

CHEMISCH WEEKBLAD

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

Hoofdredacteur: Dr. W. P. JORISSEN, Leiden, Zoeterwoudsche Singel 15, telefoon 648
(part. adres: Hooge Rijnijk 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. — Aangeboden en gevraagde betrekkingen. — Verplaatsing Secretariaat. — Rekening en verantwoording over 1930. — Verslag van den Penningmeester. — Verslag van de Kascommissie. — Hoogewerf-Fonds. — Verslag van de vergadering der onderafdeeling voor scheikunde van het 23^{ste} Nederl. Natuur- en Geneeskundig Congres te Delft op 9 April 1931. — Dr. W. Bladergroen, Over de chemie van het moederkoorn. — Chemische kringen. — Personalialia, enz. — Ter bespreking ontvangen boeken. — Correspondentie, enz. — Vraag en aanbod.

MEDEDEELINGEN VAN HET ALGEMEEN BESTUUR DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

Candidaat-leden:

F. G. Otten, ap., Hilversum, Stadhouderslaan 30, apothekerscheikundige der Onderlinge Pharmaceutische Groothandel te Utrecht;

voorgesteld door Prof. Dr. N. Schoorl en Dr. C. F. van Duin, beiden te Utrecht.

Ir. W. T. Vermeulen, Delft, Oude Delft 215;

voorgesteld door Prof. Dr. H. I. Waterman en Ir. T. W. te Nuyt, beiden te Delft.

Adresveranderingen:

A. Broek, chem. cand., Utrecht, Burgem. Reigerstraat 60bis.

Ir. C. A. Daniëls, Amsterdam (Z.), Joh. Verhulststraat 156, tel. 20173.

Drs. J. van Ormondt, Leiden, Oegstgeesterlaan 11, conservator a. h. Acad. Kinderziekenhuis te Leiden.

Mevr. Dr. R. Elte Riwin, Amsterdam (Z.), Amstelkade 182huis.

Ir. G. M. D. Vogelsang, 's-Gravenhage, van Lumeystraat 36.

* * *

Aan de leden van den Raad van Overleg is door het Algemeen Bestuur schriftelijk gevraagd om opgave van personen, die naar hun meening in aanmerking komen voor de functie van Secretaris-Penningmeester.

* * *

De 68^{ste} Algemeene Vergadering

zal gehouden worden op 20, 21 en 22 Juli a. s. te Haarlem.

Nadere bijzonderheden volgen later. (Voor de namen van de leden der Regelings-Commissie zie Chemisch Weekblad van 2 Mei j.l., pag. 269).

* * *

Aangeboden en gevraagde betrekkingen.

In deze rubriek worden opgenomen aanbiedingen van en vragen naar betrekkingen voor chemici. Alleen de leden van de Nederlandsche Chemische Vereeniging hebben het recht voor gevraagde betrekkingen van deze rubriek gebruik te maken. Aangeboden betrekkingen worden opgenomen van alle industrieën of handelsfirma's, die een chemicus zoeken.

Aangeboden betrekkingen:

Aan de Joodsche H.B.S. te Amsterdam zijn met 1 Sept. 1931 te vervullen de vacatures voor scheikunde (waarschijnlijk 4 uren) en natuurkunde (waarschijnlijk 7 uren). Salaris volgens Rijksregeling. Sollicitaties bij den directeur H. Jacobs, Heerengracht 501, Amsterdam C.

* * *

Aan het Rotterdamsch Lyceum, P. de Hoochstraat 29, wordt gevraagd tegen 1 Sept. a. s. een leeraar in de scheikunde. Aantal lesuren 16, ev. aan te vullen met natuurkunde of wiskunde. Sal. Rijksregeling. De Rector verstrekt inlichtingen. Br. (geen stukken) aan den Secr. v. h. Schoolbestuur, Pieter de Hoochstraat 29, Rotterdam.

* * *

Aan de gemeentelijke H.B.S. en H.H.S. te Leeuwarden wordt ten spoedigste gevraagd een tijdelijk leeraar voor natuurkunde en scheikunde (± 18 lesuren). Jaarwedde volgens Rijksregeling 1e klasse. Inlichtingen verstrekt de directeur Dr. J. L. Cardozo (telef. 6592). Sollicitatiestukken ten spoedigste ter Gemeentesecretarie, afd. Onderwijs.

* * *

Door een fabriek van verven en vernissen wordt gevraagd een scheikundig ingenieur (Delft) of Dr. in de scheikunde om de leiding van haar laboratorium op zich te nemen. Zie verder de in No. 18 voorkomende advertentie.

* * *

Gevraagde betrekkingen:

92. Dr. ing. (Delft) met langdurige fabriekspraktijk stelt zich beschikbaar voor het geven van adviezen en het verrichten van researchwerk.

93. Scheik. ing., diploma Delft, oud 24 jaar, met eenige practijk, zoekt werkkring in binnen- of buitenland. Prima referenties.

94. Dr. scheikunde (organicus), 39 jaar, met 10-jarige practijk als leider van een fabriekslaboratorium, wenscht van werkkring te veranderen.

98. Bedrijfsingenieur, technoloog (Diploma Delft), leidende functies bekleed hebbende in 8-jarige gevarieerde practijk, wenscht van werkkring te veranderen.

99. Scheik. ing., 36 jaar, met ruime ervaring als leider fabriekslaboratorium en langdurige fabriekspraktijk, wenscht van werkkring te veranderen.

100. Scheik. ing., diploma Delft 1930, zoekt betrekking.

101. Dr. Ing., (Delft, vrouwelijk), zoekt plaatsing. Praktijk: metaal, waschmiddelen, oliën en vetten, water, enz.

102. Scheik. Ing., dipl. Delft 1923, oud 29 jaar, practijk: fabricage van gas, suiker, nicotine (en andere plantenziektenbestrijdingsmiddelen) zoekt verandering van werkkring.

Men wordt verzocht kennis te geven, indien opnemng niet meer noodig is.

* * *

Verplaatsing Secretariaat.

Ondergeteekende deelt namens het Algemeen Bestuur mede, dat het Secretariaat verplaatst is naar Rotterdam, Graaf Florisstraat 36, telef. 30972.

Postwissels gelieve men uitsluitend te adresseeren: Secretariaat Nederl. Chem. Vereeniging, Rotterdam, Graaf Florisstraat 36. Het postgironummer blijft 7680, doch nu met toevoeging: Rotterdam en Nederlandsche Chem. Vereeniging. De bankrekening is thans bij de Amsterdamsche Bank, N.V., Bijbank Rotterdam.

Dr. S. S. COHEN.

waarn. secretaris-penningm.

Graaf Florisstraat 36, Rotterdam.

REKENING EN VERANTWOORDING OVER 1930.

Fol.	Lasten.	Begrooting.	Rekening.	Fol.	Baten.	Begrooting.	Rekening.
<i>a. Algemeen.</i>				<i>a. Algemeen.</i>			
66	Toelage Secr.-Penn., incl. onk. en assistentie	f 3.000.—	f 3.000.—	54	Contributies	f 21.000.—	f 22.494.94
81	Bureaustkosten Secr.-Penningm.	1.000.—	978.76	80	Donaties en tijdelijke bijdragen	4.400.—	1) 4.925.—
57	Reis- en verblijfk. Algem. Bestuur	600.—	473.29				
58	Kosten vergaderingen	9.00.—	845.29				
82	Commissies	8.00.—	221.22				
77	Kosten Analyst-examen	450.—	4.896.87	77	Inkomsten Analyst-examen	—	4.379.81
28	Kosten Vacantie-cursussen	200.—	356.24	28	„ Vacantie-cursussen	—	200.—
60	Secities en Afdeelingen	400.—	120.85				
37	Union en Intern. Vertegenwoordiging	1.060.—	1.048.63	35	Rente in Rek.courant en deposito	250.—	299.49
38	Lidmaatschappen	200.—	185.—	34	„ -belegging	—	491.30
39	Conferentie Voedingsm.scheikunde	60.—	50.—	70	Diversen	340.—	12.43
63	Diversen	300.—	440.55				
<i>b. Chemisch Weekblad.</i>				<i>b. Chemisch Weekblad.</i>			
79	Toelage Hoofdredacteur	1.500.—	1.500.—	19	Bijdrage van de Ver. Nederl. Chem. Ind.	1.200.—	1.200.—
79	Onkosten, assistentie en bureau-publicaties	1.650.—	1.692.98	79	Aandeel advertenties Chem. Weekblad en Chemie & Industrie	400.—	1 031.82
79	1632 Leden en Donateurs	9.500.—	10.641.50				
79	Register	200.—	200.—				
56	Honoraria	1.000.—	1.040.37				
79	Cliché's	400.—	337.44				
79	Extra porti buitenland	350.—	407.64				
<i>c. Recueil.</i>				<i>c. Recueil.</i>			
78	Toelage Redacteur-adm.	1.500.—	1.500.—	10	Inkomsten Recueilfonds	2.250.—	2.416.62
78	Onkosten, assistentie en bureau-publicaties	1.650.—	1.692.97	74	Abonnementen	4.080.—	4.071.—
78	Reis- en verblijfkosten Redactie	200.—	5.—	78	Buitenl. abonnementen à f 8.25	2.000.—	2.722.01
78	1300 exemplaren	8.300.—	9.539.25	75	Ruilexemplaren à f 6.75	155.25	141.75
55	Vertaalkosten	2.000.—	2.647.51	78	Vergoeding porti	345.—	378.—
78	Cliché's	400.—	193.48	—	Aandeel advertenties	100.—	—
78	Porti binnen- en buitenland	650.—	681.43	78	Diversen	—	329.64
69	Algemeen register	—	174.70				
<i>d. Chemisch Jaarboekje.</i>				<i>d. Chemisch Jaarboekje.</i>			
62	Deel I	250.—	—	62	Deel I	—	16.35
62	„ II		1.695.01	62	„ II	—	—
62	„ III A		398.62	62	„ III A	—	—
62	„ III B		—	62	„ III B	—	—
					Nadeelig saldo	1.999.75	1.854.44
		f 38.520.—	f 46.964.60			f 38.520.—	f 46.964.60

1) Waaronder subsidies van Gemeenten en Vereeniging van de Nederlandsche Chemische Industrie voor dekking te kort Analyst-examen 1929.

De Penningmeester,
w. g. A. D. DONK.

Verslag van den Penningmeester der Nederlandsche Chemische Vereeniging over het jaar 1930.

Zooals van een bloeiende Vereeniging verwacht mag worden, is de financieele toestand aan het eind van het dienstjaar 1930 gebleken niet ongunstig te zijn.

Het tekort op de begrooting kon niet worden gedekt, omdat de uitgaven der publicaties ver de begrooting hebben overschreden, terwijl de totale

kosten van Deel II van het Jaarboekje op deze rekening drukken.

Daar in 1929 was gebleken, dat de tijdschriften, door de Vereeniging uitgegeven, niet meer konden volstaan met de bedragen, die daarvoor werden uitgetrokken en de begrooting 1930 niet toeliet voor beide tijdschriften veel meer bewegingsvrijheid te verschaffen, werd alleen voor het Weekblad een grooter bedrag uitgetrokken.

Zeer gunstig op het financieele resultaat over 1930 werkte de flinke vermeerdering van het aantal leden; doordat de contributies dit jaar echter „moeilijk inbaar” bleken, ging een gedeelte van dit voordeel verloren.

In het jaar 1930 stond de Vereeniging van de Nederlandsche Chemische Industrie voor het jaar 1931 een verhooging van haar toelage met f 750.— toe, met welk bedrag de vermeerdering in de uitgaven van het Chemisch Weekblad voor een deel gedekt geacht kan worden..

Zoowel door de grootere onkosten voor het bureau der publicaties als voor de uitbreiding van het Recueil, en tevens voor de uitgifte van twee deeltjes van het Jaarboekje was een vermeerdering van inkomsten noodzakelijk.

Hierom werd opnieuw besloten een poging te doen, om voor het uitgeven van het Recueil een jaarlijksche subsidie van het Rijk te krijgen. De regeering heeft door het plaatsen van een bedrag van f 1500.— op de begroting 1931, het nationaal belang, dat onze Vereeniging met dit wetenschappelijke blad dient, erkend. Het Bestuur hoopt, dat daardoor in het vervolg het tekort op de rekening van het Recueil belangrijk zal verminderen.

De Penningmeester der
Nederlandsche Chemische Vereeniging,
w.g. A. D. DONK.

Verslag van de Kascommissie over 1930.

Op Zaterdag 22 Maart 1931 vergaderde de Kascommissie 1930 ten huize van den heer Donk. Ons medelid, de heer Zijlstra, was door ziekte verhinderd deze vergadering bij te wonen. Ook Dr. Donk, die van plan was aanwezig te zijn, moest door verergering van zijn toestand hiervan afzien. De algemeene inlichtingen werden nu door Prof. Dr. P. E. Verkade verstrekt, terwijl de accountant, de heer Volbeda, ons met de grootste nauwgezetheid over het financieele inlichtte.

Het is de Commissie dan ook een genoegen te verklaren, dat de rekening en verantwoording der financiën over 1930 onzer Vereeniging in orde werd bevonden.

Aangenaam was de groote overzichtelijkheid van het geheele financieele verslag.

J. M. MEISNER.
G. J. TIESSENS.

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. 1931. Voor aanvragen uit Nederland is het echter wenschelijk deze vóór 15 Aug. 1931 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.

VERSLAG VAN DE VERGADERING DER ONDERAFDEELING VOOR SCHEIKUNDE VAN HET 23^{STE} NEDERL. NATUUR- EN GENEESKUNDIG CONGRES TE DELFT OP 9 APRIL 1931.

De vergadering vond plaats onder voorzitterschap van Prof. Dr. W. Reinders in het Laboratorium voor analytische scheikunde der Techn. Hoogeschool.

De eerste spreker was Prof. Dr. P. E. Verkade (Rotterdam), die een mededeeling deed over „*Nieuwe onderzoekingen over oscillatieverschijnselen in homologe reeksen*”. De uitkomsten van deze onderzoekingen zullen in het Recueil worden gepubliceerd.

Daarna sprak Dr. A. van Rossem, mede namens den Heer P. Dekker, over „*De vulcanisatie met benzoylperoxyde*”.

In 1915 werd door I. I. Ostromyslenski ontdekt, dat rubber kan worden ge vulcaniseerd met behulp van sommige nitroproducten en met benzoylperoxyd. Hij schreef deze vulcanisatie toe aan oxydatie en ook latere onderzoekers waren deze opinie toegedaan, evenwel zonder nader onderzoek. St. Whitby daarentegen meende, dat het benzoylperoxyd als een katalysator voor de polymerisatie dienst deed.

In het laboratorium van den Rijksrubberdienst is de vulcanisatie met benzoylperoxyd nader kwantitatief onderzocht, waarbij de rubber met 10% van genoemde stof gedurende opklimmende tijden werd ge vulcaniseerd en de mechanische eigenschappen werden bepaald. Het bleek, dat deze vulcanisatie zoowel bij 120° als bij 147° snel verloopt. In het ge vulcaniseerde product kon gemakkelijk benzoëzuur worden aangetoond. De hoeveelheid gevormd benzoëzuur werd nader bepaald en wel in het aceton-extract. Bij daaropvolgende verzeeping met alcoholische kaliloog van de met aceton geëxtraheerde rubber werd nog een hoeveelheid benzoëzuur aangetoond, welke blijkbaar aan de rubberkoolwaterstof gevonden is. In onderstaande tabel is een voorbeeld gegeven van één serie dezer bepalingen.

Vulcanisatie met benzoylperoxyde.

Mengsel: F. L. Crêpe 361 . . . 90 dln.
Benzoylperoxyde . . . 10 dln.

	Vulcanisatietijd bij 120° C in min.				
	0	5	10	20	30
Acetonextract	12.3 %	11.7 %	7.7 %	7.1 %	7.0 %
Benzoëzuur daarin	4.1 „	4.2 „	3.8 „	3.7 „	3.7 „
Alcoholisch loogextract	0.6 „	1.2 „	3.1 „	3.9 „	3.8 „
Benzoëzuur daarin	0.3 „	0.5 „	2.2 „	3.1 „	3.1 „
Totaal benzoëzuur	4.4 „	4.7 „	6.0 „	6.8 „	6.8 „
Reactie op peroxyd met alcoh. KJ-opl.		sterk	sterk	zwak	—

De verkregen resultaten stemmen niet volkomen overeen met één der vier ontledingsreacties van benzoylperoxyde, welke zijn bestudeerd door Gelissen en Reinhart. Bij de vulcanisatie met benzoylperoxyd kon geen CO₂ worden aangetoond, zoodat het zg. R-H-schema, dat het meest waarschijnlijk scheen, zeker niet wordt gevolgd.

Zeer belangrijk is echter het feit, dat benzoëzuur ontstaat, waarvoor de noodzakelijke H aan de rubberkoolwaterstof wordt onttrokken. Er heeft dus

een dehydrogenatie plaats en het is waarschijnlijk, dat dit gepaard gaat met een wederzijdsche binding van de overgebleven koolstofketens, waarbij als nevenreactie polymerisatie kan plaats vinden. Oxydatie van de rubber vindt bij deze vulcanisatie niet in belangrijke mate plaats, aangezien de hoeveelheid oxydatieproduct, welke kan worden geïsoleerd, zeer gering is.

Over de voordracht van Dr. H. J. Prins (Hilversum), „*De invloed van reduceerende verbindingen op het oplossen van metalen en het corrosieprobleem*” is geen verslag ontvangen.

Vervolgens sprak Dr. W. D. Helderman over „*De chemie van het sulfietcelluloseproces*”.

Verreweg het grootste deel der cellulose, welke, voornamelijk voor de papierfabricatie, uit hout wordt vervaardigd, wordt bereid door het hout te koken onder druk met een oplossing van calciumbisulfiet, welke vrij SO_2 bevat. Op deze wijze worden jaarlijksch ca. 6 à 7 miljoen ton sulfietcellulose over de geheele wereld gefabriceerd, waarvan in Holland door de fabrieken der fa. Van Gelder Zonen te Velsen pl. m. 48.000 ton.

Men zou zoo zeggen, dat een proces, dat zoo'n uitgebreide toepassing vindt en dat al zooveel jaren fabriekmatig wordt toegepast (Tilghman 1860) ook van wetenschappelijk standpunt zeer goed bekend zou moeten zijn. Niets is echter minder waar; integendeel, wanneer men een voorbeeld zou willen zoeken van een chemisch proces, dat sinds jaren technisch wordt toegepast en tot een hoge technische ontwikkeling is gebracht, zonder dat men, in weerwil van het vele wetenschappelijke werk daaraan besteed, ook maar ten naaste bij weet, wat voor reacties zich gedurende het proces afspelen, dan zou men geen beter voorbeeld kunnen bedenken dan juist de bereiding van cellulose uit hout volgens het sulfietprocédé.

Om toch tot een volledige kennis te kunnen komen van hetgeen er geschiedt bij de opensluiting van hout met zure sulfieten, zou men geheel en al moeten weten: de in hout voorkomende componenten, hun hoeveelheden, hun onderlinge samenhang, hun structuur en de wijze, waarop de sulfietoplossing op deze, of een deel van hen, inwerkt.

Wanneer we vragen, in hoeverre deze desiderata vervuld zijn, komen we tot volgende, helaas zeer magere, resultaat: Het is al sinds zeer langen tijd bekend, dat het hoofdbestanddeel van het hout bestaat uit hoogmoleculaire polysacchariden van het cellulosetype, welke men in den loop der tijden heeft kunnen differentieëren in eigenlijke cellulose en zoogenaamde hemi-cellulosen. Onder hemi-cellulosen verstond men de verschillende in water onoplosbare polysacchariden, die gemakkelijker dan cellulose door verdunde zuren gehydrolyseerd konden worden en waarvan verschillende soorten, pentosanen en hexosanen, in het hout voorkomen. Tegenwoordig heeft men hoe langer hoe meer neiging, deze polysacchariden te onderscheiden naar de eenvoudige suikers, waarvan ze zijn afgeleid. Behalve deze cellulose en hemi-cellulose komt nog een andere stof, of mengsel van stoffen, in het hout voor, het zoogenaamde lignine; ten slotte nog wat hars, eiwitten en minerale bestanddeelen. Vragen wij ons nu verder af, in welke hoeveelheden deze

stoffen in het hout voorkomen, dan wordt de zaak reeds eenigermate bedenkelijk. Om toch hoeveelheden te kunnen aangeven, moeten we behoorlijke quantitatieve-bepalingsmethoden hebben en aan deze ontbreekt het ten eenenmale. Zeker, er bestaan diverse methoden om cellulose in hout te bepalen, maar geen enkele is onberispelijk. Wil men de cellulose onaangetast laten, dan worden de niet-cellulosestoffen slechts onvoldoende verwijderd en men vindt een te hooge waarde aan cellulose; tracht men daarentegen deze laatste zoo volledig mogelijk op te lossen, dan wordt ook de cellulose aangetast en vindt men een te laag cellulosegehalte. Zoo is het te verklaren, dat voor *Picea exelca*, de houtsoort, die het meest gebruikt wordt voor de sulfietkoking, door Klason een cellulosegehalte van 53%, door von Euler van 54.1% en door Hägglund en Klingstedt van slechts 41% wordt opgegeven. Wat de hemi-cellulosen betreft, staat de zaak niet zoo heel veel beter. Het totale gehalte aan deze stoffen bij de conifeeren kan zoo ongeveer 15% van het houtgewicht bedragen, bestaande uit hexosanen ca. 3% en pentosanen ca. 12%, wanneer men een analyse van von Euler aanneemt.

Gaat men echter met Hägglund in zee, die slechts 41% cellulose in hout aanneemt, dan komt men tot aanzienlijk hogere bedragen van hemi-cellulose. Volgens dezen onderzoeker bedraagt de hoeveelheid hemi-cellulose in sparrenhout pl.m. 26.7%, waarvan pl.m. 6.1% polysacchariden van het cellulosetype (afgeleid van mannose, xylose en fructose) en 20.6% gemakkelijk hydrolyseerbare polysacchariden (afgeleid van xylose, mannose, glucose, galaktose, fructose). Wat hier het juiste is, is nog niet met zekerheid uitgemaakt, hoewel er veel op schijnt te wijzen, dat Hägglund's opvatting in deze de waarheid dicht benadert. Wat ten slotte het lignine betreft, wanneer wij daaronder verstaan het niet-koolhydraat-gedeelte van het hout, verminderd met de voorkomende hoeveelheden hars, eiwit, enz., dan komen wij tot een gehalte van pl.m. 30% van de houtsubstantie. De directe bepalingwijzen, welke bestaan in hydrolyseeren van de polysacchariden op verschillende wijzen, geven meestal een lager ligninegehalte aan, een gevolg van het feit, dat lignine niet zonder eenigszins aangetast te worden (er worden waarschijnlijk o.a. methoxyl- en acetyl-groepen afgesplitst) uit het hout kan geïsoleerd worden. Houden wij ten slotte nog rekening met de in het hout aanwezige hars, minerale bestanddeelen enz., dan kan als de meest waarschijnlijke samenstelling van naaldhout (spar, *Picea excelca*) worden aangegeven: cellulose 41%, hemi-cellulose 26.7%, lignine 30.0%, hars, asch en proteïne 2.3%, waarbij dan het gehalte aan cellulose en hemi-cellulose nog onzeker is.

In welk verband staan nu deze stoffen tot elkaar? Hierover bestaan twee theorieën: de zoogenaamde incrustatietheorie, volgens welke cellulose en lignine mechanisch in den celwand gemengd zijn en de chemische theorie, die een chemische binding aanneemt tusschen lignine en cellulose of lignine en hemi-cellulose.

Beide theorieën hebben hun aanhang en hoe groot ook het aantal onderzoekingen is geweest, om naar de een of andere zijde een beslissing te brengen, tot nu toe is het niet gelukt, voor een dezer beide opvattingen een onberispelijk bewijs te brengen.

Reeds door Payen, wel de oudste onderzoeker, die ernstige pogingen deed, zijn analytisch verkregen gegevens te interpreteren, werd in 1838—1839 aangenomen, dat lignine met de overige bestanddeelen van het hout mechanisch gemengd was. Bij de vele onderzoeken, uitgevoerd met het oogmerk een beslissing in deze vraagstukken te brengen, wordt door de aanhangers der incrustatietheorie gaarne naar voren gebracht, dat bij allerlei reacties, waarbij cellulose uit hout wordt bereid, het zeer eenvoudig is, den vorm der cellulose bewaard te houden.

In de laatste jaren heeft men, door gebruik te maken van de optische methode, de mechanische menging der componenten van het hout trachten te bewijzen. Door Ambronn en zijn leerlingen, verder door Scherrer, Herzog e.a. is, voor zoover het althans met de tegenwoordige hulpmiddelen mogelijk is, de identiteit der Röntgenspectra van hout en van uit hout bereide cellulose vastgesteld, hetgeen een sterken steun geeft aan de incrustatietheorie. Ook is de isoleering van als enkelvoudig aan te nemen cellulosekristallen uit Ramievezels door Hess en Schultze moeilijk verklaarbaar, bij onderstelling van een chemische binding tusschen cellulose en niet-cellulosestoffen. Wat de onderstelling van een chemische binding tusschen lignine en de overige houtcomponenten betreft, deze vindt voornamelijk steun in het feit, dat de verhoude membraan werkelijk een soort biologische eenheid voorstelt. In deze membraan gaan de meeste cellulosereacties niet op (chloorzink-jood enz.) en het lignine, geïsoleerd uit de verhoude plant, wijkt chemisch stellig af van het lignine, zooals het in de plant aanwezig was.

Het is hier niet de plaats, alle onderzoeken op te sommen, uitgevoerd met het doel, in deze vraag klaarheid te brengen; genoeg zij het te vermelden, dat geen van beide richtingen er in geslaagd is, zijn opvatting overtuigend te bewijzen, hoewel m.i. den laatsten tijd de incrustatietheorie er het best voor staat. We kunnen ons nu wenden tot de vraag: wat is de chemische structuur der houtcomponenten. Hierbij zijn we ten minste, wat de cellulose betreft, wat gelukkiger dan met de oplossing der tot nu toe genoemde vraagstukken. Wat deze stof betreft, kunnen we nu wel met zekerheid aannemen, dat er, chemisch gesproken, slechts één cellulose is en dat het niet aangaat om, zooals vroeger herhaaldelijk geschiedde, chemisch onderscheid te maken tusschen katoencellulose, cellulose uit hout bereid enz. De verschillen, die men vroeger aan cellulosepreparaten, uit diverse bronnen afkomstig, wilde toekennen, moeten worden toegeschreven aan een gebrekkige zuivering, waarbij grootere of kleinere hoeveelheden van andere koolhydraten in de onderzochte cellulosepreparaten terug bleven. De verdere beantwoording van de vraag naar de constitutie van cellulose is in dit verband in zooverre van minder belang, dat de cellulose, in tegenwoordigheid van een grootere of kleinere hoeveelheid hemi-cellulose, voor zoover wij kunnen nagaan, onveranderd overblijft. Met de kennis, dat uit cellulose bij hydrolyse 100% glucose verkregen wordt, kunnen wij voor ons doel volstaan, de groote van het cellulosemolecule hierbij in het midden latend. Hetzelfde geldt, mutatis mutandis, voor de hemi-cellulosen, die wij

als polypentosen en polyhexosen kunnen beschouwen. Anders is het met het lignine, het bestanddeel, dat bij het kookproces aan het hout moet worden onttrokken en daarbij met het zwaveligzuur c.q. het calciumbisulfit in reactie treedt. Wij zullen hier eenigszins uitvoeriger bij moeten stilstaan en, tegelijk met een bespreking van zijn mogelijke structuur, tevens de wijze van reactie met de bisulfitloog moeten nagaan.

Wat den aard van het lignine betreft, kunnen zich in het algemeen genomen de volgende mogelijkheden voordoen:

1. Het lignine is een mengsel, of van alle mogelijke verschillende stoffen, of van gelijksoortige zeer nauw aan elkaar verwante stoffen. 2. Het lignine is een chemische verbinding, waarbij dan nog te onderscheiden valt:

a. het behoort tot de alifatische verbindingen, b. tot de homocyclische verbindingen, c. tot de heterocyclische verbindingen, d. tot twee dezer soorten, of tot alle drie tegelijk.

Nu is het merkwaardig, dat alle hier opgenoemde mogelijkheden hun aanhangers gehad hebben en nog hebben. Eensdeels is dit toe te schrijven aan de verschillende opvattingen van het lignine-begrip, maar zelfs, wanneer dit zoo eng mogelijk gedefinieerd wordt en alle bekende aanwezige stoffen uitgeschakeld worden, heerscht er nog voldoende verschil van meening over dit onderwerp, om een eenigszins gegrond oordeel onmogelijk te maken.

Een zeer groote factor is het feit, dat het voor zoover bekend, niet mogelijk is, lignine uit hout te isoleren, zonder het min of meer chemisch te veranderen, terwijl tot overmaat van ramp nog nooit gekristalliseerde preparaten verkregen zijn. Afhangende van de gebruikte isolatiemethode, worden door verschillende onderzoekers dan ook nogal afwijkende resultaten gevonden. We zullen niet alle voorstellingen, die men zich in den loop der tijden van lignine gemaakt heeft, opsommen, maar ons beperken tot enkele min of meer vaststaande feiten.

Van de groepen, die men met zekerheid heeft kunnen aantoonen, moet in de eerste plaats de methoxylgroep genoemd worden en de hydroxylgroep. Zeer waarschijnlijk zijn ook één of meer acetylgroepen aanwezig, moeten één of meer dubbele bindingen aangenomen worden, terwijl dikwijls een carbonylgroep als aanwezig wordt verondersteld. Bovendien is het waarschijnlijk, dat een aromatische of hydro-aromatische kern in het ligninemolecule wordt aangetroffen. Uit een en ander, dat uit de zeer veelvuldige onderzoeken omtrent dit onderwerp gedestilleerd kan worden, mag wel als waarschijnlijk beschouwd worden, dat het lignine een zeer gecompliceerd iets is, dat althans voor een deel uit 1-3-4 gesubstitueerde aromatische kernen bestaat. Hoewel op grond van de zeer magere feiten verschillende structuurformules van lignine zijn opgesteld, lijkt het nu niet gewenscht, hier nader op in te gaan, daar ze alle zeer speculatief zijn en zeer onvoldoende bevestigd. Op één hypothese, uitgewerkt door Klason en door velen ondersteund, zou ik echter nader de aandacht willen vestigen. Klason bestudeerde de z. g. n. lignosulfuren, d. w. z. in water oplosbare, zwavelhoudende ligninederivaten, welke ontstaan door verhitten van

hout met oplossingen van zure sulfieten onder druk, dus ook bij de bereiding van sulfietcellulose. Op grond van zijn zeer uitvoerige onderzoekingen aan deze lignosulfozuren, meent Klason in lignine een coniferylcomplex te moeten aannemen. Hij geeft daarvoor verschillende redenen op: 1. kan een polymere coniferylalcohol direct uit hout verkregen worden; 2. vanilline kan uit hout verkregen worden; 3. methylgehalte en verdere procentische samenstelling zijn met deze hypothese niet in strijd; 4. lignine en coniferylalcohol gedragen zich t. o. v. SO_2 en minerale zuren analoog. Hun gedrag t. o. v. SO_2 geeft een plausible verklaring van het chemisme der sulfietkoking, terwijl beide door minerale zuren worden verharst; 5. de ultraviolette absorptiespectra van coniferine, iso-eugenol en lignine eenerzijds, van polymere coniferylalcohol en lignosulfonzuur anderzijds, vertoonen een groote overeenkomst.

Hoewel deze redenen nu niet zoo heel overtuigend zijn, laat de coniferylhypothese zich als werkhypothese goed gebruiken. Wat toch is het geval? Bij het sulfietkookproces gaat het lignine over in oplosbare zwavelhoudende verbindingen, waarin de zwavel als sulfonzuurgroep aanwezig is. Behalve deze sulfonzure zwavel, komt ook in de lignosulfozuren zoogenaamd losgebonden SO_2 voor, dat er zeer gemakkelijk, bijv. door koken van de waterige oplossing of met verdunde koude alkaliën, uit te verdrijven is. Van de vastgebonden SO_2 -groepen is de eene helft anders gebonden dan de andere, zooals uit onderzoekingen op het laboratorium van van Gelder Zonen gebleken is. Door koken met 10% natronloog bijv. wordt de helft der SO_2 -groepen vlot afgesplitst, waarbij het verkregen product onoplosbaar in water wordt, echter wel in alkali oplost. Uitgaande van een coniferylcomplex laten zich deze feiten zeer plausibel verklaren. Aan de groep $-\text{C}=\text{CH}-$, wordt 1 mol. SO_2 geaddeerd, waardoor deze overgaat in $-\text{CH}_2-\text{CHSO}_3\text{H}$. De binding van het 2e mol. SO_2 kan dan zeer goed verklaard worden door het feit, dat phenolische hydroxylgroepen in hun tautomeeren vorm kunnen overgaan, waarbij in het molecule een dubbele binding ontstaat, die SO_2 addeeren kan; de hierbij ontstaande ketovorm zou dan eventueel een bisulfietverbinding kunnen vormen, hetgeen de z. g. n. losgebonden SO_2 verklaren kan. Hoe wij ons moeten voorstellen, dat de coniferylcomplexen onderling gebonden zijn, is een vraag, waarop geen antwoord met eenige zekerheid te geven is. Ook Klason, de vader dezer theorie, is van inzichten hieromtrent herhaaldelijk verwisseld en heeft, mede in verband met het gedrag der lignosulfozuren bij uitzouten met keukenzout en bij neerslaan met naphtylamine, twee verschillende ligninevormen aangenomen, die echter slechts zeer weinig in samenstelling verschillen. Onderzoekingen te Velsen hebben echter zeer waarschijnlijk gemaakt, dat de bij de opening van dennenhout verkregen sulfozuren verschillende sulfoneeringsstrappen zijn van eenzelfde grondvorm, zoodat het niet noodig zal zijn, b.v. in dennenhout twee ligninevormen aan te nemen. Rest ons nog te beschouwen, of en zoo ja, in hoeverre de in het hout aanwezige koolhydraten bij het sulfoneeringsproces een rol spelen.

De cellulose, die, voor zoover wij kunnen nagaan, chemisch onveranderd terugblijft, kunnen we hierbij

m. i. buiten beschouwing laten. Anders is het met de hemi-cellulosen, waarvan een gedeelte tijdens het kookproces in oplossing gaat. Hägglund verklaart hun rol als volgt, uitgaande van de onderstelling dat aan het ligninemolecule een molecule koolhydraat gebonden is. Bij het begin van het kookproces neemt het ligninemolecule uit de bisulfietloog SO_2 -groepen op, waardoor een sulfonzuur gevormd wordt, dat, door zijn binding met koolhydraat onoplosbaar is. Deze sulfonzuur-koolhydraat-verbinding wordt nu door de aanwezige H-ionen gehydrolyseerd, waardoor lignosulfonzuur en suikers in oplossing gaan. Inderdaad kan men, wanneer men op verschillende tijden van een koking monsters stof onderzoekt, een aanvankelijke stijging van het zwavel- en aschgehalte der stof waarnemen, dat naderhand weer afneemt. Toch schijnt de zaak niet zoo eenvoudig te zijn, als hier wordt voorgesteld. Wanneer men b.v. een monster stof, dat ongeveer zijn maximum aan zwavel bereikt heeft, aan een eenvoudige hydrolyse onderwerpt met een af ander zuur, kan men slechts een klein deel van het lignine in oplossing brengen. Was Hägglund's theorie geheel juist, dan zou op deze wijze alle of althans bijna alle lignine te verwijderen moeten zijn.

Miller en Swanson van het laboratorium van Forest Products in Madison, komen op grond van hun onderzoekingen tot ongeveer eenzelfde conclusie als Hägglund. Alleen aard en tijdstip der hydrolyse zijn in hun oogen eenigszins anders.

U ziet uit het zeer korte overzicht, dat hier gegeven is, dat wij bij de bereiding van sulfietcellulose omtrent hetgeen er in den kookketel gebeurt, nog tamelijk in het duister tasten.

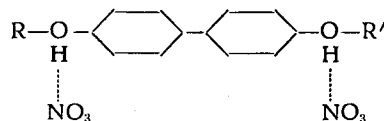
Waar per jaar ongeveer 7 miljoen ton sulfietcellulose gefabriceerd wordt, met een rendement van pl.m. 45% op hout, springt het groote belang in het oog van het oplossen van het bovenbehandelde vraagstuk. Immers zolang we niet weten, met welke stoffen we werken, hoe ze onder elkaar gebonden zijn, hoe ze tijdens het fabricatieproces reageeren, zolang zal het wel niet mogelijk worden, de miljoenen tonnen, die nu als afval in rivier of zee verdwijnen, economisch te verwerken. Hoofddoel van deze korte beschouwing was dan ook, belangstelling te wekken voor dit vraagstuk, dat zoowel van wetenschappelijk, als van technisch oogpunt schreeuwt om een oplossing.

Dr. J. van Alphen (Leiden) verkreeg nu het woord voor zijn voordracht over „Additieproducten bij indirecte substitutie”.

Terwijl bij de invoering van de nitrogroep in anilinderivaten reeds lang intermediaire producten bekend zijn, is dit niet het geval bij de substitutie in phenolen en phenolaethers.

Het is nu aan den spr. gelukt, intermediaire additieproducten te bereiden van het salpeterzuur aan 4.4' dialkoxydiphenylen. Deze indigoblauwe stoffen worden verkregen door 4.4' dialkoxydiphenylen, opgelost in tetrachloorkoolstof, te behandelen met de berekende hoeveelheid reëel salpeterzuur, waardoor de additieproducten neerslaan. Gewoonlijk zijn ze opgebouwd uit een molecule van de organische verbinding verbonden met twee moleculen salpeterzuur en in verband met de

nieuwe theoriën van Brönsted e. a. wordt hun structuur waarschijnlijk het best voorgesteld door de formule



Deze stoffen zijn gekenmerkt door de volgende eigenschappen:

1°. Door water worden zij direct ontleed onder terugvorming van het diphenyl derivaat raast vrij salpeterzuur; 2°. Hetzelfde gebeurt in contact met een nitreerbare stof als phenol of alcohol. 3°. Worden deze blauwe stoffen echter tot een temperatuur van 40°—50° verhit, dan verdwijnt de blauwe kleur, er ontwikkelt zich waterdamp en het gevormde gele product blijkt in de kern gesubstitueerd 4.4'-dialkoxy-3.3'-dinitrodiphenyl te zijn.

Dezelfde reactie kan ook door een overmaat salpeterzuur of door een wateronttrekkende stof (ijsazijn, azijnzuuranhydriet) teweeg worden gebracht.

Onderzocht werd de invloed, welke de alkylgroepen op het additievermogen van de dialkoxydiphenylen uitoefenen en het bleek, dat indien R of R' of beide een z.g. negatieve groep (acetyl, benzoyl, phenyl) waren, de vorming van een salpeterzuur-additieproduct onder genoemde omstandigheden uitgesloten was. Ook is het noodzakelijk, dat de twee alkoxygroepen op de paraplaatsen staan. Noch 3.3'-, noch 2.2'-dialkoxydiphenyl verbinden zich op deze wijze met salpeterzuur. Ook 4. methoxydiphenyl levert geen nitraat, waaruit blijkt, dat een alkoxygroep op de plaats 4 niet voldoende is.

Andere organische verbindingen, welke in deze richting onderzocht werden, leverden uitsluitend negatieve resultaten. Genoemd mogen b.v. worden hydrochinondimethylether, naphthylmethylethers, p. kresolmethylether enz.

Tenslotte moge er nog op gewezen worden, dat die dialkoxydiphenylen, welke zich met salpeterzuur op de beschreven wijze verbinden, tevens met een intensief blauwe of groene kleur oplossen in sterk zwavelzuur.

Men leze verder: Rec. trav. chim. 49, 769 (1930), 50, 415 (1931).

Over het onderwerp der nu volgende voordracht van Ir. A. Th. Küchlin ('s-Gravenhage) „Een nieuwe theorie van cel-oxyditie”, zal een verhandeling in dit Weekblad verschijnen.

Ir. N. Vermaas (Schiedam) zal over zijn „Nieuwe onderzoeken betreffende evenwichten in waterige oplossingen van organische boorzuurverbindingen”, eerstdaags een verhandeling het licht doen zien in het J. Phys. Chem. en later, na zijn promotie, in het Recueil.

OVER DE CHEMIE VAN HET MOEDERKOORN

door

W. BLADERGROEN.

*Voorgeschiedenis*¹⁾. Er zijn weinig geneesmiddelen, die een zoo veel bewogen geschiedenis bezitten als het moederkoorn. Reeds in den Bijbel wordt er melding van gemaakt, doch eerst in de Middeleeuwen wordt het berucht door de ontzettende epidemieën, veroorzaakt door het nuttigen van brood, afkomstig van moederkoornbevattend graan. Deze ergotisme-epidemieën woedden in de negende, tiende en elfde eeuw in Frankrijk en België en later nog in de achttiende eeuw in Duitschland.

Een duidelijk beeld van de werking der moederkoornvergiften krijgt men wel door het lezen van een brief, welken een arts uit Orleans in het jaar 1748 schreef: J'ai douté assez longtemps que l'ergot pût causer le gangrène; mais je n'en doute plus depuis que j'ai vu des exemples dans notre Hôtel-Dieu d'Orléans. J'ai vu le 17 d'octobre dernier (horresco referens) douze pauvres misérables Solognots ergotés, c'est à dire, attaqués d'une gangrène causée par l'ergot. Le Chirurgien-major amputa sur le champs deux jambes au-dessous du genou, sans avoir besoin de tourniquet. Ces jambes étoient tellement sphacelées et disséquées par la pourriture, qu'il en exhaloit une odeur que pensa nous suffoquer. Je puis vous assurer qu'il n'est point de spectacle plus affreux, et il me semble que de laisser périr ces malheureux sans secours, c'est renouveler en quelque façon le supplice que faisoit souffrir Mézance, dont parle Virgile..... Jungere mortua vivis corpora. Quelques jours auparavant on avoit coupé une jambe qui fourmilloit de vers."

In de achttiende eeuw werd het ergotisme veel zeldzamer en heden ten dage behooren gangreengevallen, veroorzaakt door moederkoornhoudend graan gelukkig tot de groote uitzonderingen.

Als geneesmiddel werd het moederkoorn reeds in de zestiende eeuw toegepast, doch eerst in de vorige eeuw werd het door de officieele wetenschap als zoodanig erkend, en waarschijnlijk het eerst in de nieuwe wereld.

Botanische bijzonderheden. De botanicus verstaat onder moederkoorn het „Dauermycelium" (*Secale cornutum*) van de schimmel *Claviceps purpurea*. In het voorjaar worden de vruchtbeginsels der rogge door de ascoporen dezer schimmels geïnfecteerd. Na kieming en vernietiging van het vruchtbeginsel door het mycelium worden conidiën gevormd onder gelijktijdige afscheiding van een zoet vocht: de honigdauw. Insecten bezorgen een verdere infectie op andere roggenaren. Het mycelium gaat nu tenslotte over in een sclerotium door vergroeiing der hyphen en vorming van een pseudoparenchym. Deze zwart-violet gekleurde sclerotiums van hoornachtige ge-

¹⁾ Vgl.: Barger, Pharm. J. 105, 470 (1920); Kobert, Historische Studien a. d. pharmakol. Inst. Dorpat I, 1 (1889); Gordon Sharp, Pharm. J. 85, 38 en 68 (1910); Tschirch, Handbuch d. Pharmakognosie III, 139.

daante, welke veel reservestoffen (vetten) bevatten, vallen op den grond en kiemen daar in den volgenden voorzomer tegelijk met de rogge. Er ontstaan hyphenbundels, welke tot bleekroode kopjes uitgroeien en waarin de perithecijs gelijkelyk over de oppervlakte verdeeld zijn. Elk perithecium bevat een aantal asci, welke ieder acht ascosporen bevatten. Na te zijn uitgedreven, worden deze ascosporen door den wind verspreid en daardoor het arenveld aan een eerste infectie blootgesteld.

*Oudere onderzoekingen*²⁾. Het moederkoorn dankt zijn groote beteekenis als geneesmiddel in de allereerste plaats aan zijn langaanhoudende samen-trekkende en bloedstelpende werking op den uterus. Het vindt daarom een groote toepassing in de verloskunde en in de gynaecologie. Het baart dan ook geen verwondering, dat het bereiden van moederkoornextracten een voorname opgave voor den apotheker werd.

Omstreeks 1840 bereidden Bonjean en later Bombelon reeds werkzame waterige moederkoornextracten. Het feit, dat een aetherisch moederkoornextract door verwarmen met kaliloog ammoniak en trimethylamine gaf, deed het vermoeden ontstaan, dat het moederkoorn alcaloïden bevat.

Wenzell isoleerde omstreeks 1860 twee onzuivere amorfe alcaloïden, ergotine en ecboline genoemd.

In 1873 noemde Wernich een zuur, het sclerootzuur als werkzame stof, een meening, die ook door Dragendorff en zijn leerlingen gedeeld werd.

Kobert vond het sphacelinezuur en een alcaloïde, dat hij cornutine noemde.

Het gelukte evenwel eerst aan Tanret³⁾ in de jaren 1875/79 een gekristalliseerde verbinding: ergotinine te isoleren. Tevens vond Tanret een amorf alcaloïde, dat hij voor minder zuiver ergotinine hield. Keller⁴⁾ kon later de resultaten, door Tanret verkregen, bevestigen.

In 1906 kon Kraft⁵⁾ het gekristalliseerde hydroergotinine isoleren. Het bleek nu, dat deze verbinding identiek is met het door Barger en Carr⁶⁾ gevonden ergotoxine. Al deze onderzoekingen hadden iets zeer onbevredigends. Het bleek toch, dat het versche moederkoornextract de specifieke moederkoornwerking in veel sterkere mate vertoonde dan de daaruit geïsoleerde alcaloïden. Zoo is het ergotinine vrijwel inactief, terwijl de opbrengst aan ergotoxine te gering is om de totale moederkoornwerking voor zijn rekening te nemen.

Eenigszins teleurgesteld sloeg men nu een andere richting in en wendde zich tot de zoogen. biogene aminen, waarvan tyramine (p.oxyphenylamine) en histamine (β -imidazolylaethylamine) de voornaamste representanten zijn⁷⁾. Barger kon echter uit 1 kg

moederkoorn slechts eenige mg der eerstgenoemde base verkrijgen. Men begon evenwel groote beteekenis te hechten aan deze aminen en het ergotoxine geraakte op den achtergrond. Zoo vindt men nog in vele leerboeken het tyramine als drager der specifieke moederkoornwerking genoemd. Dit was wel een zeer gemakkelijke oplossing van het vraagstuk. Aan dezen warboel, waarvan Tschirch⁸⁾ zeide: „jeder Autor fand etwas anderes als sein Vorgänger”, maakte Stoll⁹⁾ in 1918 definitief een einde door de isoleering van het ergotamine, een fraai gekristalliseerd alcaloïde met groote pharmacologische werkzaamheid.

Dat niet aan de biogene aminen de specifieke moederkoornwerking kan worden toegeschreven volgt reeds duidelijk uit de volgende feiten:

1. Uit 1 kg moederkoorn kunnen slechts enkele mg tyramine gewonnen worden. Indien de moederkoornwerking aan het tyramine te danken is, zou 1 kg moederkoorn minstens 6 tot 10 mg ervan moeten bevatten.
2. De werking van tyramine en histamine op den uterus is van veel korteren duur dan die van het moederkoorn. Guggenheim en Löffler¹⁰⁾ toonden ook aan, dat de biogene aminen zeer snel in het lichaam worden afgebroken. De typische moederkoornwerking is echter juist van zeer langen duur.
3. Moederkoornextracten verliezen bij bewaren tamelijk snel hun activiteit. Tyramine en histamine zijn echter zeer bestendige verbindingen, welke door enzymatische processen uit de aminozuren tyrosine en histidine ontstaan. Langen tijd opgeslagen moederkoorn bevat dan ook meer biogene aminen dan versch moederkoorn.

Uit een en ander is te leeren, dat het actieve principe van het moederkoorn een zeer onbestendige verbinding moet zijn en het ligt eigenlijk voor de hand, dat de isoleeringsmethode daar in de eerste plaats rekening mee zal dienen te houden.

Stoll, leerling van Willstätter, trok partij van de bufferwerking der celsubstantie om het onbestendige ergotamine te isoleren¹¹⁾. Door toevoeging van het zwak zure aluminiumsulfaat aan fijngepoederd moederkoorn, waardoor de pH van het milieu geen verandering ondergaat, kon hij door extractie met aether en benzol alle zure en neutrale ballaststoffen, zooals plantenzuren, kleurstoffen, sterinen, enz., verwijderen. Het met aluminiumsulfaat aangezuurde celmateriaal houdt al het ergotamine vast. Na deze extractie kan het alcaloïde door toevoeging van base in vrijheid worden gesteld en uit een mengsel van aether en benzol in gekristalliseerden vorm verkregen. Ergotamine laat zich zeer fraai omkristalliseeren uit een water-acetonmengsel. De rhombische prisma's verweeren snel aan de lucht. Ze bevatten 20 % kristaloplosmiddel en wel op 1 molecule ergotamine 2 moleculen aceton en 2 moleculen water.

De opbrengst uit 1 kg moederkoorn hangt natuurlijk af van de kwaliteit van het materiaal; gemiddeld bedraagt ze 0.1 tot 2.0 g.

²⁾ Vgl.: Barger en Dale, *Biochem. J.* 2, 240 (1907). Stoll, *Verh. Schweiz. Naturf. Ges.* 1920, 190. Spiro en Stoll, *Schweiz. mediz. Wochschr.* 51, 525 (1921). Stoll, *Schweiz. Apoth. Ztg.* 60 (1922). Stoll, *Naturwissenschaften* 11, 697 (1923). Tschirch, *Schweiz. Apoth. Ztg.* 60, 1 (1922).

³⁾ *Compt. rend.* 81, 896 (1875); 86, 888 (1878); *Ann. chim. phys.* 17, 493 (1879).

⁴⁾ *Schweiz. Wochschr.* 32, 121, 141 (1894); 34, 121 (1896).

⁵⁾ *Arch. Pharm.* 244 336 (1906); 245, 644 (1907).

⁶⁾ *Chem. News* 94, 89 (1906); *Brit. Med. J.* 1906, 179; *J. Chem. Soc.* 91, 337 (1907), vgl. Barger en Ewins, *J. Chem. Soc.* 97, 284 (1910); 113, 235 (1918).

⁷⁾ Barger, *J. Chem. Soc.* 95, 1123 (1909); Barger en Dale, *Arch. exp. Path. Pharmacol.* 61, 113 (1909); *J. Chem. Soc.* 97, 2592 (1910).

⁸⁾ loc. cit.

⁹⁾ loc. cit.

¹⁰⁾ *Biochem. Z.* 72, 325 (1916).

¹¹⁾ Willstätter en Stoll, *Ann.* 378, 50 (1911).

¹²⁾ Smith en Timmis, *J. Chem. Soc.* 1930, 1390.

Vergelijking der vier Alcaloïden. Onderstaande tabel geeft een duidelijk overzicht der eigenschappen der vier alcaloïden, tot nu toe uit het moederkoorn geïsoleerd: ergotinine Tanret, ergotoxine Barger—Carr, ergotamine Stoll en ergotaminine Stoll. Dit laatste alcaloïde is een isomeer van het ergotamine en kan daaruit verkregen worden door koken met methylalcohol. Ergotaminine is veel minder goed oplosbaar dan ergotamine, terwijl haar pharmacologische werkzaamheid ongeveer 10 maal geringer is. Bijzonder merkwaardig is het groote verschil in optisch draaiingsvermogen der beide isomeren. In chloroform bedraagt dit verschil 536°. Het is eveneens gelukt, ergotaminine om te zetten in ergotamine.

De omzetting van ergotinine in ergotoxine is ook een reversibel proces. Door koken met methylalcohol gaat het ergotoxine over in het ergotinine, terwijl door zuren (azijnzuur) de reactie in omgekeerde zin verloopt. In het laatste geval is het curieus, dat uit een pharmacologisch onwerkzame verbinding een zeer werkzame ontstaat.

Alle vier alcaloïden zijn in gekristalliseerden toestand verkregen. Voor ergotoxine is dit eerst kort geleden mogelijk geworden. Alleen ergotoxine en ergotamine leveren gekristalliseerde zouten; een typisch onderscheid tusschen beide alcaloïden is de oxalaatvorming.

	Ergotoxine (1906)	Ergotinine (1875)	Ergotamine (1918)	Ergotaminine (1920)
Chemische samenstelling.	$C_{35}H_{41}N_5O_6$	$C_{35}H_{39}N_5O_5$	$C_{33}H_{35}N_5O_5$	$C_{33}H_{35}N_5O_5$
Kristalliseerbaarheid der vrije base.	aanwezig	aanwezig	zeer sterk aanwezig (met oplosmiddel)	aanwezig (zonder oplosmiddel)
Oplosbaarheid in CH_3OH , C_2H_5OH , aceton.	gemakkelijk	tamelijk moeilijk	gemakkelijk	zeer moeilijk
Optisch draaiingsvermogen in $CHCl_3$.	—	+ 396°	—155°	+ 381°
$[\alpha]_D$ in C_2H_5OH .	+ 0.6°—45°	+ 330°	+ 40°	—
Kristalliseerbaarheid der zouten.	aanwezig (zonder oplosmiddel)	ontbreekt	zeer sterk aanwezig (met oplosmiddel)	ontbreekt
Oxalaatvorming.	zuur oxalaat	—	normaal oxalaat	—
Omzetting door koken met CH_3OH .	$\begin{array}{c} -H_2O \\ \text{ergotoxine} \rightleftharpoons \text{ergotinine} \\ +H_2O \end{array}$		$\text{ergotamine} \rightleftharpoons \text{ergotaminine}$	
Physiologische werkzaamheid bepaald met den geïsoleerden uterus	zeer sterk	gering of 0	zeer sterk (1:10.000.000)	sterk

Omtrent de structuur der vier alcaloïden is nog niets met zekerheid bekend. De 5 stikstofatomen van het ergotamine bezitten geen sterk basische eigenschappen. Misschien zijn ze door zure groepen, welke in het molecule aanwezig moeten zijn (oplosbaar in overmaat loog), gebonden. Het ergotamine is een zwakke éénzुरige base. De zouten reageeren t.o.v. lakmoes zuur. Een eigenlijk smeltpunt bezitten de ergotamineverbindingen niet. Reeds bij 140° C. treden onder bruine verkleuring veranderingen op en

bij 180° ontstaat onder gasontwikkeling een bruine smelt.

Het schijnt dus nu wel vast te staan, dat de typische moederkoornwerking moet worden toegeschreven aan het ergotoxine en aan het ergotamine. De pharmacologische onderzoeken van Dale en Spiro¹³⁾, van Rothlin¹⁴⁾, van Burn en Bourne¹⁵⁾ hebben duidelijk aangetoond, dat, zoowel kwalitatief als quantitief, beide alcaloïden zoo gelijke werking hebben, dat door dierproeven geen onderscheid kan worden aangetoond. Men meende dan ook, dat beide alcaloïden ook chemisch identiek zijn. Voor deze opvatting pleit de overeenkomst in optische draaiing van ergotoxine en ergotamine. Ook hun omzettingsproducten ergotinine en ergotaminine vertoonen een frappante overeenkomst, wat hun optisch draaiingsvermogen betreft. Van Itallie¹⁶⁾ vond tevens overeenkomst in de absorptiespectra der vier alcaloïden.

Dat ergotoxine en ergotamine evenwel twee verschillende alcaloïden zijn, moge uit de volgende feiten blijken:

1. Het heeft geen zin aan de juistheid der voor beide alcaloïden aangegeven formules te twifelen. Nu ook ergotoxine in gekristalliseerden toestand is verkregen, hebben de talloze elementairanalyses het verschil in de brutoformules steeds bevestigd.
2. Er is een groot verschil in kristallisatie. Volgens Smith en Timmis¹⁷⁾ kan ergotoxine alleen uit benzol en homologen en uit zwavelkoolstof in gekristalliseerden toestand gewonnen worden, terwijl ergotamine met het grootste gemak uit vele oplosmiddelen kristalliseert. Frèrejacque en Hamet¹⁸⁾, welke ergotoxine inderdaad niet uit aceton-water konden doen kristalliseeren, toonden het groote verschil tusschen ergotoxinephosphaat- en ergotaminephosphaatkristallen aan.
3. De overeenkomst der absorptiespectra kan alleen als bewijs dienen voor een soortgelijken bouw van het molecule, wat betreft ringsysteem en dubbele bindingen. Het absorptiespectrum zegt echter weinig of niets omtrent de zijketens.
4. Het is Stoll niet gelukt, een oplossing van ergotoxine door enten met ergotaminekristallen te doen kristalliseeren, terwijl dit met de base zelf direct gelukte.

Het is dus wel als vaststaand aan te nemen, dat ergotoxine en ergotamine twee verschillende alcaloïden zijn en tevens alleen aan hen de typische moederkoornwerking moet worden toegeschreven.

De meening van Smith en Timmis¹⁹⁾, dat ergotamine slechts uit niet-officieel moederkoorn (dus niet van rogge afkomstig) zou kunnen worden verkregen, is door Stoll²⁰⁾ afdoende weerlegd.

Waardebepaling der moederkoornpreparaten. Deze ligt bijna geheel op biologisch terrein. De oudere methode, welke berust op gangreenvorming van den

¹³⁾ Arch. exp. Path. Pharmacol. 95, 337 (1922).

¹⁴⁾ Arch. exp. Path. Pharmacol. 138, 115 (1928).

¹⁵⁾ J. Obstet. Gynecol. Brit. Empire 34, 249 (1927).

¹⁶⁾ Pharm. Ztg. 1928, No. 59, 902 (7. Hauptvers. des Intern. Apothekerbundes 10—12 Juli 1928, Paris).

¹⁷⁾ loc. cit.

¹⁸⁾ Revue pharmacol. thérapeut. exper., 1, No. 4 (1929).

¹⁹⁾ loc. cit., vgl. Lancet 1930, 652.

²⁰⁾ Lancet 1930, 873.

hanekam, heeft slechts kwalitatieve waarde²¹⁾. Een quantitative methode is uitgewerkt door Clark en Broom²²⁾. Deze methode is gebaseerd op de antagonistische werking van ergotamine en adrenaline op den geïsoleerden konijntjesuterus. Schübel en Straub²³⁾ maakten gebruik dezer antagonistische werking t.o.v. den bloeddruk bij katten. Zij vergeleken verschillende handelspreparaten en kwamen tot het verrassend resultaat, dat de meeste volstrekt alcaloïdevrij zijn. De moederkoornwerking, die deze preparaten evenwel toch in mindere of meerdere mate schijnen te bezitten, danken ze in hoofdzaak aan hun gehalte aan histamine. Zoals boven gezegd, bezit histamine een overeenkomstige werking, doch slechts een zeer vluchtige in vergelijking met ergotamine.

Er zijn natuurlijk vele chemische reacties en quantitative bepalingen voor moederkoornpreparaten voorgeslagen, doch de meeste zijn verre van ideaal gebleken. Oettel²⁴⁾ heeft de methode van Forst²⁵⁾ met goed succes toegepast op een aantal handelspreparaten. De methode van Forst is echter zeer omslachtig en zal op den duur wel verdrongen worden door die van Smith²⁶⁾. Deze auteur baseert zich op de fraaie reactie van Van Urk²⁷⁾ en geeft een voorschrift van een quantitative colorimetrische bepaling gebruik makend van Van Urk's reagens, het p-dimethylaminobenzaldehyde. Als standaardpreparaat gebruikt hij ergotamine. Deze methode geeft overeenkomstige resultaten met die van Clark en Broom, zoals Smith en Stohman²⁸⁾ vaststelden. Jammer is het, dat voor ergotinine en ergotaminine onjuiste resultaten werden verkregen. Volgens hun methode zouden deze alcaloïden een activiteit hebben, welke ongeveer 90 % bedraagt van die van ergotamine.

Toepassing der moederkoornalcaloïden. Het eenige moederkoornalcaloïde, dat op uitgebreide schaal toepassing vindt, is het ergotamine, in den vorm van ergotaminetartraat^{*}). Principieel zijn eigenlijk alle, of in ieder geval de meeste moederkoornpreparaten te verwerpen, daar ze het specifieke moederkoornalcaloïde, hetzij ergotamine, hetzij ergotoxine, niet bevatten.

Ergotamine is het best bestudeerde moederkoornalcaloïde. Sinds zijn invoering in de geneeskunde, zijn er reeds tegen de duizend pharmacologische en klinische publicaties in vele talen over verschenen. Behalve de intensieve en nooit falende werking op den uterus, oefent het een verlamende werking op den sympathicus uit, waardoor het uitgebreide toepassing heeft gevonden in de interne geneeskunde (Basedow, glaucoma, migraine, en andere aandoeningen, waarbij een hypertonie van den sympathicus een rol speelt).

De werking van ergotamine op den sympathicus is vooral door Rothlin bestudeerd²⁹⁾.

De moederkoornalcaloïden zijn steeds voor zeer giftig gehouden en in de literatuur wordt ten onrechte steeds voor het gevaar van gangreen gewaarschuwd. Gangreen is een afsterven voornamelijk der extremiteten met meestal dodelijken afloop. In den aanvang van dit artikel is reeds melding gemaakt van het veelvuldig optreden van gangreen tijdens de moederkoornepidemiën, welke vroeger plaats hadden. De hoeveelheid moederkoorn, die in die tijden genuttigd werd, moet wel zeer groot geweest zijn. Dr. Bonwitsch in Saratow geeft aan, dat voor eenige jaren in zekere streken van het gouvernement Woronesch een derde tot een vierde van het geoogste graan uit moederkoorn bestond³⁰⁾. Het is echter bekend, dat bij voedselverandering, door het eten van goed brood, de slachtoffers in het algemeen weer vrij spoedig genezen. Men voelt hier al het verschil tusschen dezen vorm van gangreen en dien, welke heden ten dage nog optreden kan in het kraambed. Daar over de geheele wereld tijdens het kraambed vrijwel algemeen moederkoornpreparaten worden toegediend, werd de schuld aan eventuele gangreenverschijnselen aan moederkoorn toegeschreven. Men mag deze opvatting gerust als een denkfout beschouwen³¹⁾. Reeds in 1904 verzamelde Wormser³²⁾ gevallen van gangreen tijdens het kraambed, alle met min of meer ernstige teekenen van sepsis. Moederkoornpreparaten waren hier niet toegediend. Tegenwoordig zijn er zeer vele gangreengevallen zonder moederkoorn bekend³³⁾. Hieruit volgt reeds duidelijk, dat moederkoornpreparaten niet de oorzaak kunnen zijn van het kraambedgangreen.

Er is echter nog een tweede bewijs voor deze stelling. Experimenteel kan men slechts bij zeer hoge dosi gangreenvorming aan den hanekam en aan den rattestaart te voorschijn roepen³⁴⁾. Men mag deze koude organen echter absoluut niet vergelijken met de extremiteten der zoogdieren of van den mensch, daar de bloedcirculatie hier een zeer bijzondere is.

Het is evenwel onmogelijk gebleken, dieren met de gebruikelijke oplossing (1 : 1000) van ergotaminetartraat te vergiften. Stahnke³⁵⁾ toonde o.a. aan, dat honden tot 30 mg ergotamine per kg lichaamsgewicht dagelijks (gedurende 10 weken) verdragen konden. Bij cavia's kon Rothlin³⁶⁾ na toediening van 30 mg ergotamine per kg lichaamsgewicht geen gangreenverschijnselen verkrijgen. Hierbij valt te bedenken, dat bij menschen de gebruikelijke gemiddelde therapeutische dosis van ergotaminetartraat slechts 0.0166 mg per kg lichaamsgewicht bedraagt, een dosis, welke gedurende 2 à 3 weken driemaal per dag voorgeschreven kan worden (per os). Subcutaan of intraveneus geeft men ongeveer 0.004 tot 0.008 mg per kg lichaamsgewicht.

Er is dan ook geen andere conclusie te trekken uit hetgeen vooraf ging, dat het ergotamine, dat het

²¹⁾ Edmunds en Hale, Hyg. Lab. Bull. 1911, No. 76. Schegg, Z. ges. exptl. Med. 45, 368 (1925).

²²⁾ J. Pharmacol. 22, 59 (1923); Pharm. J. 118, 384 (1927).

²³⁾ Münch. Med. Wochschr. 1929, 2039; vgl. ook Schübel, Fortschr. Therapie 6, 6 (1929).

²⁴⁾ Arch. exp. Path. Pharmacol. 149 Heft 3/4 (1930).

²⁵⁾ Arch. exp. Path. Pharmacol. 114, 125 (1926).

²⁶⁾ Public Health Repts 45, 1466 (1930).

²⁷⁾ Pharm. Weekblad 66, 473 (1929).

²⁸⁾ J. Pharmacol. 40, 77 (1930).

^{*}) In den handel als Gynergeen „Sandoz“.

²⁹⁾ Arch. intern. pharmacodynamie 27, 459 (1923); Klin. Wochschr. 1, 2294 (1922); 4, 1437 (1925); Revue neurologique 1926, No. 6.

³⁰⁾ vgl. Guggisberg, Zentr. Gynaekol. 53, 578 (1929).

³¹⁾ vgl. Ellerbroek, Zentr. Gynaekol. 53, 1384 (1929).

³²⁾ Wiener Klin. Rundschau 1904, No. 5 en 6.

³³⁾ vgl. o.a. Stein, Am. J. Obstet Gyn. 1925, No. 5.

³⁴⁾ Spiro, Mediz. Welt. 1929, No. 2.

³⁵⁾ Klin. Wochschr. 7, 23 (1928).

³⁶⁾ loc. cit.; vgl. Spiro, loc. cit.

uitvoerigst onderzocht is op dit gebied, een geringe toxiciteit bezit. Tot besluit zij nog het volgende citaat van Trendelenburg³⁷⁾ vermeld: „Die Dauer der Wirkung therapeutischer Sekalemengen beträgt 4 bis 8 -Stunden, eine kumulative Giftwirkung is selbst nach langer Zeit hindurch fortgesetzten medizinalen Darreichungen nicht beobachtet. Im ganzen zählt *Secale cornutum* zu den harmlosen Mitteln". En wat voor moederkoorn in zijn geheel geldt, is, met nog meer recht geldig voor de uit het moederkoorn geïsoleerde zuivere alcaloïden, waaronder ergotamine de eerste plaats inneemt.

Summary.

1. A review has been made of the development of the chemical investigation of ergot of rye.
2. It is pointed out, that ergotamine and ergotoxine are two definite and distinct substances.
3. Only ergotamine and ergotoxine are wholly responsible for the pharmacological and therapeutic action of ergot of rye.
4. From a clinical and pharmacological point of view, ergotamine is certainly the most important constituent of ergot and the one whose presence in ergot preparations should be insured.
5. Experiments on animals show that ergotamine is not to be considered as a substance of special toxicity.
6. It appears from critical examination that puerperal gangrene is not due to ergot or to its principal alkaloid, ergotamine.

Bazel, 15 April 1931.

CHEMISCHE KRINGEN.

Arnhemsche Chemische Kring. Op 27 Maart j.l. sprak voor den Kring Dr. W. van Rijn te Rotterdam over „Onderzoekingen verricht ten dienste der Justitie". Spr. besprak allereerst de houding, tegenover het feitenmateriaal aan te nemen door den deskundige. Hij mag het onzichtbare zichtbaar maken en zijn bevindingen demonstreeren door toelichting en illustratie, maar hij heeft zich te onthouden van niet bewijsbare onderstellingen en vermoedens. Tal van demonstraties over verschillende vergiftigingen, vervalschingen, over faeces- en sperma-onderzoek, over het onderzoek van bloedvlekken en de daarbij te gebruiken hulpmiddelen van ultraviolette belichting en spectroscopie gaven een belangwekkenden kijk op talrijke analytische methoden der forensische wetenschappelijke techniek.

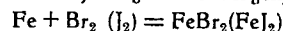
Op 27 April werd in de huishoudelijke vergadering in plaats van Dr. Ir. W. Wessel, die als voorzitter aftrad, de Heer J. H. van der Meulen als voorzitter gekozen. De nieuw-gekozen voorzitter hield vervolgens een lezing over: „Nieuwe chemisch-technische werkwijzen op het gebied der zuivere chemicaliën en enkele daarmee in verband staande quantitative analytische methoden".

Bedoelde werkwijzen hebben betrekking op de fabricage van bromieden uit broom en jodieden uit jodium.

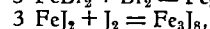
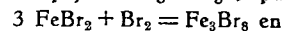
Uitgangspunt is technisch zuiver broom en jood, soms ook cuprojodid.

Eerst passeeren de oude bekende werkwijzen de revue, welke voor beide grondstoffen ongeveer dezelfde zijn n.l. inwerking van broom resp. jodium op kaliloog, natronloog, potasch of soda, waarbij naast 5 mol. bromied één mol. bromaat resp. jodid en jodaat worden gevormd. Dit mengsel wordt of eerst gescheiden en de afzonderlijke bestanddeelen zoo zuiver mogelijk gewonnen, of het wordt onder toevoeging van zuivere kool uitgedampt en daarna gegloeid, waarbij het bromaat of het jodaat gereduceerd wordt tot bromied of jodid, waarna het verkregen zout uit water omgekristalliseerd wordt.

Een tweede methode, welke zeer uitgebreide toepassing vindt, is gericht op het verkrijgen eener bromied- of jodidoplossing, die direct vrij is van halogeenzuurstofzouten. Daartoe laat men het halogeen eerst inwerken op ijzer in tegenwoordigheid van water en verkrijgt daarbij volgens de vergelijking



eene oplossing van ijzerbromuur of ijzerjoduur. Hieraan wordt nog zooveel broom resp. jood toegevoegd, opdat verkregen wordt



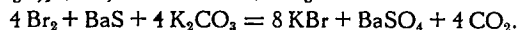
welke oplossingen met potasch of soda neergeslagen worden, waarbij als neerslag Fe_3O_4 -hydraat ontstaat, dat zich bij koken snel omzet in een gemakkelijk filterbaar en uitwaschbaar residu, wat met ferro- en ferri-verbindingen, dus FeBr_2 en FeBr_3 niet het geval zou zijn, daar deze een volumineus, moeilijk te reinigen praecipitaat leveren, dat zich slecht laat filtreren en uitloogen.

Voor de bereiding van ammoniumbromied gaat men in de praktijk zoodanig te werk, dat men broom direct laat inwerken op een overmaat ammoniak, waarbij zich onder stikstofontwikkeling HBr vormt, dat met de resteerende ammoniak direct broomammonium geeft.

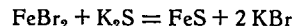
Ammoniumjodid kan echter op deze wijze niet verkregen worden, daar jodium met ammoniak anders reageert o.a. vorming van joodstikstof zou plaats vinden.

Ten slotte werd nog gewezen op de volgende speciale methoden volgens

1e. Hüttner: Inwerking van broom op potasch of soda in tegenwoordigheid van zwavelbarium, waarbij bromiedvorming plaats grijpt, vrij van bromaat, volgens

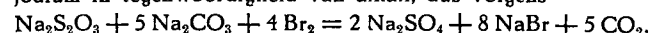


2e. Michaël: Inwerking van broomijzer op zwavelkalium of zwavelnatrium,



welk procédé zonder eenig technisch belang is, daar de uitgangsmaterialen veel te onzuiver zijn, en

3e. Meschorer: Inwerking van thiosulfaat op broom of jodium in tegenwoordigheid van alkali, dus volgens



Behalve dat bij deze reactie het oplosbare Na_2SO_4 ontstaat, dat moeilijk van het hoofdproduct NaBr is te scheiden, zou deze werkwijze alleen in aanmerking komen voor NaBr , daar $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ moeilijk in voldoende zuiveren toestand is te verkrijgen.

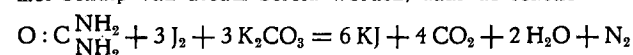
Al deze werkwijzen komen dus daarop neer, dat zich naast het gewenschte bromied of jodid, groote hoeveelheden onoplosbaar neerslag vormen, hetwelk moet worden uitgewassen en gefiltreerd, terwijl volgens de methode-Meschorer groote hoeveelheden oplosbaar natriumsulfaat ontstaan.

De nieuwe, door spreker ontwikkelde en door patenten beschermde, werkwijzen zijn nu daardoor gekenmerkt, dat men broom of jodium laat inwerken op eene oplossing van een alkalicarbonaat in tegenwoordigheid van zoodanige organische reductiemiddelen, dat deze laatste daarbij volledig overgaan in gasen en water. (Zie voor nadere bijzonderheden D.R.P. 487 577 „Herstellung von Bromiden aus Brom" en D.R.P. 525 557 „Herstellung von Jodiden").

Als reductiemiddelen voor het broom zijn bij uitstek geschikt: ureum, mierenzuur (formiaten) en formaldehyd. Men gaat daarbij zoodanig te werk, dat men, gebruikmakend van de theoretisch benodigde hoeveelheden reductiemiddel, alkalicarbonaat en broom, het laatste laat vloeien bij eene geconcentreerde oplossing van de eerste twee. Onder geweldige gasontwikkeling en verhitting der vloeistof, waarbij echter het medevoeren van broom geheel kan worden voorkomen, wordt dit laatste door de vloeistof opgenomen en gereduceerd. Na afloop der reactie verkrijgt men eene zeer geconcentreerde oplossing van bromied, bij gebruik van weinig water zelfs het vaste zout, geheel broomvrij en dat uit water of uit de oplossing omgekristalliseerd wordt.

Even gunstig als ureum werken mierenzuur (formiaat) en formaldehyd. De werkwijzen variëren eenigszins, afhankelijk van het reductiemiddel. Niet alleen alkali-bromieden, maar ook die der alkalische aarden, van zink en magnesium zijn volgens de beschreven methode verkrijgbaar.

In tegenstelling met de bromieden kunnen alkali-jodieden niet met behulp van ureum bereid worden, daar de reactie

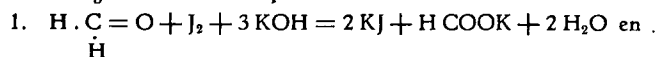


niet plaats grijpt.

Hier zij nog opgemerkt, dat bij afwezigheid van alkali broom op ureum niet inwerkt.

³⁷⁾ Grundlagen d. Arzneiverordnung, Leipzig 1926.

Met mierenzuur (formiaten) en met formaldehyd verloopt ook met jodium de reactie 'quantitatief. Met formaldehyd vindt de omzetting in twee stadia plaats en wel



waarvan de eerste reactie buitengewoon snel, de tweede althans bij gewone temperatuur langzaam plaats grijpt. Bij kookhitte evenwel verloopt ook de tweede reactie zeer heftig. Proeven door eene Duitse fabriek op technische schaal genomen, bewezen, dat men met de theoretische hoeveelheden der reagerende stoffen kan volstaan, terwijl men in denzelfden tijd veel grootere hoeveelheden broom en jodium kan omzetten dan volgens de oude werkwijzen. De kostprijs is niettegenstaande het veel duurdere reductiemiddel niet hooger dan volgens de oude methoden.

Verder werden nog enkele hierop betrekking hebbende analytische onderzoekingsmethoden besproken, welke reeds in dit blad zijn gepubliceerd. Ten slotte werd nog melding gemaakt van eene nieuwe mangaanbepaling, waarbij het mangaanzout quantitatief wordt omgezet in permanganaat en zulks niet alleen bij aanwezigheid van sporen of zeer kleine hoeveelheden mangaan, maar in zulke hoeveelheden, dat zich daarbij 40 à 50 cm³ 1/10 n. KMnO₄ vormt. Deze mangaanbepaling zal in een afzonderlijke verhandeling nader worden beschreven en toegelicht.

* *

Delftsche Chemische Kring. Vergadering op Maandagavond 18 Mei, te 20 uur, in Hôtel Central, Wijnhaven. Dr. H. J. C. Tendeloo zal spreken over „Coagulatiesnelheid”.

PERSONALIA, ENZ.

Aan de Universiteit te Leiden is geslaagd voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde L. mejuffrouw J. J. de Lange.

* *

Bij Kon. besluit van 25 April jl. is de heer P. Dekker, technisch-hoofddambtenaar bij den Rijksvoorlichtingsdienst ten behoeve van den rubberhandel en de rubbernijverheid te Delft, te rekenen van 1 Januari 1931 bevorderd tot technoloog bij genoemden dienst.

* *

Aan de Universiteit van Amsterdam is geslaagd voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak pharmacie, mejuffrouw A. R. Regenboog.

* *

Naar „De Ingenieur” mededeelt, heeft het Bestuur van het Veiligheidsmuseum besloten, in den herfst van dit jaar het 6de Nationaal Veiligheidscongres te organiseren, waarop als eerste onderwerp aan de orde zal komen „de gevaren in automobielgarages en de daartegen te nemen veiligheidsmaatregelen.”

Wij herinneren in verband hiermede aan de „Commissie in zake brandgevaar in garages en automobielen”, benoemd door den Bond van bedrijfsautohouders in Nederland” (secretariaat: Groothertoginnelaan 16, 's-Gravenhage).

* *

The Faraday Society. De Annual General Meeting zal plaats vinden in de kamers van de Chemical Society, Burlington House, Piccadilly, W. 1., op Woensdag 10 Juni 1931, te 8 uur 's avonds.

In de daarop volgende gewone vergadering zal een discussie plaats vinden over de volgende verhandelingen van Dr. W. H. J. Vernon: A laboratory study of the atmospheric corrosion of metals. I. The corrosion of copper in certain synthetic atmospheres, with particular reference to the influence of sulphur dioxide in air of various relative humidities. An air thermostat for quantitative laboratory work. The quantitative humidification of air in laboratory experiments (by W. H. J. Vernon and L. Whitby).

Adres Secretariaat: 13 South Square, Gray's Inn, London, W. C. 1.

TER BESPREKING ONTVANGEN BOEKEN.

H. I. Schlesinger, General Chemistry, Longmans, Green & Co., New-York, 1930, 847 blz.

G. P. Thomson, The wave mechanics of free electrons, London, McGraw-Hill Publishing Co., 1930, 172 blz.

F. A. Heydenreich, Die Deutsche Steinkohlenteerindustrie und ihre wirtschaftlichen Zusammenhänge, Halle, W. Knapp, 1931, 256 blz.

E. Monnin Chamot and C. W. Mason, Handbook of chemical microscopy, Vol. II: Chemical methods and inorganic qualitative analysis, New-York, J. Wiley & Sons, London, Chapman & Hall, 1931, 411 blz.

K. H. Francé, Der Organismus, Organisation und Leben der Zelle, München, Drei Masken Verlag, 1928, 296 blz., 137 afb.

E. Rabinowitsch, Grundbegriffe der Chemie, Berlin, W. de Gruyter, 1930, 151 blz.

H. Kauffmann, Allgemeine und physikalische Chemie, 2. Teil, 4. verb. Aufl., Berlin, W. de Gruyter, 1930, 148 blz.

Nickelberichte, Heft 4, Frankfurt a/M., Nickel-Inform. Büro, 20 blz.

W. Foster, Welt und Wunder der Chemie, München, Drei Masken Verlag, 1931, 520 blz.

A. I. Andrews and H. W. Alexander, The effect of smelter atmospheres on the quality of dry process enamels for cast iron, Urbana, Univ. of Illinois, 1931, 16 blz.

W. M. Wilson, Laboratory tests of reinforced concrete arches with decks, Urbana, Univ. of Ill., 1931, 97 blz.

J. A. Timm, An introduction to chemistry, a pandemic text, London, McGraw-Hill Publ. Co., 1930, 561 blz.

R. Gabillon, Soies artificielles et matières plastiques, Paris, A. Colin, 1931, 204 blz.

Nickel-Handbuch, Nickel-Kupfer, 1. Teil: Legierungen unter 50% Nickel, Frankfurt a/M., Nickel-Inform. Büro, 30 blz.

K. Süvern, Die künstliche Seide, ihre Herstellung und Verwendung, mit besonderer Berücksichtigung der Patent-Literatur, 5. Aufl., 1. Ergänzungsband, Berlin, J. Springer, 1931, 641 blz., 578 fig.

E. Lehmann und F. Aichele, Keimungsphysiologie der Gräser (Gramineen), eine Lebensgeschichte des reifenden, ruhenden und keimenden Grassamens, Stuttgart, F. Enke, 1931, 678 blz., 152 fig.

D. M. Liddell, The metallurgists and chemists' handbook, third ed., London, McGraw-Hill Publ. Co., 1930, 847 blz.

CORRESPONDENTIE, ENZ.

Plaats steeds aan het hoofd van uw brieven, handschriften en drukproeven uw volledig adres.

* *

K. te M. Zoo juist verscheen in Ind. Eng. Chem. 23, 580—588 (1931) een uitvoerige mededeeling over het octroieeren in de Ver. Staten van Amerika, nl. Ch. W. Rivise, What's patentable in industrial and chemical engineering.

* *

Betrekkingen, enz. Voor aangeboden betrekkingen raadplege men ook steeds de *advertentierubriek*. Het is in het belang van vele leden, indien men ook van *vacatures of aanstaande vacatures* kennis geeft aan de Redactie. In couranten voorkomende *advertenties* en andere *mededeelingen*, die van belang kunnen zijn voor de lezers van het Chem. Weekblad, knippen men uit en zenden men eveneens aan de Redactie.

VRAAG EN AANBOD.

Ter overneming aangeboden:

Chem. Weekblad 1929 en 1930.

International Critical Tables I—VII (compleet).

Chemical Abstracts 1922—1929.

Nernst, Theoretische Chemie, 7. Aufl., 1913.

Freundlich, Kapillarchemie, 2. Aufl., 1922.

Vosmaer, Encyclopedie van materialen en hun eigenschappen.

J. W. Mellor, A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry, band 1 t/m 6 (ongebruikt).

J. Chem. Soc. 1926, heden, gedeeltelijk gebonden; ook loopende en toekomstige jaarg. naar gelang van verschijning.

Brit. Chem. Abstracts, A, Pure Chemistry, 1926 — heden (zie verder boven).

Ter overneming gevraagd:

Dissertatie van Dr. K. Posthumus, Juni 1929 (Over explosiegebieden van gasmengsels).