

CHEMISCH WEEKBLAD

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

Hoofredacteur: Dr. W. P. JORISSEN, Leiden, Zoeterwoudsche Singel 15, telef. 648
(part. adres: Hooge Rijndijk 11, telefoon 1449).

Redactie-Commissie: Dr. G. C. A. van Dorp, Prof. Dr. N. Schoorl, S. Schwarz, Dr. A. J. C. de Waal.

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

INHOUD: Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Aanbieden en gevraagde betrekkingen. — Hoogewerff-Fonds. — Prof. Dr. E. Waldschmidt-Leitz, Die Struktur der Proteine auf Grund der enzymatischen Analyse. — J. H. Steinkamp, Bepaling van zwavel in gas (Laboratoriummededeeling). — Ir. E. A. J. H. Nicolas, Snelheidsmeters voor gasstroomen. — Dr. Ir. H. A. J. Pieters, Differentiaalmanometer met twee vloeistoffen. — Dr. J. Zimmermann, Het opsporen van vette olie in aetherische oliën. — Boekaankondigingen. — Chemische kringen. — Personalien, enz. — Ter bespreking ontvangen boeken. — Correspondentie, enz. — Vraag en aanbod.

MEDEDEELINGEN VAN HET ALGEMEEN BESTUUR DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

Aangenomen als leden:

C. P. A. van Eck, chem. doct., Roosendaal (N.Br.), leeraar R.K. Lycea.
A. E. J. Vickers, M. Sc., F.I.C., F.G.S., F.R.M.S., Buxton, (England), Mont Clair, White Knowle Road, research chemist, special interest geological chemistry.

Adresveranderingen:

H. J. N. Max, Soerabaja, p/a Ned. Indische Landbouw Mij., chem. techn. afdeling.
Dr. M. Kerbosch, Pengalengan (Java).
J. A. A. Ketelaar, chem. cand., Amsterdam (Z.), Hobbemakade 92, tel. 21613.
K. Peletier, chem. doct., Freie Schulgemeinde Wickersdorf, bei Saalfeld, (Saale), Deutschland.
Ir. J. Schotsman, Dieren, Julianastraat 9.
Ir. G. A. M. Heim, Arnhem, Huyghenslaan 26, ing. b. d. Alg. Kunstzijde Unie.
C. A. A. Melchior, chem. doct., Batavia, p/a Factory der Ned. Handel Mij.
Dr. W. H. Levelt, Amsterdam, Rijnstraat 109.
Ir. J. G. Smit, fabriek Poeloe Radja, Tandjang Balei 6 k, Sumatra, chem. ing. b. d. Rubber Cultuur Mij., Amsterdam.
A. J. G. Kaptein, chem. cand., Kampen, Vloeddijk, d. pl. soldaat 1, S.R.O.I., klasse P.

Chemische Kring Arnhem. Het Bestuur is als volgt samengesteld: Dr. Ir. W. Wessel, voorzitter, Dr. S. van Woerden, penningmeester, M. Lobstein, ap., secretaris, adres: Oosterbeek, Badhuisweg.

Het Bestuur van de Nederlandsche Chemische Vereeniging kreeg het verzoek van de „Associazione Italiana di Chimica Tessile e Coloristica” onze Vereeniging te doen vertegenwoordigen op het „Congresso Internazionale di Chimica Tessile e Coloristica” te Milaan op 11—15 Mei 1930.

Mochten bij een der leden plannen bestaan, deze bijeenkomst bij te gaan wonen, dan zou ondergeteekende daarvan zeer gaarne mededeeling ontvangen.

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

Aangeboden en gevraagde betrekkingen.

Aangeboden betrekkingen:

De Gedeputeerde Staten van Drenthe roepen sollicitanten op naar de betrekking van scheikundige-onderdirecteur bij den Provinciaal Keuringsdienst in Drenthe (Warenwet).

In aanmerking komen doctoren in de scheikunde, scheikundigeningenieurs en apothekers. Aanstelling geschiedt aanvankelijk voor den tijd van een jaar. Jaarwedde f 4700.— tot f 6000.— (1 éénjaarlijksche verhooging van f 100.—, 6 éénjaarlijksche verhoogingen van f 200.—). Pensioenstorting 8½%. Zij, met wie persoonlijke kennismaking gewenscht wordt, zullen daartoe worden opgeroepen. Stukken (adres op zegel) in te zenden vóór 6 Mei a.s. aan de Ged. Staten.

Aan het Chr. Lyceum te Zwolle, Veerallee, wordt gevraagd een leeraar in de scheikunde (13 u. met mogelijk enkele uren wiskunde). Inlichtingen en sollicitaties bij den rector Dr. H. Vissink.

Belangrijk bedrijf op levensmiddelengebied zoekt scheikundig ingenieur of Dr. (Drs.) in de chemie met practische ervaring in het onderzoek van levensmiddelen, goed op de hoogte van de moderne talen, niet ouder dan 35 jaren. Zie verder de advertentie in No. 1386 van dit Weekblad.

Technoloog of ingenieur gevraagd. Leeftijd tusschen 35 en 40 jaar, ruime ervaring op het gebied van moderne bedrijfsorganisatie. Zelfstandige werkkraft. Volkomen in staat zich uit te drukken in de moderne talen. Alleen zij gelieven te solliciteeren, die reeds een leidende positie hebben bekleed. Bij gebreken geschiktheid levenspositie. Discretie absoluut verzekerd. Zie verder adv. in No. 17 van dit blad.

Gevraagd gedipl. scheikundige. Sollicitatiën met voll. inlichtingen en opgave van verlangd salaris verzocht aan Prof. van Leersum, Ned. Inst. v. Volksvoeding, Mauritskade 57, Amsterdam.

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

Verspronckweg 100, Haarlem, telef. 12928.

Hoogewerff-Fonds.

De Commissie van Beheer van het Hoogewerff-Fonds maakt bekend, dat aanvragen om steun voor wetenschappelijk *chemisch-technisch* onderzoek volgens art. 2, derde lid, der Statuten, luidende: „Hem of haar, die een bepaald onderzoek wenscht te ondernemen, kan op aanvraag steun worden verleend, zoowel om zich, gedurende dat onderzoek, daaraan onbezorgd voor levensonderhoud te kunnen wijden, als om de kosten te bestrijden, die voor het onderzoek worden vereischt”, worden ingewacht bij den Secretaris van het Fonds, Prof. Ir. G. A. Brender à Brandis, van Hogenhoucklaan 59, 's-Gravenhage.

De uiterste termijn voor de inzending wordt, met het oog op Nederl. Indië, gesteld op 1 Sept. 1930; voor aanvragen uit Nederland is het echter wenschelijk deze vóór 15 Aug. 1930 in te zenden.

Het strekt in het belang van de aanvraag om daaraan c. q. toe te voegen afdrucken van vroegere publicaties van de hand van aanvrager of aanvraagster, voor zoover die publicaties met het onderwerp der aanvraag verband houden.

547.96 : 577.15

DIE STRUKTUR DER PROTEINE AUF
GRUND DER ENZYMATISCHEN ANALYSE ¹⁾

von

ERNST WALDSCHMIDT-LEITZ.

Unsere Auffassung von der Struktur der Eiweissstoffe ist in den letzten Jahren in eine neue Entwicklung eingetreten. Diese Entwicklung ist ausgegangen von dem Gedanken, dass die durch die klassischen Untersuchungen Emil Fischers festgestellte Peptidstruktur, eine wesentliche Beteiligung säureamidartig verknüpfter Aminosäuren am Eiweissaufbau, keine ausreichende Erklärung für die Eigenschaften und für das biologische Verhalten der Proteine biete. Allein diese Zweifel sind keine sehr glücklichen gewesen, sie haben die Eiweisschemiker viele Jahre lang irre geführt. Man hat dem Umstande zu wenig Rechnung getragen, dass die Zusammensetzung der natürlichen Eiweissstoffe eine weit mannigfaltigere ist als die der wenigen synthetischen Peptide, deren Eigenschaften man zum Vergleich heranzog. Gerade die Mannigfaltigkeit in der Zusammensetzung scheint indessen die besonderen Eigenschaften der Eiweissstoffe und die Besonderheiten ihres physiologischen Verhaltens zu bedingen. Zu diesem Schlusse führen die Beobachtungen und Ergebnisse unserer Untersuchungen über proteolytische Spezifität, über welche ich Ihnen heute berichten darf.

Bei der Konstitutionsermittlung vieler wichtiger Naturprodukte, nicht nur von Eiweiss, hat man der Bedeutung physiologisch-chemischer Methoden, insbesondere der enzymatischen, bis vor kurzem nur wenig Beachtung geschenkt. So wurden noch in den organellen Untersuchungen von N. Troensegaard ²⁾, denen die Eiweissforschung neue Impulse verdankt, die Verfahren des fermentativen Abbaus als zu gewaltsam angesehen, um die wirklichen Bausteine der Proteine zu liefern. Wir ziehen die entgegengesetzte Auffassung vor. Bei der Mannigfaltigkeit der möglichen und wohl auch bestehenden Kombinationen im Eiweiss und bei ihrer Empfindlichkeit gegenüber chemischen Eingriffen scheinen uns die fein auswählenden und schonenden Methoden der enzymatischen Spaltung in besonderem Masse berufen, leitende und unterscheidende Merkmale zu finden.

Allein die geringe Wertschätzung, deren sich die enzymatischen Methoden erfreuten, war zu einem gewissen Grade verständlich; denn diese waren in vielen Fällen nicht exakt genug entwickelt, sodass man sie als unzuverlässig empfand. Erst die Untersuchungen R. Willstätters ³⁾ haben die enzymatische Methodik auf eine sichere und entwicklungsfähige Grundlage gestellt. Für den erreichten Fortschritt war wesentlich die Ausarbeitung einer quantitativen Bestimmung der Enzyme auf der einen, die Ein-

führung neuer präparativer Methoden auf der anderen Seite.

Für die Analyse der Wirkungen eines Enzyms wie für seine Isolierung ist die Kenntnis seiner Menge und seines Reinheitsgrades eine erste Voraussetzung, also seine quantitative Bestimmung; sie beruht auf der Messung der spezifischen katalytischen Wirkung, welche bis heute noch das einzige sichere Kennzeichen der Enzyme darstellt. Für die Messung proteolytischer Reaktionen, die in der Sprengung von Säureamidbindungen, von Bindungen —CO—NH— bestehen, verfügen wir dabei über eine Anzahl ausgezeichneter chemischer Verfahren, welche die Bildung freier Carboxyl- oder aber freier Aminogruppen zu bestimmen erlauben. Zu ersteren gehören die bekannte Formoltitration nach S. P. L. Sørensen ⁴⁾ sowie die alkalimetrische Bestimmung von Aminosäuren und Peptiden nach R. Willstätter und E. Waldschmidt-Leitz ⁵⁾, zu letzteren das gasanalytische Verfahren von D. D. van Slyke ⁶⁾ und daneben die azidimetrische Bestimmung der basischen Gruppen in acetonhaltiger Lösung nach K. Linderström-Lang ⁷⁾, gewissermassen ein Gegenstück zur Titration der Carboxyle in Gegenwart von Alkohol. Mit jeder dieser Methoden lassen sich proteolytische Vorgänge exakt verfolgen. Unter den angeführten Verfahren bietet indessen die alkoholische Titration den besonderen Vorteil, dass sie verschiedene Arten proteolytischer Wirkungen, nämlich die Bildung von Aminosäuren neben der von Peptiden, zu unterscheiden erlaubt; die Salzbildung der Peptide mit Alkali ist nämlich schon bei geringerer Alkoholkonzentration eine vollständige, in alkoholischer Lösung verhalten sich die Peptide wie stärkere Säuren.

Die quantitative Bestimmung der Enzyme, deren Menge in „Enzym-Einheiten“ und deren Reinheitsgrad in „Enzym-Werten“ angegeben wird ⁸⁾, bildet die Grundlage ihrer Reinigung und ihrer Isolierung aus Enzymgemischen. In den Lösungen aus dem natürlichen Ausgangsmaterial finden sich die Enzyme nur selten für sich allein, sondern zumeist vergesellschaftet mit enzymatischen Begleitern, oft von ähnlichen Wirkungen; für die Beschreibung wie für die Anwendung einer einzelnen Komponente eines solchen Enzymgemisches ist aber die Abtrennung der begleitenden Enzyme eine unentbehrliche Voraussetzung. Hier haben neuartige präparative Verfahren, vor allem die Anwendung der Adsorption und des entgegengesetzten Prozesses, der Elution, welche von R. Willstätter ⁹⁾ in die Enzymchemie eingeführt wurden, zum Ziel geführt. Auf dem Gebiete der proteolytischen Enzyme haben zwei Beispiele der Trennung von Enzymgemischen zuerst besondere Bedeutung erlangt, die Trennung der Pankreasproteasen und die Trennung der Hefeproteasen ¹⁰⁾, von welchen ich Ihnen das erstere kurz beschreiben will; denn die Untersuchung der Spezifität an den einheitlichen proteolytischen Enzymen in diesen Fällen ist für das Problem der Eiweissstruktur wichtig geworden.

⁴⁾ Biochem. Z. 7, 43 (1907); 25, 1 (1910).

⁵⁾ Ber. 54, 2988 (1921).

⁶⁾ Ber. 43, 3170 (1910).

⁷⁾ Z. physiol. Chem. 173, 32 (1927/28).

⁸⁾ R. Willstätter und R. Kuhn, Ber. 56, 509 (1922/23).

⁹⁾ A. a. O.

¹⁰⁾ Siehe dazu R. Willstätter und W. Grassmann, Z. physiol. Chem. 153, 250 (1926).

¹⁾ Vortrag, gehalten auf der Tagung der Biochemischen Vereinigung der Niederlande in Utrecht am 23. November 1929.

²⁾ N. Troensegaard und J. Schmidt, Z. physiol. Chem. 133, 116 (1923/24).

³⁾ Untersuchungen über Enzyme, Julius Springer, Berlin 1928.

Gestatten Sie mir zuvor einige Worte über die Einteilung der proteolytischen Enzyme und über die Zusammensetzung der wichtigsten, bisher untersuchten proteolytischen Enzym-Systeme. Die heute geltende Einteilung der Proteasen ist gegründet auf Unterschiede in der spezifischen Wirkungsweise, auf welche ich später noch eingehen werde. Unter den Proteasen hat man heute die vier Hauptgruppen der Pepsinasen, der Tryptasen, der Papainasen und der Ereptasen zu unterscheiden, deren Nomenklatur von den historischen Bezeichnungen Pepsin, Trypsin, Papain und Erepsin sich ableitet. Tabelle 1 gibt Aufschluss über die Anzahl und die Natur der bisher beobachteten Vertreter aus diesen vier Hauptgruppen in den bis jetzt näher untersuchten Enzymgemischen, im Pankreassekrete, in tierischen Organen und Geweben, in den farblosen Blutzellen und in pflanzlichen Zellen, z.B. in der Hefe.

Tabelle 1.

Zusammensetzung proteolytischer Systeme verschiedener Herkunft.

Tier. Verdauungs- trakt ¹¹⁾ (Pankreas + Darm)	Tier. Organe ¹²⁾	Hefezellen ¹³⁾	Farbl. Blutkörper- chen ¹⁴⁾
Proteinase (Trypsin-Typ)	Proteinase (Papain-Typ)	Proteinase (Papain-Typ)	Proteinase (Trypsin-Typ)
Tryptische Carboxy- polypeptidase	Katheptische Carboxypoly- peptidase	„ (Papain-Typ)	„ (Papain-Typ)
Amino-Polypepti- dase	Aminopoly- peptidase	Aminopoly- peptidase	Carboxypolypepti- dase Aminopolypeptidase
Dipeptidase	Dipeptidase	Dipeptidase	Dipeptidase

Sie ersehen daraus, dass in den pankreatischen Sekreten, auch in den Auszügen aus Pankreas, vier besondere proteolytische Enzyme, zwei tryptische und zwei ereptische, in der Hefezelle drei verschiedene proteolytische Katalysatoren nachgewiesen worden sind. Zu den tryptischen Enzymen im Pankreas gehört die Pankreas-Proteinase, unter dem Namen Trypsin schon lange bekannt, und daneben eine sogenannte Carboxypolypeptidase, während das ereptische Enzymgemisch aus einer Aminopolypeptidase und einer Dipeptidase besteht. Wir messen und unterscheiden diese vier Enzyme durch ihre Wirkung auf spezifische Substrate, ein höhermolekulares Protein, Casein, für die Proteinase, Chloracetyl-tyrosin für die Carboxypolypeptidase, Leucyl-glycyl-glycin, ein Tripeptid, für die Aminopolypeptidase und ein Dipeptid, Leucyl-glycin, für die Dipeptidase.

Die Auflösung dieses Enzymgemisches, die wir durchgeführt haben, beruht auf den feinen Abstufungen in den Adsorptionsaffinitäten der einzelnen Enzyme zu verschiedenen basischen Adsorbentien bei bestimmter Wasserstoffzahl. So erreicht man eine erste Trennung des Gemisches nach den tryptischen Enzymen einerseits, den ereptischen andererseits durch Einwirkung des Tonerdegels C_γ , von der Zusammensetzung $Al(OH)_3$, und zwar bei saurer

Reaktion ¹⁵⁾: in den Adsorptionsmutterlaugen verbleiben dabei Proteinase und Carboxypolypeptidase, während die ereptischen Enzyme, welche allein der Adsorption unterliegen, in den mit Alkali bereiteten Elutionen der Tonerde frei von tryptischen Wirkungen gewonnen werden. Die weitere Auflösung des tryptischen Enzymgemisches in die einzelnen Komponenten gelingt mit dem nämlichen Adsorbens Tonerde, aber bei neutraler Reaktion ¹⁶⁾: unter diesen Bedingungen wird die Carboxypolypeptidase von der Tonerde aufgenommen und die Proteinase verbleibt in der Adsorptionsrestlösung in proteolytisch einheitlicher Form. Auch die Scheidung des Gemisches der ereptischen Enzyme, Dipeptidase und Aminopolypeptidase, durch spezifische Adsorbentien ist durchgeführt ¹⁷⁾: sie beruht auf der Einwirkung eines stärker basischen Adsorbens, Ferrihydroxyd, bei saurer Reaktion, welches auswählend mit dem dipeptidspaltenden Enzym reagiert.

Der Gang der präparativen Vornahmen, welche die adsorptive Abscheidung der vier einzelnen proteolytischen Enzyme aus Pankreas gestatten, ist durch nachstehendes Schema veranschaulicht:

Proteinase, Carboxypolypeptidase, Aminopolypeptidase,
Dipeptidase

Tonerde C_γ^+ bei $pH = 4$

Adsorptionsrestlösung:

Elution:

Proteinase, Carboxypolypeptidase

Aminopolypeptidase,
Dipeptidase

+

Tonerde C_γ bei $pH = 7$

Eisenhydroxyd bei $pH = 4$

Adsorptionsrestlös.: Elution: Adsorptionsrestlös.: Elution:

Proteinase Carboxypolypepti- Aminopolyp- Dipeptidase
dase tidase

Das Adsorptionsverhalten dieser vier proteolytischen Enzyme findet man in bewertenswerter Masse unabhängig von ihrer Herkunft und vom Reinheitsgrad; es scheint durch Begleitstoffe nicht wesentlich beeinflusst und eine Eigenschaft der Enzyme selbst zu sein. Man hat in diesem Falle die Adsorption wohl als eine elektrochemische Reaktion zwischen Enzym und Adsorbens im Sinne der Anschauungen von L. Michaelis ¹⁸⁾ zu verstehen; denn es hat sich in neueren Untersuchungen gezeigt ¹⁹⁾, dass nicht die Gele mit grosser Oberflächenentwicklung, sondern dass kristallisierte Oxyhydrate und Oxyde, z. B. Mineralien wie Bauxit, die auswählendsten Adsorbentien sind.

Die Isolierung der einheitlichen proteolytischen Enzyme wird ergänzt durch Untersuchungen über Eigenschaften und Wirkungsweise gewisser Hilfsstoffe der Proteolyse, gewisser spezifischer Aktivatoren. So wirkt die Enterokinase aus der Darmschleimhaut ²⁰⁾ als spezifischer Hilfsstoff für die tryptischen Enzyme. Sie bildet nämlich mit Pankreasproteinase wie auch mit pankreatischer Carboxy-

¹¹⁾ Siehe dazu E. Waldschmidt-Leitz und A. Purr, Ber. 62, 2217 (1929).

¹²⁾ E. Waldschmidt-Leitz, A. Schöffner, J. J. Bek und E. Blum, Z. physiol. Chem. 188, 17 (1929/30).

¹³⁾ Siehe dazu R. Willstätter und W. Grassmann, Z. physiol. Chem. 153, 250 (1926); W. Grassmann, ebenda 167, 202 (1927); W. Grassmann und H. Dyckerhoff, ebenda 179, 41 (1928).

¹⁴⁾ Vgl. R. Willstätter, E. Bamann und M. Rohdewald, Z. physiol. Chem. 185, 267 (1929).

¹⁵⁾ Zufolge E. Waldschmidt-Leitz und A. Harteneck, Z. physiol. Chem. 147, 286 (1925); E. Waldschmidt-Leitz, A. Schöffner und W. Grassmann, ebenda 156, 68 und zwar 82 (1926).

¹⁶⁾ Zufolge E. Waldschmidt-Leitz und A. Purr, Ber. 62, 2217 (1929).

¹⁷⁾ Zufolge E. Waldschmidt-Leitz, A. K. Balls und J. Waldschmidt-Graser, Ber. 62, 956 (1929).

¹⁸⁾ Biochem. Z. 7, 488 (1907/08); L. Michaelis und M. Ehrenreich, ebenda 10, 283 (1908); 25, 359 (1910).

¹⁹⁾ Nach demnächst zu veröffentlichenden Versuchen gemeinsam mit O. Kostelitz und G. F. Hüttig.

²⁰⁾ Vgl. N. P. Schepowalnikow, Inauguraldissertation, St.-Petersburg 1899.

polypeptidase dissoziabile Additionsverbindungen, deren Bedeutung, wie Sie später noch näher sehen werden, in einer Erweiterung des enzymatischen Spezifitätsbereiches besteht.²¹⁾ Eine Aktivierung von ähnlicher Bedeutung erfahren die Enzyme aus der Gruppe der Papainasen, beispielsweise Papain²²⁾ oder Proteinase und Carboxypolypeptidase aus tierischen Organen und Geweben²³⁾ durch einen natürlichen, mit den Enzymen vergesellschafteten Aktivator, Phytokinase,²⁴⁾ bzw. Zookinase, deren Wirkung durch Blausäure oder Schwefelwasserstoff ersetzt werden kann. Die Untersuchung dieser spezifischen Aktivatoren hat wichtige Beiträge zur Aufklärung der enzymatischen Wirkungsweise erbracht.

Die allgemeine Wirkung der verschiedenen, am Eiweissabbau beteiligten Enzyme beschränkt sich, soweit wir wissen, auf die Auflösung von Säureamidbindungen, von Bindungen $-\text{CO}-\text{NH}-$, wie sie in den Peptiden vorliegen²⁵⁾; wie die eingehendere Untersuchung ihrer Spezifität gezeigt hat, unterscheiden sich die einzelnen Enzyme dagegen wesentlich in ihrer Wirkungsweise. Bevor ich auf eine Besprechung ihrer besonderen Wirkungsweise eingehe, möchte ich Sie daher kurz mit den Ergebnissen der Spezifitätsprüfung an natürlichen und synthetischen Substraten bekannt machen. Zwar ist die Angreifbarkeit natürlicher Proteine durch einzelne proteolytische Enzyme in mancher wesentlichen Beziehung schon lange bekannt; aber durch die neueren Befunde mit gereinigten Enzymen sind die älteren Ergebnisse doch beträchtlich erweitert, häufig auch richtig gestellt worden.

So kann es, wie Sie aus der nachfolgenden Tabelle 2 ersehen, heute als gesichert gelten, dass keiner der bekannten Eiweissstoffe durch ereptisches Enzym, tierischen oder pflanzlichen Ursprungs, angegriffen wird.²⁵⁾ Hinsichtlich ihrer Spaltbarkeit durch Vertreter aus den drei anderen Gruppen proteolytischer Enzyme nimmt eine Klasse von Proteinen eine Sonderstellung ein. Es sind die Protamine aus Fischsperma, Körper von verhältnismässig einfacher Zusammensetzung. Sie sind ausgezeichnet durch ihre Unangreifbarkeit durch Pepsin und Papain auf der einen, durch ihre Spaltbarkeit schon mittels nicht aktivierter Carboxypolypeptidase auf der anderen Seite. Es ist noch zweifelhaft, ob diese Sonderstellung der Protamine auf ihre geringere Molekulargrösse, es ist auch möglich, dass sie auf ihre einfachere Zusammensetzung zurückzuführen ist. So hat man angenommen, dass das Sturin aus Störsperma, welches unter den Protaminen durch seine Resistenz gegenüber der Carboxypolypeptidase ausgezeichnet ist, diese Eigenschaft seiner besonderen Zusammensetzung, nämlich dem Fehlen des Prolins unter seinen Bausteinen, verdankt.²⁶⁾ In diesem Falle, der kein vereinzelter ist, erlaubt also die Analyse der enzymatischen Spezifität zwischen nahe verwandten Ver-

tretern aus der nämlichen Gruppe von Eiweissstoffen zu unterscheiden.

Von den Protaminen abgesehen, werden die enzymatisch zerlegbaren Proteine von Carboxypolypeptidase nicht angegriffen; man beobachtet ihre Spaltung aber mit Pepsin und mit Papain, auch mit der aktivierten tryptischen Proteinase. Die Wirkungen von Pepsinase, Tryptase und Papainase in diesen Fällen sind indessen nicht identisch, sie unterscheiden sich vielmehr nach der Natur der gebildeten Spaltprodukte.

Tabelle 2.

Spezifische Spaltbarkeit von Proteinen.
(Angaben bedeuten: — = negative + = positive ++ = verstärkte Hydrolyse, 0 = nicht geprüft).

Protein	Ereptasen Papain	Papainasen Papain	Carboxypolypept. akt.	Tryptasen Carboxypolypept. nichtakt.	Proteinase akt. nichtakt.	Pepsinase
Casein, Histon, Fibroin, Gela- tine, Gliadin, Zein, Albumine, Globuline	—	+	—	—	+	+
Protamine:						
Clupein	—	—	++	+	+	—
Salmin	—	—	++	+	+	—
Scombrin	—	—	++	+	+	—
Sturin	—	—	0	—	+	—
Skleroproteine:						
Seidenfibroin, Keratine	—	—	—	—	—	—

Aus der Tabelle ist auch zu ersehen, dass eine enzymatische Spaltbarkeit tierischer Gerüstsubstanzen, unter ihnen von Seidenfibroin oder von Keratinen, noch nicht beobachtet worden ist. Man hat daraus zu folgern, dass die Eiweissstoffe dieser Gruppe, ihrer besonderen physiologischen Aufgabe entsprechend, auch strukturell eine Sonderstellung einnehmen werden.

Bedeutsamer und weitgehender sind die Fortschritte, welche die Spezifitätsprüfung der einzelnen Proteasen an synthetischen Substraten zu verzeichnen hat; denn sie haben für die Beurteilung des Mechanismus proteolytischer Reaktionen wie für die Auffassung der Eiweissstruktur selbst besondere Bedeutung erlangt.

Die enzymatische Spaltbarkeit synthetischer Peptide ist bekanntlich zuerst von E. Fischer erwiesen worden; sie bildete eine der wichtigsten Stützen für die Annahme einer wesentlichen Beteiligung von

²¹⁾ E. Waldschmidt-Leitz, Z. physiol. Chem. 132, 181 (1923/24).

²²⁾ R. Willstätter und W. Grassmann, Z. physiol. Chem. 138, 184 (1924).

²³⁾ E. Waldschmidt-Leitz, A. Schäffner, J. J. Bek und E. Blum, Z. physiol. Chem. 188, 17 (1929/30).

²⁴⁾ Vgl. dazu W. Grassmann und H. Dyckerhoff, Z. physiol. Chem. 179, 41 und zwar 50 (1928); O. Ambros und A. Harteneck, ebenda 181, 24 (1928/29).

²⁵⁾ Vgl. E. Waldschmidt-Leitz, Ber. 59, 3000 (1926).

²⁶⁾ Vgl. E. Waldschmidt-Leitz und Th. Kollmann, Z. physiol. Chem. 166, 262 (1927).

Peptidbindungen am Aufbau des Eiweissmoleküls. Ihre Bedeutung wurde noch erhöht durch die Beobachtung, dass der Angriff der proteolytischen Enzyme sich auf die aus den natürlich vorkommenden optischen Antipoden der Aminosäuren aufgebauten Peptide beschränkte. Nach E. Fischer und E. Abderhalden²⁷⁾ sollten indessen nicht alle Peptide, auch aus den natürlich vorkommenden Aminosäureantipoden aufgebaute, enzymatisch zerlegbar sein; man unterschied zwischen spaltbaren und nicht spaltbaren Peptiden. Diese Unterscheidung hat sich als unrichtig erwiesen, sie war nur auf die zu jener Zeit noch ungenügende Entwicklung der enzymatischen Methodik zurückzuführen. Soviel wir heute wissen, sind alle Peptide, sofern sie nur natürliche optische Isomere der Aminosäuren enthalten, enzymatisch zerlegbar, unabhängig von der Anzahl und der Anordnung der Aminosäuren selbst. Sie unterscheiden sich indessen in sehr ausgeprägtem Masse in ihrer Spaltbarkeit durch die einzelnen proteolytischen Enzyme, deren Aufklärung man der Gewinnung proteolytisch einheitlicher Enzympräparate verdankt.

Synthetische Substrate für Pepsin oder Papain sind noch nicht bekannt. Unsere Erfahrungen über die spezifische Spaltbarkeit synthetischer Peptide beschränken sich daher auf die Wirkungen der tryptischen und ereptischen Enzyme. Hier hat sich die Feststellung ergeben, dass die spezifische Angreifbarkeit eines Peptides durch Dipeptidase und durch Aminopolypeptidase durch die Länge der Peptidkette bestimmt wird²⁸⁾, während für die Spaltbarkeit durch Carboxypolypeptidase ausserdem die Natur der Aminosäurebausteine entscheidend ist; diese bedingt, neben dem Einfluss der Kettenlänge, den Spezifitätsunterschied zwischen ereptischer und tryptischer Peptidase.²⁹⁾ Wie aus Tabelle 3 hervorgeht, stellen die Dipeptide in den meisten Fällen spezifische Substrate der Dipeptidase dar; von Aminopolypeptidase werden Dipeptide überhaupt nicht, von Carboxypolypeptidase nur in einigen Fällen besonderer Zusammensetzung zerlegt. So ist die Spaltbarkeit der in der Tabelle angeführten beiden Dipeptide Phenyl-alanyl-arginin³⁰⁾ und Glutaminyl-tyrosin³¹⁾ durch die tryptische Peptidase auf die Gegenwart besonderer Aminosäurereste, Arginin, bzw. Tyrosin, zurückzuführen. Der besondere Einfluss bestimmter Aminosäurereste wird für das Tyrosin aus dem Vergleich der Angreifbarkeit tyrosinfreier und tyrosinhaltiger Polypeptide erkennbar. Eine Verlängerung der Peptidkette in Dipeptiden wie Glycyl-glycin oder Leucyl-glycin allein durch Einführung von Glycinresten bedingt noch keine Spaltbarkeit durch tryptisches Enzym, wohl hingegen die Einführung eines Tyrosinrestes. Wie die Tabelle belegt, unterliegt nämlich schon das tyrosinhaltige Tripeptid Leucyl-glycyl-tyrosin und ebenso das

Tetrapeptid Leucyl-diglycyl-tyrosin oder das Penta-peptid Leucyl-triglycyl-tyrosin der Hydrolyse durch tryptische Carboxypolypeptidase. Unter diesen stellt das tyrosinhaltige Pentapeptid bereits ein spezifisches tryptisches Substrat dar, es wird von ereptischer Polypeptidase nicht mehr zerlegt, während Tri- und Tetrapeptid noch Spaltbarkeit durch Aminopolypeptidase aufweisen. Ihre Zerlegung durch tryptisches und ereptisches Enzym zugleich beruht indessen nicht auf einer Uebereinstimmung der beiden Enzymwirkungen. Es hat sich vielmehr gezeigt, dass die Spaltung durch Carboxypolypeptidase von der Carboxylgruppe der Peptide her einsetzt und nach der Abspaltung des endständigen Tyrosins zum Stillstande kommt, während die Hydrolyse durch Aminopolypeptidase von der Seite der freien Aminogruppe her erfolgt.³²⁾ Von ähnlichem Einfluss auf die tryptische Spezifität findet man nach E. Abderhalden³³⁾ ausser dem Tyrosin noch eine Reihe anderer Aminosäurereste, beispielsweise Cystin und Tryptophan.

Tabelle 3.

Spezifische Spaltbarkeit von Peptiden.

(Angaben bedeuten: — = negative, + = positive, ++ = verstärkte Hydrolyse, 0 = nicht geprüft).

Peptid	Ereptasen:		Tryptase:	
	Dipeptidase	Aminopolypeptidase	Carboxypolypeptidase	
			aktiviert	nicht aktiviert
Dipeptide:				
Glycyl-glycin	+	—	—	—
Leucyl-glycin	+	—	—	—
Glycyl-tyrosin	+	—	—	—
Histidyl-glycin	+	—	—	—
Phenyl-alanyl-arginin	+	—	++	+
Glutaminyl-tyrosin	+	—	+	0
Polypeptide:				
Leucyl-tri-glycin	—	+	—	—
Leucyl-triglycyl-leucyl-triglycyl-leucyl-triglycyl-leucyl-pentaglycin	—	+	—	—
Leucyl-glycyl-tyrosin	—	+	++	+
Leucyl-diglycyl-tyrosin	—	+	++	+
Leucyl-triglycyl-tyrosin	—	—	++	+

Auch die Frage, die durch die angeführten Befunde aufgeworfen wird, auf welche tieferen Ursachen nämlich die Spezifitätsunterschiede der einzelnen proteolytischen Enzyme zurückzuführen sind, ist heute der Beantwortung zugänglich. Man verdankt ihre Lösung den Untersuchungen über die spezifische Spaltbarkeit von Peptidderivaten. Denn es sind bestimmte strukturelle Voraussetzungen, welche die Spaltbarkeit eines Peptides durch eines der Enzyme bedingen und welche in Zusammenhang stehen mit der Wirkungsweise des Enzyms, der Art seiner Anlagerung an das Substrat.³⁴⁾

So geht aus der Spaltbarkeit von Peptiden und Peptidderivaten durch die ereptischen Enzyme, Dipeptidase und Aminopolypeptidase, hervor, dass diese Enzyme für ihre Reaktion die Gegenwart einer

²⁷⁾ Z. physiol. Chem. 46, 52 (1905).²⁸⁾ Vgl. W. Grassmann, Z. physiol. Chem. 167, 202 (1927); W. Grassmann und H. Dyckerhoff, ebenda 175, 18 (1928); Ber. 61, 656 (1928) (Hefe-Enzyme); E. Waldschmidt-Leitz, A. K. Balls und J. Waldschmidt-Graser, Ber. 62, 956 (1929) (Darm-Enzyme).²⁹⁾ Vgl. E. Waldschmidt-Leitz, W. Grassmann und H. Schlatter, Ber. 60, 1906 (1927); E. Waldschmidt-Leitz, A. Schöffner, H. Schlatter und W. Klein, ebenda 61, 299 (1927/28).³⁰⁾ E. Waldschmidt-Leitz, W. Klein und A. Schöffner, Ber. 61, 2092 (1928).³¹⁾ E. Abderhalden und E. Schwab, Fermentforschung 9, 501 (1928).³²⁾ Nach noch unveröffentlichten Versuchen mit A. K. Balls.³³⁾ Naturwissenschaften 16, 396 (1928).³⁴⁾ Siehe dazu E. Waldschmidt-Leitz und W. Klein, Ber. 61, 640 (1928); E. Waldschmidt-Leitz, W. Klein und A. Schöffner, ebenda 61, 2092 (1928).

freien Aminogruppe in den Substraten benötigen, nach deren Substitution, z. B. durch Säurereste, der enzymatische Angriff unterbleibt. Weiterhin ergab sich die Feststellung, dass die Anwesenheit einer freien Carboxylgruppe in Nachbarschaft zu der zu spaltenden Peptidbindung für die Wirkung der Dipeptidase notwendig, für die der Aminopolypeptidase aber hinderlich ist. Daher bemerkt man keine Zerlegung von Dipeptiden durch die Polypeptidase, und die Wirkung der ereptischen Enzyme, welche sich zur Anlagerung der freien Aminogruppe bedienen, betrifft daher die Abspaltung des die freie Aminogruppe tragenden Aminosäurerestes. Diese Befunde entsprechen der zuerst von H. v. Euler und K. Josephson³⁵⁾ für die Dipeptidase entwickelten Vorstellung, nach welcher das Enzym durch Vermittlung einer aktiven Aldehyd- oder Ketogruppe im Enzymmolekül mit der Aminogruppe des Substrates unter Bildung einer Schiffischen Base reagiert.

Von der Wirkungsweise der ereptischen Enzyme ist die der tryptischen wesentlich unterschieden. Denn nach unseren Befunden ist für die Anlagerung tryptischer Carboxypolypeptidase die Gegenwart einer freien NH_2 -Gruppe in den Substraten belanglos, eine freie Carboxylgruppe dagegen erforderlich. Die Anlagerung des tryptischen Enzyms erfolgt also an das Carboxyl, durch dessen Ionisation sie bestimmt zu sein scheint; dem entspricht, dass die tryptische Hydrolyse von Peptiden mit der Abspaltung der die Carboxylgruppen tragenden Reste beginnt. Die für die tryptische Angreifbarkeit erforderliche Ionisation des Carboxyls wird in den Peptiden selbst bewirkt durch die Gegenwart bestimmter Aminosäuren, so des Tyrosins. Ihr Einfluss wird besonders anschaulich belegt durch die Tatsache, dass es gelingt, Di- und Polypeptide, welche spezifische ereptische Substrate darstellen, durch Carboxypolypeptidase nicht angegriffen werden, durch Substitution der freien Aminogruppe mit einem Acylreste in spezifische tryptische Substrate umzuwandeln: Glycyl-glycin beispielsweise wird nur durch die Dipeptidase, Benzoyl-glycyl-glycin dagegen nur durch Carboxypolypeptidase hydrolysiert.

Die Deutung der Carboxypolypeptidasewirkung als einer Ionenreaktion, einer Reaktion zwischen Substrat-Anionen und Enzym-Kationen, scheint auch für die Wirkungen eines anderen tryptischen Enzyms, der Pankreasproteinase, zuzutreffen. Denn nach einer vor einigen Jahren von J. H. Northrop³⁶⁾ entwickelten und experimentell begründeten Vorstellung ist die Wirkung des Pankreastrypsins bei der Proteolyse auf seine Reaktion mit den Protein-Anionen zu beziehen. Hierdurch unterscheidet sie sich von der Wirkungsweise peptischen Enzyms, des Pepsins, welche in der Reaktion mit den Protein-Kationen besteht. Diese Vorstellungen werden ergänzt durch die Untersuchungen von R. Willstätter und Mitarbeitern³⁷⁾ über die Wirkungsweise einer anderen Gruppe von Proteasen, der Papainasen, deren Angriff auf die Reaktion mit den elektrisch neutralen, den isoelektrischen Proteinteilchen zurückgeführt wird; denn die Abhängigkeit der Papainase-

Wirkung von der Wasserstoffzahl wechselt mit der elektrochemischen Natur des Proteins, ihr Optimum entspricht der isoelektrischen Reaktion. Auch diese Vorstellung wird indessen durch die Prüfung der Spaltbarkeit von Substraten bekannter Struktur, welche man noch nicht aufgefunden hat, noch zu erhärten sein.

Die Untersuchungen über Spezifität und Wirkungsweise der proteolytischen Enzyme finden ihre Anwendung bei der Beurteilung der Eiweisstruktur. Unter den bis jetzt gewonnenen Ergebnissen kommt davon zwei Feststellungen allgemeinerer Art besondere Bedeutung zu: einmal der Tatsache, dass die Wirkung aller bekannten proteolytischen Enzyme, soweit sie chemisch messbar ist, in der Auflösung von Säureamidbindungen besteht, in der Freilegung von Amino- und Carboxylgruppen in äquivalenten Mengen; sodann dem Befund, dass für den Angriff aller untersuchten Enzyme, unter ihnen der Protamine spaltenden Carboxypolypeptidase, die Gegenwart entweder einer freien Amino- oder einer freien Carboxylgruppe oder beider in den Substraten erforderlich ist. Wir folgern daraus, dass die enzymatisch zerlegbaren Proteine freie NH_2 - oder COOH -Gruppen zugleich enthalten müssen und dass eine wesentliche Beteiligung zyklischer Komplexe, etwa von Dioxopiperazinen, am Aufbau dieser Proteine sehr unwahrscheinlich ist. Dem entspricht, dass sich Dioxopiperazine gegenüber proteolytischem Angriff als resistent erweisen.³⁸⁾

Mit dieser Folgerung, dass die Wirkung der am Eiweissabbau beteiligten Enzyme sich auf die Lösung von Peptidbindungen beschränkt und dass diese das wesentliche strukturelle Merkmal der Eiweisstoffe darstellen, stehen in Einklang die Ergebnisse der fraktionierten enzymatischen Proteolyse durch einheitliche proteolytische Enzyme, über welche ich Ihnen noch kurz berichten will.

Durch aufeinanderfolgende Einwirkung der einzelnen proteolytischen Enzyme ist es möglich gewesen, den Abbau einer Anzahl von Eiweisstoffen, so der Protamine³⁹⁾, des Thymushistons⁴⁰⁾ und des Caseins⁴¹⁾, in eine Reihe von Zwischenstufen zu zerlegen. Es hat sich dabei ergeben, dass die Wirkung jedes einzelnen der Enzyme nach einer ganz bestimmten Leistung zum Stillstand kommt und dass die Leistungen der einzelnen Enzyme, an der Bildung freier Aminogruppen oder Carboxyle in äquivalenten Mengen gemessen, in einfachen, ganzzahligen Verhältnissen zueinander stehen. Tabelle 4 belegt dies an einigen Beispielen; sie zeigen die stufenweise Hydrolyse zweier Protamine, des Clupeins aus der Heringsmilch und des Scombrins aus der Makrele, sowie des Thymushistons. Aus den einfachen ganzzahligen Verhältnissen der enzymatischen Einzelleistungen geht hervor, dass die Wirkung jedes Enzyms sich auf die Auflösung von Peptidbindungen beschränkt und dass der Anteil eines einzelnen Enzyms an der Gesamthydrolyse einen einfachen

³⁸⁾ E. Waldschmidt-Leitz und A. Schäffner, Ber. 58, 1356 (1925).

³⁵⁾ Z. physiol. Chem. 157, 122 und zwar 124 und 137 (1926); K. Josephson und H. v. Euler, ebenda 162, 85 (1926/27.)

³⁶⁾ Naturwissenschaften 11, 713 (1923).

³⁷⁾ R. Willstätter, W. Grassmann und O. Ambros, Z. physiol. Chem. 151, S. 307 (1925/26).

³⁹⁾ E. Waldschmidt-Leitz, A. Schäffner und W. Grassmann, Z. physiol. Chem. 156, 68 (1926) (Clupein); unveröffentlichte Versuche von E. Waldschmidt-Leitz und Fr. Ziegler (Scombrin) und von E. Waldschmidt-Leitz und J. Kahn (Salmin).

⁴⁰⁾ E. Waldschmidt-Leitz und G. Künstner, Z. physiol. Chem. 171, 290 (1927).

⁴¹⁾ E. Waldschmidt-Leitz und E. Simons, Z. physiol. Chem. 156, 99 (1926).

Bruchteil der insgesamt lösaren Peptidbindungen darstellt. Diese gilt, wie die Tabelle zeigt, auch für die Wirkung des Pepsins, welchem man häufig eine besondere Aufgabe bei der Proteolyse zuzuschreiben geneigt war.

Tabelle 4.

Fraktionierte enzymatische Proteolyse.

(Enzymeinwirkung vorgenommen bis zum Stillstand der Einwirkung, durch erneute Enzymzugabe kontrolliert; Angaben beziehen sich auf 0.20 g Substrat).

Versuch Nr.	Substrat	Reihenfolge der Enzyme	Zuwachs ccm 0.2 n COOH	ccm 0.2 n NH ₃	Leistungsanteil (%)	Leistungs- verhältnis
1	Clupein	Carboxypolypeptidase, nicht akt.	0.9	0.9	20	1
		Aminopolypeptidase	0.9	1.0	20	1
		Pankreasproteinase + Carboxypolypeptidase, aktiviert	0.9	0.8	20	1
		Dipeptidase	1.7	1.6	40	2
2	Scombrin	Carboxypolypeptidase, nicht aktiviert	0.6	0.6	11	1
		Aminopolypeptidase	1.8	1.8	33	3
		Pankreasproteinase + Carboxypolypeptidase, aktiviert	1.2	1.2	22	2
		Dipeptidase	1.8	1.8	33	3
3	Thymus- histon	Pepsin	0.75	0.75	10	1
		Carboxypolypeptidase, nicht akt.	0.76	0.75	10	1
		Pankreasproteinase + Carboxypolypeptidase, aktiviert	2.75	2.75	39	4
		Dipeptidase	2.80	2.78	40	4

Die einfachen ganzzahligen Verhältnisse der enzymatischen Einzelleistungen bei der Proteinhydrolyse entsprechen den Ergebnissen der fraktionierten Hydrolyse synthetischer Peptide. Um hier nur ein Beispiel dafür anzuführen, wird die Aufspaltung des Pentapeptides Leucyl-triglycyl-tyrosin zunächst durch Carboxypolypeptidase, darauf durch Aminopolypeptidase und endlich durch Dipeptidase ein Verhältnis der jeweils gelösten Peptidbindungen wie 1 : 2 : 1 ergeben.⁴²⁾ Denn die Einwirkung der Carboxypolypeptidase führt nur zur Abspaltung des endständigen Tyrosins, entsprechend der Aufspaltung einer Peptidbindung; die nächstfolgende Einwirkung von Aminopolypeptidase führt zur Lösung zweier Bindungen mit der Abspaltung von Leucin und dann von Glykokoll; das verbleibende Dipeptid Glycyl-glycin endlich wird durch die Dipeptidase zerlegt. So vermitteln die Modellversuche an synthetischen Peptiden für das Verständnis der beobachteten ganzzahligen Verhältnisse beim fraktionierten Eiweissabbau eine anschauliche Grundlage. Es ergibt sich daraus die Schlussfolgerung, dass die enzymatisch zerlegbaren Proteine im wesentlichen aus Peptidketten aufgebaut sind im Sinne der Vorstellungen Emil Fischers.

Diese Vorstellung darf indessen nur für die enzymatisch spaltbaren Proteine Gültigkeit beanspruchen. Die grosse Gruppe der tierischen Skelettsubstanzen, welche man enzymatisch unangreifbar findet, scheint

auch in struktureller Hinsicht eine besondere Stellung einzunehmen. Aus kürzlich mitgeteilten Beobachtungen⁴³⁾ geht hervor, dass diese Körper zwar gleichfalls längere Peptidketten im Molekül vorgebildet enthalten; allein es scheint, dass diese durch endständige Verknüpfung ihrer Aminogruppen und Carboxyle zu längeren, gestreckten Ringsystemen vereinigt vorliegen. Diese Anschauung steht in Einklang mit den Ergebnissen der röntgenographischen Strukturanalyse einer wichtigen tierischen Skelettsubstanz, des Seidenfibroins⁴⁴⁾. Die endständige Verknüpfung von Peptidketten, mit welchen zugleich die strukturellen Voraussetzungen für die enzymatische Spaltbarkeit entfallen, scheint das wesentlichste strukturelle Unterscheidungsmerkmal der Gerüstsubstanzen einerseits und der grossen Gruppe enzymatisch zerlegbarer Eiweissstoffe andererseits zu sein.

So folgt aus den Ergebnissen der enzymatischen Analyse eine überragende Bedeutung der Beteiligung von Peptidbindungen am Aufbau der Proteine. Für die strukturelle Aufklärung hochmolekularer Naturstoffe allgemein, nicht nur für die von Eiweiss, sollte die Anwendung schonender biochemischer Methoden dieser Art von besonderem Nutzen sein.

Prag, Nov. 1929.

545.725

LABORATORIUMMEDEDEELING.

BEPALING VAN ZWAVEL IN GAS

door

J. H. STEINKAMP.

De kwantitatieve bepaling van zwavel in gezuiverd gas geschiedt hier te lande algemeen met behulp van het toestel van Rutten, waarin de tot zwaveldioxyde verbrande zwavelverbindingen uit het gas aan waterstofperoxyde worden gebonden tot zwavelzuur. Na titratie van het gevormde zwavelzuur met 0.1 n kaliloog kan de hoeveelheid zwavel in het verbrande gas op eenvoudige wijze worden bepaald.

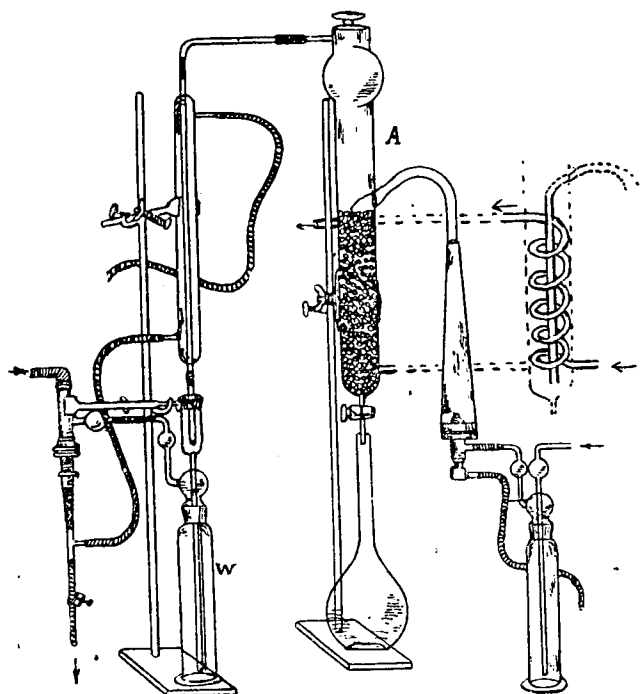
De nauwkeurigheid van deze bepaling is in hooge mate afhankelijk van de in de tijdseenheid verbrande hoeveelheid gas, alsmede van de goede en regelmatige werking van de waterstraalzuigpomp. Wanneer n.l. de gastoevoer aan den brander te groot is, of indien de verbrandingsgassen niet snel genoeg door de waterstofperoxyde-oplossing in het met glazen kralen gevulde absorptie-gedeelte A van het toestel worden gezogen (zie afb.), is de kans groot, dat de uiteraard gemakkelijk ontledende H₂O₂-oplossing tengevolge van een belangrijke temperatuursverhoging uiteen valt in zuurstof en water, waardoor een te laag zwavelgehalte zou worden gevonden. De verbrandingsgassen kunnen, nadat zij door de H₂O₂-oplossing zijn gestreken, weliswaar

⁴³⁾ E. Waldschmidt-Leitz und G. v. Schuckmann, Ber. 62, 1891 (1929).

⁴⁴⁾ K. H. Meyer und H. Mark, Ber. 61, 1932 (1928); K. H. Meyer, Biochem. Z. 208, 1 und 9 (1929).

⁴²⁾ Nach noch unveröffentlichten Versuchen mit H. Schlatter.

in een vóór de zuigpomp geschakelde waschflesch met waterstofperoxyde W worden nagewassen, doch ook in dit geval bleek onder bepaalde omstandigheden de binding van het zwaveldioxyde uit het verbrande gas niet volledig te hebben plaats gevonden.



Daar het wenschelijk is de kans op het maken van dergelijke fouten zoo klein mogelijk te maken, werd in het absorptie-gedeelte A een glazen koel-spiraal ingesmolten op een wijze als op bovenstaande afbeelding is aangegeven, hetgeen tot gevolg had, dat de heete verbrandingsgassen op de plaats, waar zulks het meest gewenscht is, d.i. in het absorptie-gedeelte zelf, tot kamertemperatuur kunnen worden afgekoeld.

Het gunstige resultaat van deze kleine verandering is, dat ook bij een te grooten gastoevoer of onvoldoende functioneering van de waterstraalzuigpomp de waterstofperoxyde-oplossing zoo koud blijft, dat van ontleding geen sprake kan zijn en al het SO_2 ter plaatse aan H_2O_2 wordt gebonden. Geconstateerd werd, dat in het bolvormige gedeelte van het toestel en in den hierop volgende Liebigh-koeler geen condensatie plaats heeft, hetgeen voorheen wel het geval was.

De breekbaarheid van het toestel wordt door het aanbrengen van de koelspiraal practisch niet verhoogd.

Haarlem, Laboratorium van het Gemeente Gasbedrijf, Maart 1930.

681.2 : 533.608 SNELHEIDSMETERS VOOR GASSTROOMEN

door

E. A. J. H. NICOLAS.

Bij het bestudeeren van processen, waarbij gasvormige reagentia moeten worden gedoseerd, is het wenschelijk te beschikken over zoo eenvoudig en compact mogelijke instrumenten. Gasmeters en de overigens uitstekende rotameters hebben het gemeenschappelijk bezwaar, een hoogen aanschaffingsprijs te hebben, niet zeer compact te zijn, en voorts onderhevig aan de invloeden van agressieve gassen als chloor, zoutzuurgas e.d. Men redt zich veelal met snelheidsmeters, berustend op een principe, dat voor vloeistoffen reeds lang op technische schaal wordt gebruikt, namelijk het drukverval in een bekende buis. Dit principe is achtereenvolgens o.a. voorgesteld voor laboratoriumgebruik door Muster¹⁾, Guy & Schneider²⁾, Riesenfeld³⁾, Benton⁴⁾, en is dan ook zoodanig populair geworden, dat het ook een plaats vond in den Chemiker-Kalender. Toch is aan dit soort snelheidsmeters een ernstig bezwaar verbonden. Immers, wanneer de strooming beneden een zekere snelheid geschiedt, dan is hierop van toepassing de wet van Poisseuille:

$$V = \frac{\pi r^4 \cdot t \cdot h}{8 \eta l}$$

waarin V is het volumen gas, r de straal der buis, l de lengte der buis, h het drukverval, t de tijd en η de viscositeit van het gas.

In deze formule zien wij al dadelijk de viscositeit een zeer belangrijken invloed toegekend. Dat betekent, dat invloeden van vochtigheid en andere verontreinigingen van het gas en vooral de temperatuur op niet eenvoudige wijze in rekening moeten worden gebracht bij eenigszins nauwkeurige metingen. Want de veranderingen van de viscositeit met de temperatuur zijn niet zoo gering, dat zij steeds te verwaarloozen zijn. Daarbij komt dan nog, dat, zooals gezegd is, deze formule alleen geldt tot een zekere waarde van V/t, immers alleen maar zolang de strooming geschiedt volgens stroomlijnen, die met de langsas parallel loopen. Boven een bepaalde snelheid treden wervelingen op. Dit geldt zoowel voor vloeistoffen⁵⁾ als voor gassen⁶⁾.

Er bestaat een betrekking voor die drempelwaarde, n.l.

$$\frac{2 \cdot V \cdot \rho}{\pi \cdot r \cdot \eta \cdot t} = K$$

waarin ρ is het litergewicht van het gas, K een constante, afhankelijk van materiaal en bewerking der buis. Voor getrokken glazen buizen is K ongeveer 1900—2000. Wordt V nu grooter dan de genoemde drempelwaarde, dan geldt de volgende (experimenteele) formule

¹⁾ Thèse Genève, 1907.

²⁾ Helv. Chim. Acta, 1918, 35.

³⁾ Chem.-Ztg. 42, 510 (1918).

⁴⁾ J. Ind. Eng. Chem. 1919, 623.

⁵⁾ Osbourne Reynolds, Phil. Trans. 174, 935.

⁶⁾ Ruckes, Ann. phys. 25, 983 (1908).

$$\frac{h}{l} = \frac{\rho \cdot R^2}{r^5} \left[0.00018 + 0.0182 \left(\frac{\eta r}{\rho R} \right)^{0.35} \right]$$

waarin R is V/t . Is, dus R beneden de drempelwaarde, dan wordt de betrekking tusschen R en h voorgesteld door een rechte lijn; daarboven is de curve een vloeiende kromme.

Wanneer dus een snelheidsmeter geijkt is voor een bepaald gas bij een bepaalde temperatuur, dan is hij alleen daarvoor te gebruiken. Elk ander gas eischt weer een nieuwe ijking, al was het alleen maar om den knik in de curve te bepalen. Wil men nu nog het gebruik beperken tot het gebied van geringe R , dan heeft men het nadeel, dat dan ook h betrekkelijk gering en de aflezing dus onnauwkeurig is.

Een principe, dat nogal eens voor het meten van stoom wordt toegepast en tot nu toe weinig in laboratoria werd ingevoerd, is de uitstrooming van een gas uit een opening (meetflens). Men heeft wel getracht dit principe pasklaar te maken voor laboratoriumtoestellen, maar zoover ik kon nagaan, stuitte men op constructieve bezwaren. Deze meen ik nu te hebben opgelost in het hieronder afgebeelde toestel. Alvorens tot beschrijving over te gaan, zal ik even den grondslag vermelden.

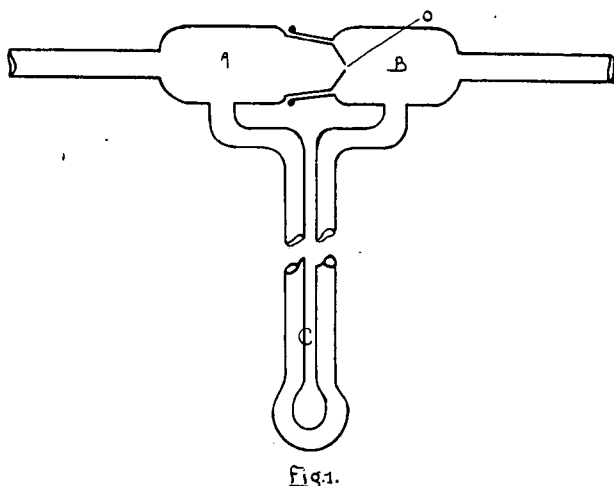


Fig. 1.

De betrokken formule leidt men af, door de toename van het arbeidsvermogen van beweging van een gaselement gelijk te stellen aan de afname der potentieele energie door de uitzetting.

Zoo luidt de formule:

$$R = \sigma \sqrt{\frac{2(p_1 - p_2)}{\rho}}$$

waarin σ de doorsnede der opening is ρ wederom het gewicht van de volumeneenheid van het gas.

Deze is:

$$\rho = \frac{p_1}{760} \cdot \frac{273}{T} \cdot D \cdot 1.293$$

σ is dus de eenige toestelconstante.

In figuur 1 is de snelheidsmeter geschetst. A en B vormen samen een slijpstuk, waarvan de plug A eerst is geblazen met een geheel gesloten, stompconischen bodem. Door slijpen op een vlakke plaat met eenig slijpmiddel wordt daarin een kleiner of grooter gat gemaakt.

Nu kan men het toestel zeer eenvoudig ijken door een goed weegbaar (CO_2) of titreerbaar (NH_3) gas er door te doen stroomen. Uit deze gegevens berekent men σ .

Wil nu zonder veel rekenen een ander gas (b.v. een ingewikkeld gasmengsel) meten, dan gebruikt men het toestel van fig. 2. Dit is in principe een dichtheidsmeter, zooals b.v. die van Schilling—Bunsen. Eerst wordt de plug A, die past in B uit fig. 1 en in D uit fig. 2, gebruikt voor de bepaling van σ . Daarna wordt een uitstroomtijd gemeten met het ijkgas, dan met het gas of gasmengsel, dat men wil gebruiken. De verhouding der tijden is de omrekeningsfactor der schaalverdeeling.

Wil men nu de snelheidsmeter ijken voor groote snelheden, b.v. 150 l/min., dan kan dat niet direct meer door titratie of weging. Wel kan men eerst een nauw gat slijpen in A, en op de omschreven wijzen de σ bepalen. Daarna bepaalt men met een willekeurig gas den uitstroomtijd uit het toestel (fig. 2). Nu slijpt men het gat op de gewenschte grootte en bepaalt den uitstroomtijd voor hetzelfde gas.

Dan is: $\sigma_1 : \sigma_2 = t_2 : t_1$.

Hiermede meen ik gewezen te hebben op een snelheidsmeter voor gasstroomen, die in vele laboratoria zijn taak zal kunnen vervullen, daar hij eenvoudig is in gebruik en met geringe middelen te vervaardigen.

Conclusion:

An apparatus is described for the measurement of rates of flow of gases in the laboratory. The principle on which it has been designed is the depression caused by the gas passing a narrow hole being only dependent on the rate of flow, the aperture of the hole and the density of the gas passing. An apparatus is also described for comparing the density of different gases, being it possible to use the same flow-meter for all gases without new calibration. It is pointed out, how by the last mentioned apparatus it is possible to compare the aperture of different holes, this being intended to eliminate the necessity of the use of gasmeters of the ordinary type for the first calibration.

Echt, Maart 1930.

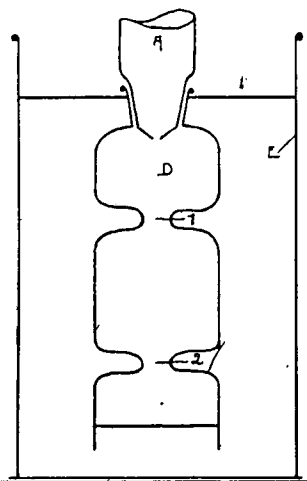


Fig. 2.

681.2:531.787
DIFFERENTIAAL-MANOMETER MET
TWEË VLOEISTOFFEN

door
H. A. J. PIETERS.

Principe. Wanneer men twee vloeistoffen in een U-buis brengt, zooals in figuur 1 is aangegeven, ontstaat een gevoelige differentiaal-manometer, wanneer de vloeistoffen zich niet mengen en hun S.G.

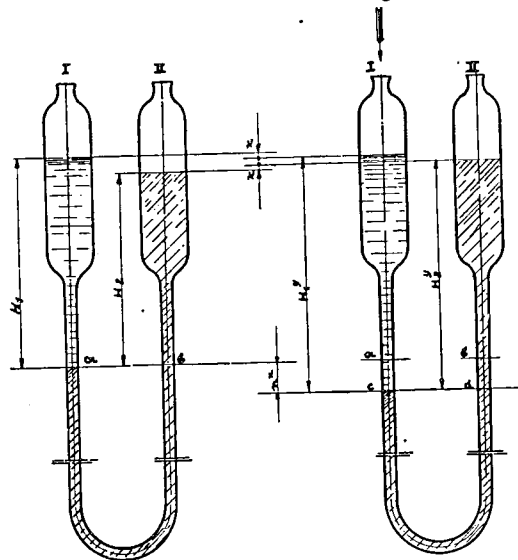


Fig. 1.

s en S weinig verschillen. In den evenwichtsstand bij een drukverschil = 0 zal n.l.:

druk bij a = druk bij b; $h_1 \times s + B = h_2 \times S + B$; $h_1 s = h_2 S$. (B = barometerstand).

Wordt op een der vloeistoffen een kleine overdruk p uitgeoefend, dan is:

druk bij c = druk bij d; $h_1' s + p + B = h_2' S + B$; $h_1' s + p = h_2' S$ d. w. z. $p = h_2' S - h_1' s$ (1)

In deze afleiding wordt verondersteld, dat B, p, s en h in passende eenheden zijn uitgedrukt.

Door den overdruk verplaatst zich het scheidingsvlak der beide vloeistoffen. Wanneer bv. de vloeistof in I daalt over een afstand x (en dus in II over dienzelfden afstand stijgt), dan verplaatst het scheidingsvlak zich over een afstand n x, als n = doorsnede reservoir

doorsnede buis

Uit de figuur blijkt dan, dat $h_1' + x = h_1 + nx$, dus $h_1' = h_1 + (n-1)x$. Evenzoo is $h_2' = h_2 + (n+1)x$. Vullen wij dit in in (1), dan wordt:

$p = \{h_2 + (n+1)x\} S - \{h_1 + (n-1)x\} s$,
of ook

$$p = n x (S-s) + x (S+s).$$

Het blijkt dus, dat de overdruk p en de verplaatsing van het scheidingsvlak der vloeistoffen $h = n x$ als volgt van elkaar afhangen:

$$p = h (S-s) + \frac{h}{n} (S+s). \quad \dots \quad (2)$$

dus de verplaatsing h is recht evenredig met den overdruk p.

Gevoeligheid:

Voor een gevoeligen manometer moet $f = \frac{h}{p}$ groot zijn. Wij zien, dat

$$f = \frac{1}{(S-s) + \frac{1}{n}(S+s)} \quad \dots \quad (3)$$

Dus als $n(S-s)$ klein is t. o. v. $(S+s)$, wordt dit $f = \frac{n}{S+s}$.

Is n daarentegen zeer groot, dan nadert f tot $\frac{1}{S-s}$.

De gevoeligheid neemt toe, naarmate $S-s$ kleiner, n grooter en $S+s$ kleiner zijn. Hierin heeft men dus een leidraad bij het zoeken naar een geschikt vloeistoffenpaar.

Invloed van de temperatuur.

Door vergelijking met een gevoeligen Askania-micro-manometer kan de schaalverdeling van den in beginsel boven beschreven meter geijkt worden. Daarbij blijkt, dat de aanwijzingen van dezen meter afhankelijk zijn van de temperatuur, hetgeen te verwachten is, aangezien de S.G. der gebruikte vloeistoffen van de temperatuur afhangen. Neemt men bv. als vloeistoffenpaar A) petroleum en B) brandspiritus, dan vindt men de volgende cijfers:

Temp. °C	soortelijk gewicht:	
	s (A)	S (B)
12	0.815	0.855
15	0.813	0.853
20	0.810	0.849
25	0.807	0.844
30	0.804	0.840

Deze vloeistoffen geven de volgende resultaten in een manometer met buis ϕ 5.5 m/m en reservoir ϕ 20.5 m/m.

Temp °C	Askania = p mm water	Micromanometer = h mm	$f = \frac{h}{p}$
6.5	1.275	8	6.28
	1.785	12	6.72
	3.12	20.5	6.56
	5.585	37	6.63
	8.85	59	6.67
	9.89	65.5	6.64
	10.885	72.5	6.66
	12.98	87	6.69
		Gemiddeld:	6.60

Temp °C	Askania = p mm water	Micromanometer = h mm	$f = \frac{h}{p}$
20° C	1.82	12	6.59
	2.36	15	6.36
	2.66	17	6.39
	3.72	25	6.72
	5.23	35	6.69
	6.24	41	6.57
	7.46	50	6.71
	8.28	54	6.53
	8.80	59	6.70
	10.63	71	6.67
	13.59	91	6.70
	13.62	92	6.75
	14.905	100	6.70
	25.09	169	6.74
		Gemiddeld:	6.64
		Berekend:	6.3 (uit (3)).

Het is theoretisch mogelijk de vloeistoffen en afmetingen van de buis en het reservoir zoo te kiezen, dat het vergrootingsgetal $f = \frac{h}{p}$ onafhankelijk is van de temperatuur. Wij vonden nl., dat

$$f = \frac{1}{(S-s) + 1/n (S+s)}; S \text{ verandert met de temperatuur als volgt:}$$

$$\begin{aligned} S &= S_0 - a t \\ s &= s_0 - b t \end{aligned}$$

als S_0 en s_0 de soortelijke gewichten zijn der vloeistoffen bij 0°C .

Zoo wordt dan:

$$f = \frac{1}{(S_0 - s_0) - (a-b)t + 1/n \{ (S_0 + s_0) - (a+b)t \}}$$

Als f onafhankelijk is van t , dan moet ook:

$$F(t) = (S_0 - s_0) - (a-b)t + 1/n \{ (S_0 + s_0) - (a+b)t \}$$

konstant zijn, dus

$$\frac{dF(t)}{dt} = 0; \text{ d.w.z.: } -(a-b) + 1/n \{ -(a+b) \} = 0$$

$$\text{m. a. w.: } 1/n = -\frac{a-b}{a+b} \quad (4)$$

Dit is alleen mogelijk voor het geval dat $b > a$. De vloeistoffen moeten dus zoo gekozen worden, dat de vloeistof met het kleinste S.G. een grootere

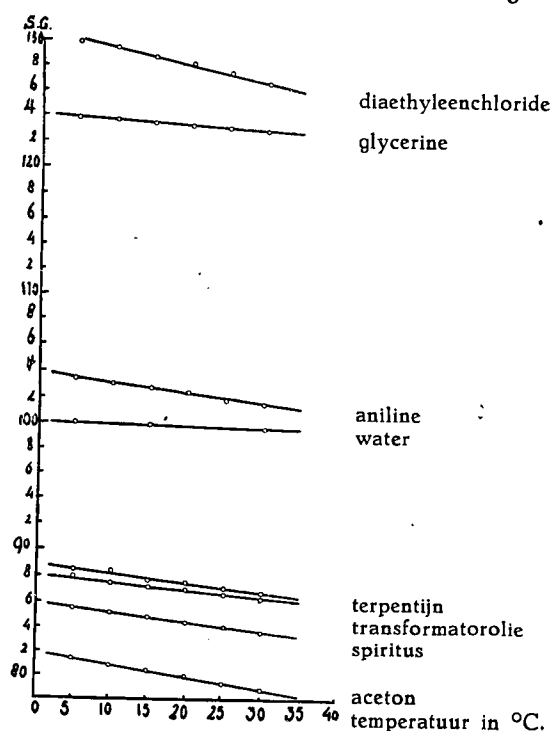


Fig. 2.

uitzettingscoëfficiënt heeft dan die met het grootste S.G. Verder moet n liggen tusschen 5 en 100.

Enkele bruikbare vloeistoffparen:

Van een groot aantal vloeistoffen bleken de volgende paren te voldoen aan den eisch van voldoende afwezigheid van mengbaarheid of emulsievorming:

1. Water — aniline.
2. Transformatorolie — spiritus.
3. Water — terpentijn.
4. Aceton — transformatorolie.
5. Glycerine — diethyleenchloride.

Van deze vloeistoffen bepaalden wij de S.G. bij verschillende temperaturen: (zie ook figuur 2).

Vloeistof	Temperatuur $^\circ \text{C}$					
	5	10	15	20	25	30
Aniline	1.033	1.030	1.027	1.023	1.018	1.014
Spiritus	0.854	0.850	0.846	0.842	0.838	0.834
Terpentijn . . .	0.884	0.881	0.877	0.874	0.870	0.866
Aceton	0.811	0.807	0.801	0.797	0.792	0.787
Glycerine	1.239	1.236	1.234	1.232	1.230	1.227
Diethyleen-chloride	1.299	1.293	1.287	1.281	1.273	1.265
Transformator-olie	0.878	0.874	0.872	0.869	0.866	0.863

Wanneer wij de S.G. der onderzochte vloeistoffen uitzetten als functie van de temperatuur, dan blijkt, dat de volgende vloeistoffen aan de gestelde voorwaarden nl. $b > a$ voldoen (fig. 2).

1e. Spiritus — transformatorolie:

$$\begin{aligned} \text{Hierbij is } S_0 &= 0.880, a = 0.0006 \\ s_0 &= 0.858, b = 0.0008 \end{aligned}$$

en volgens (4) $n = 7$. Vullen wij deze waarden in in (3), dan blijkt, dat $f = 3.8$.

2e. Water — terpentijn:

$$\begin{aligned} S_0 &= 1.00, a = 0.00016 \\ s_0 &= 0.888, b = 0.0008 \end{aligned}$$

dus $n = 1.5$ en $f = 0.75$.

3e. Aceton — transformatorolie:

$$\begin{aligned} S_0 &= 0.880, a = 0.0006 \\ s_0 &= 0.818, b = 0.0010 \end{aligned}$$

dus $n = 4$ en $f = 2$.

Wij zien, dat voor een eenigszins gevoelige aanwijzing alleen het eerste in aanmerking komt. Wij nemen dus dit vloeistoffenpaar in een manometer, waarvan de doorsnede van de buis = 5 m/m en die van het reservoir = 14.5 m/m; d. w. z. $n = 8.42$ en $f = 4.35$.

Hierbij moet dan f slechts zeer weinig afhankelijk zijn van de temperatuur. Nadat wij door schudden

Kamertemperatuur = $\pm 23^\circ \text{C}$.

	A. Aanwijzing van den D.M. in mm vanaf den nulstand	B. Aanwijzing van den Askania minimeter = mm water-druk	A B
1) De druk werd langzaam verminderd zonder telkens op den nulstand in te stellen.	145 130 102 65 38 37	31.33 27.96 21.95 13.94 8.00 7.88	4.63 4.64 4.64 4.64 4.75 4.68
2) als 1)	467 410 371 364 324.5 262 202 182 142 67 45	100.63 90.62 81.54 80.14 71.58 57.77 44.51 40.06 31.34 15.00 10.30	4.64 4.52 4.55 4.54 4.53 4.53 4.54 4.54 4.54 4.47 4.37
3) als 1)	463 417	101.52 92.83	4.56 4.50
4) als 1)	434 418	94.17 91.46	4.61 4.57

de beide vloeistoffen met elkaar verzadigd hadden, verkregen wij de volgende cijfers.

De druk werd aangebracht op de vloeistof in het linkerbeen.

Buitentemperatuur $\pm 15^{\circ}\text{C}$.

	A.	B.	A/B.
5) als 1)	327 305	71.47 67.12	4.58 4.55
6) als 1)	402 291	86.44 62.37	4.65 4.66
7)	45	9.51	4.73
8)	139	30.00	4.63
9)	233	49.50	4.71

Gemiddelde factor = 4.60.

Wij zien, dat de factor althans voor gemiddelde uitslagen nagenoeg konstant is en weinig met de temperatuur verandert. In verband met de onzekerheid in de juiste afmetingen der buizen is ook de overeenstemming van de gevonden en de berekende waarde van f bevredigend.

Opmerkingen.

Het aanbrengen van den druk op de vloeistof in het linkerbeen moet steeds langzaam geschieden, daar anders de vloeistoffen zich mengen.

Het verminderen (wegnemen) van den druk moet eveneens langzaam geschieden, daar anders druppeltjes van de lichtste (bovenste) vloeistof aan den wand van het linkerbeen blijven hangen, die dan heel langzaam omhoog trekken, met gevolg dat de oorspronkelijke nulstand eerst na eenigen tijd wordt ingenomen.

Heerlen, Centraal Laboratorium der Staatsmijnen in Limburg.

543.85:668.5

HET OPSPOREN VAN VETTE OLIE IN AETHERISCHE OLIËN

door

J. ZIMMERMANN.

Bij de analytische beoordeeling van aetherische oliën heeft men o.a. ook vast te stellen, of zij met vette olie vervalscht zijn. De voor dit doel gebruikelijke werkwijzen zijn: 1. overstoomen van de vluchtige bestanddeelen en het residu nader te karakteriseeren; 2. de vette olie af te scheiden door uitvriezen of, 3. zooals bij citronellaolie, de oplosbaarheid vast te stellen (Schimmel's test). In dit geval heet een olie onvervalscht te zijn, wanneer zij in 1—2 vol. 80 %-ig alkohol oplost en bij verder verdunnen tot 10 vol. helder blijft, of ten hoogste een lichte troebeling vertoont. Aan alle genoemde methoden zijn echter bezwaren verbonden.

Het overstoomen van de vluchtige bestanddeelen is tijdroovend, vergt veel materiaal en bij verharde oliën laat de gebruikelijke bepaling van het verzeepingsgetal van het residu en de acroleïne-reactie geen onaanvechtbare conclusie toe.

Het uitvriezen van de vette olie gelukt alleen bij grove vervalschingen. Bij citronellaolie b.v. kan men door uitvriezen pas een vervalsching met cocosolie aantoonen, wanneer deze 9—10 % bedraagt. Wat de oplosbaarheid betreft, deze heeft alleen oriënteerende waarde. Onvervalschte oliën kunnen aan bovengenoemden eisch voor de oplosbaarheid niet voldoen, zooals ik vaak heb vastgesteld, en omgekeerd kunnen vervalschte oliën goed oplossen. Een goed oplosbare citronellaolie lost op in 70 %-ig alkohol na toevoeging van 2 % cocosolie en na toevoeging van 4 % cocosolie is de oplosbaarheid in 80 %-ig alkohol nog goed.

Door combinatie van de oplosbaarheid met het uitvriezen verkrijgt men een werkwijze, welke toelaat ook geringe vervalschingen met weinig materiaal vlug en zeker aan te toonen. Door de olie in alkohol op te lossen wordt de oplosbaarheid van de vette olie in de aetherische olie verminderd of in het geheel opgeheven en kan door uitvriezen afgescheiden worden. Voor dit doel wordt op de volgende wijze te werk gegaan.

In een reageerbuis lost men 1—2 cm³ olie in 70 of 80 %-ig of sterker alkohol op, naar gelang van de oplosbaarheid, en voegt verder zoolang alkohol toe, totdat een lichte troebeling optreedt. Blijft deze na toevoegen van 10—12 vol. alkohol uit, wat bij zeer goed oplosbare oliën het geval is, zoo doet men haar ontstaan door eenige druppels water toe te voegen, waarna men de reageerbuis in ijs of nog beter in een ijs-zout-mengsel plaatst. Bij aanwezigheid van vette olie scheidt zich deze na 10—15 minuten in den vorm van witte vlokken af, die men dan zoo nodig gemakkelijk kan afzuigen en met kouden alkohol uitwasschen. Bij sterk verharde oliën, verkrijgt men bij deze behandeling oliedruppels, welke zich op den bodem van de buis verzamelen. Wegens het verschil in de oplosbaarheid van de aetherische oliën, zelfs van verschillende monsters van dezelfde olie, zal het wel van tijd tot tijd noodig zijn het boven gegeven voorschrift iets te veranderen, toch stelt de uitvoering hiervan een minimum eisch van kritisch observeeringsvermogen aan den uitvoerder.

Onvervalschte monsters van patchouli-, cananga- en citronellaolie heb ik op de boven beschreven wijze behandeld, voor en na toevoeging van cocosolie. Patchouli- en canangaolie (hoofdzakelijk oudere monsters) vormen hierbij, ook wanneer zij onvervalscht zijn, een soort vlokken, welke echter in tegenstelling met de vlokken van vette olie bij afzuigen gemakkelijk door het filter gaan. Bij citronellaolie kan men met genoemde methode een vervalsching met 0.5 % cocosolie in een hoeveelheid van 2 cm³ nog duidelijk aantoonen. Het spreekt vanzelf, dat met genoemde methode alleen op te sporen zijn vette oliën, wier stolpunt hooger is dan de temperatuur van het afkoelingsmilieu.

Zusammenfassung.

Die gebräuchlichen Methoden zum Nachweis von Verfälschungen aetherischer Öle mit fettem Öl, wie 1) Abdestillieren der flüchtigen Bestandteile mit Wasserdampf und nähere Charakterisierung des Nichtflüchtigen, 2) Direktes Ausfrieren des fetten Öles, 3) Feststellung der Löslichkeit (Schimmels

Probe) lassen nicht immer eindwandfreie Schlüsse zu.

Für 1) is viel Material und Zeit nötig, en bei verharzten Ölen is es schwer eindwandfreie Resultate zu erhalten; 2) gelingt nur bei groben Verfälschungen (9—10 %); bei 3) können unverfälschte Öle unter Umständen schlechte Löslichkeit zeigen, umgekehrt können Öle, die bis 4 % Cocosöl enthalten, gut löslich sein.

Löst man das zu untersuchende Öl in entsprechend verdünntem Alkohol, fügt weiter Alkohol bis zur beginnenden Trübung zu, und wenn diese ausbleibt, solange Wasser, bis sie entsteht, kühlt in Eis oder in Eis-Kochsalz ab, so scheidet sich bei Anwesenheit von fettem Öl, dieses in Form von weissen Flocken ab, die leicht abgenutscht und wenn nötig weiter charakterisiert werden können. Bei Citronella-Öl kann man auf diese Weise eine Verfälschung mit 0.5 % Cocosöl in 2 cm³ der Probe leicht nachweisen.

Buitenzorg, (Java), Maart 1930.

BOEKAANKONDIGINGEN.

54(08)

Questions chimiques d'actualité. Conférences faites devant la Section Strasbourg-Mulhouse de la Société Chimique de France, par M. Georges Baume, Mlle Ellen Gléditsch, MM. Paul de Chambrier, Pierre Jolibois. Paris, Masson et Cie., 1923, 107 blz., kart. 10.— frs.

De inhoud bestaat uit eenige, in 1920—1922 te Straatsburg gehouden, lezingen over scheikundige problemen. De eerste door G. Baume omvat een samenstelling van onderzoekingen over vloeibaar gemaakte gassen, hoofdzakelijk in de jaren 1908—1914 te Genève uitgevoerd door den schr. alleen, of in samenwerking met anderen, o.a. met Ph. A. Guye. Mlle E. Gléditsch (Oslo) deelt o.a. eenige berekeningen mede over den ouderdom van gesteenten naar aanleiding van hun radioactiviteit. P. de Chambrier (Péchelbronn) geeft een historisch overzicht over het voorkomen van petroleum in de buurt van Péchelbronn en de verwerking er van. G. Baume geeft statistieken over verbruik en opbrengst aan vloeibare motorbrandstoffen in Frankrijk, zooals benzine, benzol, alcohol enz. Ook worden de verschillende pogingen en voorstudien besproken, die leidden tot een „carburant national”. Slechts met enkele woorden wordt de aandacht gevestigd op het kraken en katalyseeren van plantaardige en dierlijke oliën en vetten en op het „vloeibaar maken” van steenkolen. Het probleem der zwaardere oliën — b.v. voor Dieselmotoren — wordt niet behandeld. P. Jolibois geeft in grove trekken een overzicht over zichtbare en onzichtbare stralen van verschillende golflengten, de manier waarop deze stralen gefotografeerd kunnen worden en de zodoende voor de scheikunde van belang zijnde resultaten.

Niet alleen is de inhoud dezer lezingen vrij oppervlakkig, maar ook reeds toen ter tijde (1923) niet overal geheel op de hoogte met den stand van techniek en wetenschap.

Aan het begin van het boekje worden eenige bladzijden gewijd aan de Scheikundige en Petroleum-Instituten der Straatsburger Universiteit en aan de Ecole supérieure de Chimie de la Ville de Mulhouse. Ook is een biografie opgenomen van Prof. Emilio Noelting († 6 Aug. 1922), gewezen directeur van de laatstgenoemde school.

C. Landweer.

577.15:612.014(022)

Mechanism of Enzyme Action and Associated Cell Phenomena, by F. F. Nord. Baltimore, U. S. A., The Williams & Wilkins Company, 1929, 78 blz., \$ 2.—.

Nord ging, zooals zoo veel anderen, die op katalytisch gebied werkzaam waren, over tot het oplossen van phytochemische problemen, en is dus wel de aangewezen persoon voor de samenstelling van dit boek, dat in beknopten vorm een vrijwel volledig en zeer duidelijk overzicht geeft over de reeds opgeloste en de nog veel meer nog op te lossen problemen op het gebied van gistingverschijnselen en andere vraagstukken, die met de werking van cellen samenhangen. Wie zich hierover oriënteren wil, zal in dit boek de hem interesseerende literatuur-citaten kunnen vinden, die op meer dan 6 bladzijden samengevat zijn.

De afwerking van het boek kan niet anders dan geprezen worden; niet voor niets heeft de uitgevende firma zich „Sans tache” tot spreuk gekozen! Zulke boeken zijn een sieraad voor iedere bibliotheek.

C. Landweer.

621.57(022)

G. Vassogne, La pratique des machines frigorifiques, analyse et fonctionnement. Paris-Liège, Librairie Polytechnique Ch. Béranger, 1928, 249 blz., geb. 60 frs.

„Le but de cet ouvrage est d'indiquer aux industriels, contremaîtres ou mécaniciens, qui choisissent ou utilisent des machines frigorifiques, les moyens pratiques de procéder à la reconnaissance ou à l'analyse d'une installation et d'en tirer un parti convenable”.

Gezien de groote vlucht, die de koeltechniek langzamerhand genomen heeft, mag het verblijdend genoemd worden, dat een werkje verschijnt, waarin de practijkman op begrijpelijke wijze besproken vindt, op welke principes de machine, die hij gebruikt, berust en wat hij daarvan vragen mag. Alle onderdeelen der installatie worden besproken en met tabellen en diagrammen toegelicht, terwijl ook garanties, beproevingen en rendementsberekeningen een plaats vinden en met voorbeelden worden verduidelijkt. Aan het eind zijn 40 pag. tabellen en een entropietemperatuurdiagram voor NH₃ en CO₂ toegevoegd.

Het is jammer, dat voor de diepkoeltechniek (ammoniakmachines tot b.v. — 45°) nog weinig plaats ingeruimd is. Ook is de notatie der physische constanten niet altijd even overzichtelijk.

G. Berkhoff.

662.33(022)

R. Pique, La poudre noire et le service des poudres. Société de publications colloïdales, Paris, 1927, 210 blz., frs. 15.

Dit werkje behandelt op onderhoudende wijze de vervaardiging van salpeterbuskruit van de oudste tijden af. Vervolgens houdt het zich meer in het bijzonder bezig met de ontwikkeling der buskruitfabrieken in Frankrijk en van het staatstoezicht op deze. Het boekje wordt versierd door een aantal alleraardigste vignetten; te betreuren is slechts, dat door een minder goed verzorgde uitvoering deze niet altijd geheel tot hun recht komen. Hun, die belang stellen in de geschiedenis der natuurwetenschappen, kan dit goedkope werkje zeker worden aanbevolen.

G. de Bruin.

5(05)

Science Progress, a Quarterly Review of Scientific Thought, Work and Affairs. No. 95, January 1930, Vol. XXIV. Editor Sir Ronald Ross. London;

John Murray, 7/6, annual subscription including postage 31/2.

Dit tijdschrift, reeds in zijn 24sten jaargang, wordt hier te lande weinig gelezen. Voor zoover referent bekend, is het alleen aanwezig in de Amsterdamsche Universiteitsbibliotheek ¹⁾.

De ondertitel geeft een beeld van den inhoud: algemeen natuurwetenschappelijk. Uit den inhoud van het hier aangekondigde nummer mogen worden vermeld: korte samenvattingen over den vooruitgang op het gebied van sterrekunde, natuurkunde, biochemie, geologie, entomologie, landbouwwetenschappen, prehistorische archeologie. Dan volgen als oorspronkelijke verhandelingen: Notes on Resolving Power (Porter), Darwinism versus Lamarckism (Pycraft), River Terraces and Raised Beaches (Saner), Science and Cosmetics (St. Redgrove), The Chemistry of Dvi Manganese Element of Atomic Number 75 (Druce), The Life and Work of Sir Humphry Davy (Gregory). Voorts een aantal Notes, Reviews van artikelen en boeken over de meest uiteenlopende onderwerpen der natuurwetenschap. Wie algemeene belangstelling in de natuurwetenschappen bezit, vindt in dit tijdschrift veel belangrijks. Toch is referent eenigszins verbaasd, dat naast een zoo uitnemend en klassiek tijdschrift als „Nature” „Science Progress” blijkbaar een blijvende plaats heeft weten te veroveren.

Gezien het feit, dat 4 afleveringen per jaar verschijnen, is de prijs vrij hoog.

A. van Rossem.

* * *

347.725(002.1)

De wet op de Naamlooze Vennootschap, beknopte en practische toelichting door Mr. H. Schaapveld en Mr. Dr. P. J. Witteman. Tweede druk, N.V. H. van der Marcks Uitgevers-Mij., Amsterdam, 1929, 161 blz., f 2.50.

Dit werkje bevat, naast de wet zelf, eene zeer beknopte, praktische en vooral zeer duidelijke toelichting op de nieuwe wet op de N.V. Daar de wet alles behalve duidelijk is, moet deze toelichting zeer op prijs gesteld worden. Zij maakt het werkelijk mogelijk, zonder de wet zelve te lezen, een vrij duidelijk beeld te verkrijgen van rechten, verplichtingen en mogelijkheden onder deze wet. In het algemeen leest ondergeteekende liefst eerst een wet vóór hare commentaren, maar in dit geval meent hij, dat de leek beter doet eerst de commentaar te lezen en daarna eventueel de wet of enkele harer artikelen.

Een punt is hem niet duidelijk. Op pag. 43 zeggen de schrijvers: „Hierin is de mogelijkheid gelegen de „oligarchische clausule” weder eenigermate in te voeren: men kan n.l. aan houders van een bepaalde groep, bijv. oprichters, een meervoudig stemrecht geven en aan die van eene andere groep een enkelvoudig. Wij gelooven alleen, dat men aldus spoedig in botsing kan komen met het wettelijk voorschrift, dat houders van een gelijk bedrag aandeelen ook gelijke stemmen moeten hebben”.

Wanneer schrijvers een derde oplage van hun boekje mogen beleven, wat mij zeer waarschijnlijk voorkomt, meen ik, dat men hun dankbaar zal zijn, zoo zij zich over deze zaak nader wil verklaren.

G. C. A. van Dorp.

* * *

662.6

H. M. Spiers, Technical Data on Fuel, published by World Power Conference, 36 Kingsway, London, W. C. 2, 1928, 200 blz., geb. 10/6.

Een verzameling tabellen, ingedeeld als volgt: general information; air, water and gases; specific heat; steam and refrigerants; thermal conductivity and heat transfer;

¹⁾ Opgemerkt moge worden, dat de titel ten onrechte in de tijdschriftenlijst, Chemisch Jaarboekje dl. III A, ontbreekt.

metals and alloys; refractories; fuel-general introduction; gaseous fuels; solid fuels; liquid fuels; stack losses. Alle tabellen zijn uitsluitend aan Engelsche literatuur ontnomen. Naast F. P. S.-eenheden komen ook de C. G. S.-eenheden voor, benevens een tabel betrekking hebbende op de omrekeningsfactoren dezer eenheden.

De uitvoering van het werk is zeer degelijk.

D. J. W. Kreulen.

* * *

6(05)(43)

Kruppsche Monatshefte, December 1929. Jaargang 10. Per afl. R.M. 1.50, per jaargang R.M. 14.40.

Inhoud: Christiansen, Die Krupp-Gleisstopfmaschine; Keune, Die Prüfung der Härte von Schalenhartguss; Selbstentlader mit elektrischem Antrieb; P. Fischer en Ehmke, Warm-Streckgrenzen und Warm-Festigkeiten der Kesselbaustoffe. In deze laatste verhandeling komen 2 tabellen voor, waarin de eigenschappen van gesmeed en gewalst ketelmateriaal voor temperaturen van 20—500° C. zijn opgegeven.

In de verhandeling van Keune wordt een vergelijkende studie gemaakt over het onderzoek op hardheid van „Hartguss” volgens de kogeldrukmethode van Brinell en de terugspringmethode met den skleroskoop. Het bleek, dat met de laatste methode groote onderlinge verschillen tusschen de verschillende apparaten werden gevonden. Toch is zij van belang, omdat geen blijvende indruk op het proefstuk achter blijft. Daarom werd een methode uitgewerkt, die een juiste ijking van den skleroskoop waarborgt (via Brinell-eenheden).

D. J. W. Kreulen.

* * *

546.18(022)

Dr. O. Kausch, Phosphor, Phosphorsäure und Phosphate, mit 20 Textabb. Berlin, J. Springer, 1929 325 blz., geb. R.M. 42.—.

In dit werk biedt de schrijver een uitgebreide verzameling van gegevens uit de octrooibeschrijvingen, hand- en andere boeken, tijdschriftartikelen enz. over de bereiding en de toepassing van phosphorus, phosphorzuren en phosphaten, zooals hij dat ook reeds voor andere onderwerpen heeft gedaan ¹⁾. Uiteraard is ook dit overzicht slechts een rangschikking van hetgeen anderen op chemisch en technisch gebied over deze stof geopenbaard hebben, vooral op technisch gebied en zonder critische beschouwingen. In het algemeen is daarbij de keuze van wat wel en wat niet vermeld moet worden voor verschil van opvatting vatbaar; zoo worden hier bijv. aan de allotropie van phosphorus vijf regels gewijd en aan bijv. de giftige werking ruim een bladzijde. Intusschen heeft de schrijver een verdienstelijk werk gedaan door zoovele gegevens op een overzichtelijke wijze bijeen te verzamelen over een zoo belangrijk onderwerp; vooral zij, die in de nijverheid of het octrooiwezen werkzaam zijn, kunnen zich snel op de hoogte stellen van het reeds bekende en een overvloed van verwijzingen naar de literatuur vinden. De flinke literatuurlijst en de zeer uitgebreide lijst van octrooiën aan het eind van het boek dragen daartoe veel bij, terwijl twee registers voor namen en onderwerpen het zoeken in het werk zelf vergemakkelijken. Wat superphosphaat betreft, had het werk van Parrish en Ogilvie (Artificial fertilizers, their chemistry and manufacture and application, 1927) ²⁾ wel vermeld mogen worden, evenals de vierde, door den Verein deutscher Dünger-Fabrikanten uitgegeven druk van het bekende handboek van L. Schucht ³⁾, inplaats van den derden.

Uitvoering en druk zijn uitstekend. E. L. Oberg.

* * *

¹⁾ Zie o.a. Chem. Weekblad 25, 59 en 714 (1928).

²⁾ Ibid. 24, 451 (1927).

³⁾ Ibid. 23, 386 (1926).

663.6:543.3(022)

Vom Wasser. Ein Jahrbuch für Wasserchemie u. Wasserreinigungstechnik, herausgegeben von der Fachgruppe für Wasserchemie des Vereins Deutscher Chemiker. Bd. III, Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10, 1929, 282 blz., geb. R.M. 21.—

Evenals de twee voorafgaande deelen bevat dit deel weder een schat van gegevens, praktijkervaringen, meeningen enz. omtrent de belangrijkste vraagstukken, die bij het wateronderzoek, de zuivering, het gebruik ervan voor verschillende doeleinden, van beteekenis zijn, niet te vergeten ook het afvalwater. 150 blz. hebben betrekking op drinkwater en bedrijfswater, 100 blz. op afvalwater, terwijl 30 blz. een overzicht geven van de vorderingen (1924—1928) op het gebied van het chemisch wateronderzoek (H. Bach).

Eenige der behandelde onderwerpen zijn: Engler, Erfahrungen beim Betrieb einer Versuchsanlage zur Aufbereitung von huminhaltigem Oberflächenwasser. Bruns, Was berechtigt uns, beim Ausbruch einer Typhusepidemie einen ursächlichen Zusammenhang zwischen Trinkwasser u. Epidemie an zu nehmen? Pick, Entchlörung von Trinkwasser durch aktive Kohle. Olszewski, Die Desinfektion von Wasser mit Silbersalzen sowie mit Katadynsilber. Steffens, Das Wasser i. d. Kristalleisfabrikation. Austen, Die Bestimmung von Permanganatverbrauch u. Chlorzahl in stark eisenhaltigen Wässern. Splittgerber, Ueber die Bedeutung der Beseitigung gelöster organischer Stoffe aus dem Kesselspeisewasser. Mieder, Neuzeitliche Abwasserbeseitigung in Amerika. Czerny, Nachweis von Verunreinigungen der Fischgewässer durch teer- und phenolhaltige Abwässer. Viehl, Erfahrungen i. d. Abwasserchlörung. Meyer, Die Bestimmung des biochem. Sauerstoffbedarfs als Massstab für den Reinheitsgrad von Zuckerfabrikabwässern.

Nog zij medegedeeld dat op de eerstvolgende vergadering der Fachgruppe, in de week na Pinksteren te Frankfurt a/M te houden, door Tillmans een overzicht zal worden gegeven van ontzuringmethoden van water.

A. Massink.

* * *

541.1:543(022)

T. B. Smith, Analytical Processes, a Physico. Chemical Interpretation. London, Edward Arnold & Co., 1929, VIII en 373 blz., 51 fig., 12/6 net.

De bedoeling van dit boek is allereerst den student te helpen zijn theoretische kennis in de praktijk te beleven, verder hem in staat te stellen door eigen nadenken niet alleen te voorziene fouten bij de analyse te vermijden, maar bovendien eventuele onverwachte fouten op te sporen en te elimineeren. De schrijver heeft zich tot taak gesteld het verdiepen der analytische kennis van den student („it is deep ploughing that is needed”!); hij meent echter ook den practischen analyticus een dienst te kunnen bewijzen. Veel ervaring is klaarblijkelijk in dit — zonder twijfel warm aan te bevelen — boek verwerkt: practische en paedagogische ervaring.

Het eerste deel behandelt de theoretische grondslagen van enkele typische processen, b.v. het neerslaan van BaSO_4 , PbSO_4 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, Ag-halog., dan neerslag-, zuurloog-, cyanide- AgNO_3 -, oxydatie-reductie-titraties, tenslotte electroanalyse. In deel II worden de bij het vorige genoemde theorieën critisch besproken. Hoewel de quantitative analyse meer in het bijzonder behandeld wordt, bespreekt de schrijver, waar het te pas komt, ook kwalitatieve problemen.

L. J. van der Wolk.

* * *

J. Walker, Introduction to Physical Chemistry, tenth edition. London, Macmillan & Co., 1927, 446 blz., 69 fig., 16/— net.

Bij het verschijnen van den tienden druk van J. Walker's „Introduction to physical chemistry” meen ik te mogen verwijzen naar de in Chem. Weekblad 19, 585 (1922) verschenen bespreking der 9e editie door Dr. H. A. J. Pieters, bij welke gunstige recensie ik mij geheel aansluit.

Niet overbodig echter is het ook nu weer op te merken, dat dit boek niet een volledig of zelfs een systematisch overzicht geeft der physische chemie. In 36 hoofdstukken worden de belangrijkste onderwerpen van dit gebied besproken; onderling zijn deze hoofdstukken niet gelijkwaardig; „ver uitgewerkte capita selecta” is misschien de beste typeering.

L. J. van der Wolk.

CHEMISCHE KRINGEN.

Bossche Chemische Kring. Op Vrijdag 11 April werd te Eindhoven een mededeelingsavond gehouden. Ir. A. A. Adler, Eindhoven, sprak over een onderzoek naar de reactie van acetyleen met benzol onder invloed van de katalytische werking van AlCl_3 . Dit onderzoek is door hem in 1928 in het laboratorium van Prof. Boëseken te Delft verricht¹⁾. Van zeer grooten invloed is de bereiding van den katalysator. AlCl_3 uit Al en Cl_2 bereid gaf aanleiding tot de gewenschte reactie. Een molecuul C_2H_2 werkte bij snelle roering in op één molecuul benzol; primair schijnt daarbij protostyrol te ontstaan, dat op te vatten is als zeer reactief styrol en dat daarom verder condenseert tot een chemisch zeer resistent reactieproduct. Doordat het onoplosbare reactieproduct zich afscheidt, kunnen daardoor kleine hoeveelheden styrol door insluiting aan verdere inwerking van den katalysator worden onttrokken. Monochloorbenzol gaf met acetyleen na chloorstyrol ook een verdere condensatie; toch schijnt het ingevoerde chloor een vertragenden invloed uit te oefenen. In dit laatste geval lost het ontstane reactieproduct in de overmaat chloorbenzyl op. AlCl_3 , op de gewone wijze uit Al en HCl bereid, gaf nooit deze reactie. Afwijkende resultaten, in oudere literatuur vermeld, moeten hieraan ten deele worden toegeschreven.

Dr. E. H. Reerink, Eindhoven, beschreef daarna een door Signer²⁾ uitgewerkte, nieuwe methode ter bepaling van moleculargewichten. Het principe is van Barger afkomstig en berust op de isotherme destillatie, welke intreedt, wanneer twee oplossingen van ongelijke moleculaire concentratie in hetzelfde oplosmiddel in een geschikt apparaat via den damp communiceren. De verdampde oppervlakken zijn zoo groot mogelijk gekozen, terwijl door draaien van het toestel de volumina nauwkeurig kunnen worden afgelezen. Neemt men nu een oplossing van bekende sterkte van een stof met bekend moleculair gewicht naast een van een onbekende stof, dan kan men uit de volumina, welke na evenwichtinstelling worden afgelezen, het moleculairgewicht bepalen. De methode is veel gevoeliger dan de gebruikelijke vriespuntsdalingsmethode; alleen duurt de proeflang.

Dr. K. F. Tromp, Eindhoven, deelde vervolgens eenige ervaringen uit de praktijk aan de gasfabrieken mede. Door overlevering, door foutieve proefnemingen, door onlogisch redeneeren, hebben zich in dit oude bedrijf werkwijzen en methoden ontwikkeld, die den toets der kritiek niet kunnen doorstaan. Speciaal aan de hand van de bekende methode ter verwijdering van de zwavelwaterstof door ijzeraarde en de regeneratie van dit laatste, demonstreerde spreker, hoe nuttig een chemicus in dit bedrijf kan zijn.

Tenslotte demonstreerde de secretaris, Dr. J. H. de Boer, Eindhoven, eenige optische verschijnselen aan de alkaliboorfluoriden. Doordat de brekingsindices van deze stoffen vrijwel gelijk zijn aan die van hun waterige oplossingen, ziet men de kristallen niet. Die kleur, waarvan de brekingsindices precies gelijk zijn, gaat ongebroken door; men ziet door het systeem heen de voorwerpen in deze kleur, omzoomd door de complementaire.

PERSONALIA, ENZ.

Aan de Universiteit te Leiden is geslaagd voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde E de Heer G. C. A. Schuit.

* * *

¹⁾ Zie ook J. Boëseken en A. A. Adler, Rec. trav. chim. 48, 474 (1929).

²⁾ Ann. 478, 246 (1930).

Dr. Ir. H. Gelissen te Roermond is benoemd tot directeur der N.V. Maatschappij tot verkoop van den elektrischen stroom der Staatsmijnen in Limburg.

In de gewone vergadering der leden van het Bataafsch Genootschap der Proefondervindelijke Wijsbegeerte te Rotterdam, Beurssteeg 4, zal op Maandag 5 Mei 1930, des avonds ten 8 ure, Dr. L. E. den Dooren de Jong spreken over het wezen van den bacteriophag.

Prijsvragen van het Bataafsch Genootschap der Proefondervindelijke Wijsbegeerte. Naar wij vernemen, staan de volgende prijsvragen nog open:

233. Gevraagd wordt een bijdrage tot de kennis van de wijze, waarop — en de oorzaken, waardoor — verschillende ijzersoorten, zooals die voor oververhitters en stoomleidingen worden gebruikt, worden aangetast door stoom van hoogen druk (tot 50, zoo mogelijk 100 kg/cm²) en hooge temperatuur (tot 500°, zoo mogelijk 600°) bij stoomsnelheden tot 80 m/sec.

239. De drinkwatervoorziening in Nederland — met toenemende bevolking — baart zorg, enerzijds: wijl het gebruik van hemel- en bodemwater niet onbegrensd opgevoerd kan worden, anderzijds: wijl de open wateren, zelfs de groote rivieren, allengs meer verontreinigd worden. Gevraagd: Een verhandeling over de drinkwatervoorziening, zooal niet voor geheel Nederland, dan toch voor één of meer bevolkingsgroepen, die uit het oogpunt van watervoorziening bijeen behooren, welke verhandeling zoo mogelijk richtsnoeren voor de naaste toekomst geeft.

De termijn voor inzendingen dezer prijsvragen loopt 31 December 1931 te 17 uur af.

TER BESPREKING ONTVANGEN BOEKEN.

- C. H. Casberg and W. H. Spencer, Investigation of endurance of bond strenght of varicus clays in molding sand; Urbana, Eng. Expt. Station, 1929, 28 blz.
- H. E. Babbitt and H. E. Schlenz, Results of tests on sewage treatment; Urbana, Eng. Expt. Station, 1929, 98 blz.
- C. M. Smith, The measurement of air quantities and energy losses in mine entries, Part IV; Urbana, Eng. Expt. Station, 1929, 50 blz.
- A. I. Andrews, Acid resisting cover enamels for sheet iron; Urbana, Eng. Expt. Station, 1930, 46 blz.
- Reports of the progress of applied chemistry, Vol. XIV, 1929; London, Society of Chemical Industry, 754 blz.
- Mededeelingen van den thermotechnischen dienst der „Warmtestichting“, IV: Tabellen voor het bepalen van warmteverliezen door pijpbekleedingen; Deventer, A. E. Kluwer, 37 blz.
- Beknopte handleidingen, I: Ruimte-verwarming door middel van gas, 1929, 48 blz.
- E. Bauer, Die Handformerei in der Eisengiesserei; Halle, W. Knapp, 1930, 94 blz.
- Foote-prints on the rare metals and unusual ores, Vol. 2, No. 2, 1929; Philadelphia, Foote Mineral Co., 77 blz.
- E. Koelliker e U. Magnani, L'alluminio; Milano, U. Hoepli, 1930, 468 blz.
- A. Benrath, Physikalische Chemie, II. Teil: Thermische und photochemische Gleichgewichts- und Geschwindigkeitslehre; Dresden, Th. Steinkopff, 1925, 192 blz.
- F. Henning, Handbuch der Physik, Band X: Thermische Eigenschaften der Stoffe; Berlin, J. Springer, 1926, 486 blz.
- Der Bautenschutz, Zeitschrift für Versuche und Erfahrungen auf dem Gebiete der Schutzmassnahmen und der Baukontrolle, 1. Jahrg., Heft 1, 1930.
- Berichte über die gesamte Physiologie und experimentelle Pharmakologie, 52. Band, Heft 5/6, 1930.
- Rapporten met betrekking tot de bodemgesteldheid van den Wieringermeer- en van den Andijker proefpolder; Den Haag, Algemeene Landsdrukkerij, 1929, 309 blz.
- H. Garland and C. O. Bannister, Ancient egyptian metallurgy; London, Ch. Griffin & Co., Ltd., 1927, 214 blz.
- M. J. H. Smeets, De rechtskennis van den ingenieur, 11e deel: Belastingen I; Amsterdam, L. J. Veen, 1930, 118 blz.
- H. Leberle, Die Bierbrauerei, I. Teil; Die Technologie der Malzbereitung, 2. Aufl.; Stuttgart, F. Enke, 1930, 497 blz.
- C. Ebel, Die Fabrikation von Schuhcreme und Bohnerwachs; Halle, W. Knapp, 1930, 168 blz.
- Achema Jahrbuch 1928/30, Berichte über Stand und Entwicklung des chemischen Apparateswesens; Seelze bei Hannover, Dechema, 260 blz.
- W. S. Housel, A practical method for the selection of foun-

- dations based on fundamental research in soil mechanics; Ann Arbor, Univ. of Michigan, 1929, 117 blz.
- W. M. Corse, Bearing metals and bearings; New-York, Chem. Catalog Company, 1930, 383 blz.
- W. Eitel, Veröffentlichungen aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung in Berlin-Dahlem, 3. Band; Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn, 1930, 134 blz.
- A. Schmid, Die kinetische Katalyse; Stuttgart, F. Enke, 1925, 44 blz.
- R. Rosendorff, Die Reform des englischen Aktienrechts durch den Companies Act 1929; Berlin, C. Heymanns Verlag, 1930, 152 blz.
- Hoppe-Seyler's Zeitschrift für physiologische Chemie, 188. Band, 1. und 2. Heft; Berlin, W. de Gruyter & Co., 1930, 80 blz.
- Science progress, No. 96, April 1930; London, J. Murray.
- G. E. Brown, The British Journal photographic almanac 1930; London, H. Greenwood & Co., Ltd., 782 blz.
- C. J. Ferrée, Thè soya bean and the new soya flour; London, W. Heinemann Ltd., 1929, 79 blz.
- J. W. Mellor, Elementary inorganic chemistry; London, Longmans, Green & Co., 1930, 229 blz.
- N. K. Adam, The physics and chemistry of surfaces; Oxford At the Clarendon Press, 1930, 332 blz.
- G. Oddo, Trattato di chimica organica; Palermo, Sandron, 1930, 949 blz.

CORRESPONDENTIE, ENZ.

Verhandelingen van leden in Nederl.-Indië. Van handschriften, die persklaar in handen van den hoofdredacteur (resp. redacteur-administrateur) komen, neemt deze gaarne de zorg voor de correctie der drukproeven op zich.

Deze inzendingen gaan voor bij de van binnenlandsche inzenders afkomstig.

Men wordt *dringend* verzocht de handschriften *geheel* persklaar te zenden, zoodat in de drukproeven alleen *zetfouten* verbeterd behoeven te worden.

Sommige schrijvers verzuimen blijkbaar hun handschriften, ook indien deze getypt zijn, nog eens door te lezen en brengen dan in de drukproeven allerlei *veranderingen* aan, die zij reeds in het handschrift behoorden verbeterd te hebben. Dergelijke veranderingen zullen den schrijvers in 't vervolg als *extra-correctie* in rekening worden gebracht.

VRAAG EN AANBOD.

De opneming in deze rubriek geschiedt gratis.

Bij elk antwoord dient echter porto voor doorzending aan aanbieder of aanvrager te worden ingesloten. Correspondentie over elk tijdschrift, boek, enz. op een afzonderlijk stukje papier te plaatsen en te richten tot den hoofdredacteur.

De Redactie belast zich slechts met de doorzending van de naar aanleiding van deze rubriek binnenkomende brieven. Zij verstrekt geen inlichtingen en noemt de namen van aanbieders of afzenders niet.

Ter overneming gevraagd:

Toegepaste scheikunde voor den ingenieur, door S. Hoogewerff, met medewerking van H. Behrens, C. A. Lobry de Bruyn, A. Vosmaer, met 5 tabellen.

Ter overneming aangeboden:

Deel 16 van de werken van Huygens (theorie der botsing, centrifugaalkracht, absolute beweging), ± 600 blz.
Eenige balansen voor snelbepaling watergehalte in boter.
Balans van Mohr.

De hoofdredacteur (redacteur-administrateur) zal gaarne ontvangen: jaargangen en afleveringen van het *Recueil*, op 't bezit waarvan men niet meer prijs stelt (adres: Leiden, Zoeterwoudsche Singel 15).

Men wordt *dringend* verzocht, bericht te zenden, zoodat de plaatsing in deze rubriek door een ontvangen aanbieding niet meer noodig is.