstijd verschenen, wat thans voor een boek, dat 18 goudmark kost, toch niet meer noodig is. De figuren zijn — ook al door het papier — veelal onduidelijk. Een register ontbreekt. Het boek lijkt mij niet aanbevelenswaardig.

M. C. Siegmann.

\* \* \*

5(08)

The Advancement of Science, 1923. Addresses delivered at the 91<sup>st</sup> Annual Meeting of the British Association for the Advancement of Science; London, Murray 1923, 282 pag., price 6/-.

Zooals de titel aangeeft, zijn in dit boek vereenigd de verschillende toespraken, gehouden op de vergadering van de British Association in 1923 te Liverpool. Voorzitter was Rutherford, die het congres geopend heeft met een rede: „The Electrical Structure of Matter”, waarin een overzicht gegeven wordt van de vorderingen der natuurkunde in de laatste jaren. Behalve deze voordracht vindt men hier verder de lezingen, gehouden door de voorzitters der sectie-vergaderingen.

Van deze „Addresses”, die handelen over de meest uiteenlopende onderwerpen, mogen nog genoemd worden: Mc Lennan, On the Origin of Spectra en vooral Donnan, Some Aspects of the Physical Chemistry of Interfaces. Wat de andere onderwerpen aangaat, daarbij zal ook de niet-vakman nog wel iets van zijn gading vinden.

J. J. Meinsma.

\* \* \*

621.37(022)

W. R. Cooper, M. A., B. Sc., Electro-Chemistry Related to Engineering. Constable and Company Ltd., London, Bombay and Sydney, 1923. 136 blz., prijs geb. 12 sh.

Een verzameling opstellen over zeer uiteenlopende onderwerpen op dit gebied voor den ingenieur; niet-chemicus, van belang. Van den inhoud noemen wij: corrosie, electro-capillaire verschijnselen en hun technische toepassingen, Cottrell-precipitatie, invloed van een electrisch veld op plantengroei. In verband met den lezerskring, waarvoor het boek bestemd is, zijn de scheikundige beschouwingen vrij elementair gehouden. Daar-

tegenover staat een grondiger behandeling van de electro-technische onderwerpen dan wij dit in scheikundige verhandelingen gewend zijn. Dit maakt dat hoofdstukken, zooals die over corrosie en electro-capillariteit een wat eenzijdigen en onbevredigenden indruk maken; zeer geslaagd lijkt mij de bespreking van het Cottrell-procédé. Als geheel is het keurig uitgevoerd en rijk geïllustreerde boekje wel aan te bevelen, juist omdat de zaken hier eens van een anderen kant worden bekeken. De hooge prijs zal echter voor een grooten afzet een beletsel zijn.

G. van der Lee.

\* \* \*

68.1 + 668.5(022)

Marcel Hegelbacher, La parfumerie et la savonnerie; Paris, Librairie Garnier Frères, 1924, 200 blz.

De schrijver, ingénieur civil, heeft dit werkje bestemd voor iedereen, die zich rekenschap wil geven van de kwaliteit van de producten van parfumerie en zeep-industrie, welke dienen voor de verzorging van het lichaam. Hij geeft een serie formules, die de samenstelling van composities geven; enkele van deze recepten stellen ons in staat zelf deze producten te maken. Wat dit laatste betreft, behoeven fabrikanten niet bang te zijn voor concurrentie. De recepten zijn uit de vakliteratuur genomen. („Gattefosse” en „La parfumerie moderne”). De behandeling van de verschillende oliën en synthetische producten, evenals de zeepindustrie, is zeer oppervlakkig en wat het eerste gedeelte betreft zeer onvolledig. Uit bovenstaande werken is zeer veel overgenomen, b.v. het gedeelte over terpeenvrije oliën.

Samengevat: voor den vakman zonder eenige waarde, voor den chemicus van weinig waarde, door ontbreken van alle formules of chemische uiteenzettingen. Dat hier te lande bij den leek belangstelling voor dit gebied bestaat, lijkt mij zeer twijfelachtig.

K. Brackmann.

\* \* \*

778.6(022)

De kleurenfotografie op papier en glas, door L. C. C. Willekens; C. Morks Czn., Dordrecht; 59 pag., 5 fig. en gekleurde plaat.

Dit boekje, verschenen als no. 11 van de „Fotografische Bibliotheek”, en van een smakeloos geteekend en gekleurd omslagje voorzien, is bedoeld als een beknopte handleiding voor amateurs, die zich met het aantrekkelijk werk van kleurenfotografie willen bezighouden. Het kan als zoodanig door zijn praktische recepten wel goede diensten bewijzen, ofschoon de theoretische toelichting wel wat erg kort is. Na het maken van drie kleurdeelbeelden worden de pinotypie en de kooldruk besproken als middelen om gekleurde afdrucken te maken op papier, daarna de methode met rasterplaten (Autochrom, Agfa, Paget) en het maken van papierbeelden naar rasterplaten volgens de verlaten uitbleekmethode. Over het maken van de driekleuren autotypieën, zooals vóór in het boekje er een is afgedrukt, wordt verder niet gesproken, (als niet geheel tot de fotografische reproductie behorende) terwijl de allernieuwste methode, die met de Jospe-platen, evenmin genoemd wordt.

A. Slingervoet Ramondt.

## CORRESPONDENTIE, ENZ.

In verband met de afwezigheid van verscheidene redacteurs zal de behandeling van voor het Recueil inkomende handschriften vertraging ondervinden. Hetzelfde zal ook het geval zijn met hetgeen voor het Chem. Weekblad wordt ontvangen. De hoofdredacteur van dit tijdschrift (tevens redacteur-administrateur van het Recueil) is afwezig van 1 Aug. tot nadere aankondiging. Men zende hem dus noch brieven noch handschriften. Geoorlogerde drukproeven zende men terug aan de drukkerij.