

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 18,
(part. adres: Hooze Rijnclijk 15, telefoon 1449, postrekening 3569).

Redactie-Commissie: Dr. G. de Bruin, Prof. Dr. H. G. Bungenberg de Jong, Dr. R. T. A. Mees,
Dr. J. W. Terwen en Ir. F. G. Waller.

N.V. D. B. CENTEN's Uitgevers-Maatschappij, Amsterdam C., O.Z. Voorburgwal 115, telefoon 48695,
postrekening 39514.

INHOUD: Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der
Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Aanbesteden betrekking.
— Mededeeling van de Redactie. — Dr. Ch. W. Raadsveld,
De oligodynamische werking van metalen en metaalzouten. —
Boekaankondigingen. — Correspondentie, enz. — Vraag en aanbod.

MEDEDEELINGEN VAN HET ALGEMEEN BESTUUR DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

Nieuwe leden.

De in het Chemisch Weekblad van 16 Juni 1934 genoemde
candidaat-leden zijn thans aangenomen als (gewone of buiten-
gewone) leden.

Veranderingen aan te brengen in de ledenlijst.

- Blz. 25: Banting (Ir. J. D.), Amsterdam-Z., Schubertstraat 48.
.. 31: Buis (Ir. M.), Amsterdam-W., 2e Constantijn Huygens-
straat 42, scheik. b. d. B.P.M.
.. 39: Galestin (Ir. D. J. A.), den Haag, Pippelingstraat 34B.
.. : Gelder (Ir. D. W. van), Herten (L.), Villapark 16.
.. 41: Gratama Bzn. (Ir. B. J.), den Haag, van Aerssenstraat 113,
p. a. Mevr. de Mandt.
.. 45: Hoeven (Ir. C. van der), Waalwijk, Burg. v. d. Klokken-
laan 13a.
.. 51: Kerkhof (Dr. J. G.), Baesrode (België), Oude Heirbaan 38,
scheik. Raff. du Congo Belge et Savonneries Lever
frères Réunies.
.. 64: Peek (Ir. A. E. J.), Zutphen, Coehoornsingel 80.
.. 66: Putten (Dr. M. F. van), Amsterdam-C., Barndesteeg 6^{boven}.
.. 70: Schaefer (Ir. G.), Kendal, Java (N. O.-I.), s.f. Tjepiring.
.. 73: Smittenberg (Dr. Ir. J.), Amsterdam-W., Gebouw
A.M.V.J., Leidsche Boschje, scheik. b. d. B. P. M., lab.
Amsterdam.

Adresveranderingen, enz. van (candidaat-)leden, wier namen nog niet in de ledenlijst zijn opgenomen.

- Blz. 40: Ghijsen (Ir. W. L.), Middelburg, Lange Noordstraat
L 128 (tijdelijk).

Dr. G. J. VAN MEURS, *Secretaris-penningm.*,
Burgem. de Raadtsingel 23f, Dordrecht,
giro 7680, telef. (huis) 3867, (lab.) 5231.

Aangeboden betrekking.

Aan de Bijzondere Hoogere Burgerschool met 5 j. c. te Utrecht
(Plompstorengracht 9) wordt tegen 1 September a.s. gevraagd
een leeraar om onderwijs te geven in scheikunde en natuurl.
historie. Brieven, geen stukken, te zenden aan den directeur F.
de Munnik.

Mededeeling van de Redactie.

Gedurende de maand Augustus is het Redactiebureau gesloten.
Inkomende brieven worden op een ander adres bewaard.

DE OLIGODYNAMISCHE WERKING VAN METALEN EN METAALZOUTEN

door

CHR. W. RAADSVELD.

Inleiding. Von Nägeli¹⁾ is de eerste, die in een
wetenschappelijke verhandeling melding maakt van
een verschijnsel, dat hij den naam geeft van oligo-
dynamische werking: de groeibelemerende en
doodende werking van metalliek koper en van koper-
zoutoplossingen van zéér geringe concentratie op
algen. Toch waren werkingen, die op oligodynamie
berusten, reeds zéér lang bekend, zonder dat zij aan-
leiding gaven tot ernstige wetenschappelijke studie.
Bij de Egyptenaren scheen men reeds open wonden
met zilveren platen te bedekken, om een spoediger
genezing te bewerken; de bouwers van houten
schepen brachten koperen banden aan op het zich
onder water bevindende gedeelte om een overmatigen
algengroei tegen te gaan; bij het bestrijden van be-
smettelijke huidziekten leerde men reeds lang ge-
leden de gunstige werking van zalven met metalliek
kwik en kalomel kennen.

Von Nägeli's artikel is aanvankelijk niet de aan-
leiding geworden voor een groote belangstelling in
deze richting; in de eerste jaren zien we slechts
enkele publicaties, die zich met de o. w. bezighouden.
Als men in den wereldoorlog de snellere genezing en
geringere infectiekans waarneemt bij schotwonden,
door Fransche koperen kogels veroorzaakt vergeleken
met die, door Duitsche stalen kogels gemaakt, en de
eerste pogingen worden gedaan om water door mid-
del van fijnverdeeld zilver te ontsmetten, blijkt een
tijdperk aan te breken met groote belangstelling voor
de o. w.

In de laatste twee decennia zijn talrijke artikelen
op dit gebied verschenen; de raadselachtigheid, die
het verschijnsel had voor de eerste onderzoekers, is
verdwenen en men is thans bezig, het meer subtiële
mechanisme, dat het afsterven der micro-organismen
beheerscht, te benaderen; aan den anderen kant is
men erin geslaagd, practische sterilisatiemogelijk-
heden, berustend op oligodynamische werking, te
verwezenlijken, ofschoon hier nog veel te verbeteren
overblijft.

1. *Oligodynamische verschijnselen.* Het wezen-
lijke oligodynamische phenomeen, het doodden van

¹⁾ Neue Denkschr. allg. Schweiz. Ges. ges. Naturw. 33, 1 (1893).

micro-organismen door oligodynamisch werkende stoffen, komt zoowel tot uiting bij cultures op platen als bij die in vloeibare media. Wordt een vaste voedingsbodem bedekt met een bacteriënsuspensie, dan treedt na een korten bebroedingstijd een aaneengesloten laag van bacteriën op. Bij aanwezigheid van oligodynamisch werkzame stoffen op de oppervlakte der plaat, treedt rondom deze agentia een steriele zône op; ook wanneer een actief metaal of metaalzout op de plaat wordt gebracht, nadat deze is volgegroeid met bacteriën, verschijnt er na eenigen tijd een steriele plek. Dit verschijnsel der steriele „Höfe” rondom werkzame metalen enz., werd het eerst opgemerkt door Behring²⁾. De vorm van het metalen voorwerp teekent zich in de steriele zône af; bij ronde metalen plaatjes, zooals b.v. munten, treedt dus een cirkelvormige steriele plek op. De doorsnede hiervan hangt voor eenzelfde metaal af van den aard der bacterie, voor eenzelfde bacterie van de dichtheid van de bacteriënlagen. Verder zullen we kunnen zeggen, dat de grootte van een dergelijke steriele zône zal worden bepaald door de oplosbaarheid van het oligodynamisch principe en door de diffusiesnelheid van dit agens in den colloïdalen voedingsbodem.

Terwijl buiten het steriele gebied geen schadelijke werking op de bacteriën is te constateeren, ontdekte Saxl³⁾, dat aan den rand der microbenvrije zône een versterkte groei viel waar te nemen. Löhner⁴⁾ ziet dit verschijnsel als een typisch voorbeeld van de algemeene biologische wet van Schulz-Arndt, welke, bij de physiologische werking van een stof in oplossingen van toenemende concentraties, de volgende indeeling maakt: geen inwerking; prikkeling der cellen, leidend tot verhoogde levensfuncties; minder, meer schadelijke en ten slotte doodende werking.

Een andere verklaring van dit „Randwulst”-verschijnsel wordt gegeven door Cobet en van der Reis⁵⁾; zij vermoeden, dat de verhoogde groei dezer randcellen te danken is aan gunstige voedselomstandigheden tengevolge van het feit, dat in de steriele zône geen consumptie plaats heeft door de bacteriën en de hoeveelheid voedingsstoffen daar dus niet vermindert.

Veelvuldiger dan de proeven met vaste voedingsmedia zijn de experimenten over o. w. in oplossingen en suspensies; volgens Tammann en Rienäcker⁶⁾ zijn de verschijnselen hierbij minder gecompliceerd en dus overzichtelijker.

Brengen wij gedestilleerd water gedurende eenigen tijd in aanraking met een oligodynamisch werkzaam metaal, zooals koper of zilver, dan zien wij een z.g. activeering optreden, het water heeft dan het oligodynamisch principe opgenomen en kan dus de bactericide werking uitoefenen. Ook de glaswand van het vat wordt hierbij in mindere of meerdere mate oligodynamisch werkzaam, en kan op haar beurt weer eenigszins water activeeren. Bij menging dus van geactiveerd water met een bacteriënsuspensie

kan groote aantallen bacteriën gedood worden. Wordt een microbensuspensie zelve in contact gebracht met het actieve metaal, dan blijkt, dat nog meer bacteriën kunnen worden vernietigd. Bij het geactiveerde water schijnt dus vrij spoedig een uitputting op te treden tengevolge van het verbruik van het oligodynamisch werkzame agens; is er contact met het metaal, dan gaat dit weer voortdurend in de oplossing over, waardoor de steriliseerende werking niet of slechts weinig vermindert.

Echter blijkt, dat te voren geactiveerd water in staat is, spoediger bacteriën te vernietigen, dan bij het in contact brengen van de bacteriënsuspensie met het metaal; in het eerste geval is dus het oligodynamische principe blijkbaar reeds in de vloeistof aanwezig, terwijl de oplossing daarvan in het tweede geval nog eenigen tijd vordert.

Voegt men bij al deze verschijnselen nog het feit, dat eenzelfde metaaloppervlak in staat is vele malen achtereenvolgende water te activeeren, dan komt men spoedig tot de overtuiging, dat het hoogstwaarschijnlijk metaalionen zullen zijn, die, op de een of andere wijze in de oplossing gekomen uit den metallieken toestand, de bactericide werking uitoefenen. De experimenten der laatste jaren hebben dit vermoeden volkomen bevestigd.

De invloed van de temperatuur op de activeering is door verschillende onderzoekers nagegaan, o.a. door Markvoort en Wieringa⁷⁾. Zij gebruiken als oligodynamisch materiaal het z.g. katadyn-zilver, welk preparaat door de bijzondere structuur van het oppervlak in staat is, water zeer snel en in sterke mate oligodynamisch werkzaam te maken. De activeering van water wordt nagegaan bij 3°—5°, 18°, 28° na 24 uur en bij 100° na ½ uur contact, en hierbij blijkt, dat, naarmate de temperatuur hoger is, een sterker werkende oplossing wordt verkregen, doch ook dat na herhaalde activeeringen het zilveroppervlak spoedig minder werkzaam wordt en dus uitgeput raakt. Verder vinden zij, dat water, dat bij dezelfde temperatuur geactiveerd is, sneller steriliseert naarmate de temperatuur, waarbij de inwerking op bacteriën plaats heeft, hoger is. Terwijl zoowel Nägeli¹⁾ als Israel en Klingmann⁸⁾ geen snellere werking vermelden bij hogere temperatuur, en ook Degkwitz⁹⁾ dit niet schijnt te hebben gevonden, vindt Konrich¹⁰⁾ een dergelijk effect alleen bij het temperatuurtraject 0°—20°; Gottschalk¹¹⁾ heeft echter volkomen dezelfde bevindingen over dit verschijnsel als Markvoort en Wieringa⁷⁾.

De vergiftige werking van oligodynamisch actief water is verschillend voor verschillende soorten bacteriën. Natuurlijk kan deze werking op bacteriën van dezelfde soort reeds variëren, daar de resistentie dezer organismen van hun voorgeschiedenis afhangt. Pathogene bacteriën, als typhus-, paratyphus- en cholerakiemen, werden door Gottschalk¹¹⁾ belangrijk gevoeliger voor oligodynamisch werkzame stoffen bevonden dan de gewone waterbacteriën, zooals b.v. de voor controle-proeven zoo vaak gebruikte *B. coli commune*, welk feit ook door andere onder-

¹⁾ Desinfektionslehre, Leipzig, 1914.

²⁾ Wien. klin. Wochschr. 30, 714, 965, 1209, 1426 (1917); 32, 975 (1919); 36, 551 (1923); Med. Klinik 1921, 43; 1923, 57; Die oligodynamische Wirkungen der Metalle und Metallsalze Wien 1924.

³⁾ Wien. klin. Wochschr. 32, 911 (1919).

⁴⁾ Biochem. Z. 129, 73; 133, 49 (1922).

⁵⁾ Z. anorg. allgem. Chem. 170, 288 (1928).

⁷⁾ Chem. Weekblad 29, 242 (1932).

⁸⁾ Arch. path. Anat. 147, 293 (1897).

⁹⁾ Klin. Wochschr. 8, 342 (1929).

¹⁰⁾ Gesundh. Ing. 52, 804 (1929); Gas- und Wasserfach 74, 329 (1931).

¹¹⁾ Zentr. Bakt. Parasitenk. I Abt. 123, 468 (1932).

zoekers is geconstateerd, o.a. door Doerr¹²⁾). Natuurlijk is dit zéér van belang voor diegenen, die drinkwater betrouwbaar willen maken met behulp van oligodynamisch werkzame stoffen. Sporenvormende bacteriën hebben ten slotte een grooter weerstandsvermogen ten opzichte van o. w. stoffen dan niet-sporenvormers.

Bail¹³⁾ en Laubenheimer¹⁴⁾ constateeren, dat over het algemeen grampositieve bacteriën gevoeliger zijn voor de o. w. dan gramnegatieve organismen. De verschillende resistentie is zelfs aanleiding geworden tot de veronderstelling, dat men met behulp daarvan wellicht tot het scheiden van bacteriën zou kunnen komen.

Reeds vroeg is de behoefte gevoeld, om parallel met de verschijnselen bij de o. w., die we zoo juist beschreven hebben, en die we macroscopisch zouden kunnen noemen, een morphologisch effect aan de microbencel zelve te bestudeeren. De benaming, die Nägeli¹⁾ aan het verschijnsel gaf (oligos = klein, gering), doet zien, dat deze reeds overtuigd was van de zeer geringe hoeveelheden stof, die hierbij werkzaam zijn, hoewel hij door een storende verontreiniging in zijn oplossingen deze actieve concentratie der zouten aanvankelijk veel kleiner dacht (nl. 10⁻⁴²), dan ze in werkelijkheid bleek te zijn. Nägeli¹⁾ zelf vergeleek de inwerking van geconcentreerde met die van zeer verdunde koperzoutoplossingen en van door contact met metalliek koper geactiveerd water en kon bij de door de inwerking gedooide Spirogyren een anatomisch verschil ontdekken. Ook Israel en Klingmann⁸⁾ beschouwen de morphologische veranderingen van Spirogyrencellen bij inwerking van zoutoplossingen van verschillenden aard, en komen tot de overtuiging, dat bij een geleidelijken overgang van geconcentreerde naar zeer verdunde oplossingen, ook de afstervingsverschijnselen een gradueele verandering vertoonen. Ze onderscheiden hierbij zelfs vier fasen:

1. *Celfixatie*, de werking van sterke giften in relatief sterke oplossingen: Protoplasma en chromatophoren worden beiden vast gecoaguleerd, terwijl ook precipitaten in het celsap ontstaan.
2. *Plasmolyse*, die optreedt door inwerking van vrij geconcentreerde oplossingen van zwak giftige zoowel als van niet giftige stoffen: Het protoplasma maakt zich los van het celmembraan, terwijl tevens vacuolisering plaats vindt.
3. *Plasmochise*, gevolg van de activiteit van zwak giftige, oligodynamische oplossingen: Splitsing der protoplasten, samenballing der chromatophoren, gedeeltelijke stolling van den celinhoud, doch weinig verandering in consistentie van protoplasma en chlorophyllbanden.
4. „*Paralytische Kadaverstellung*”, bij nog meer verdunde giftoplossingen: Evenals bij den natuurlijke dood, gelijkmatige precipitatie van bepaalde deelen, doch zonder noemenswaardige deformatie.

De onder Plasmochise vermelde morphologische veranderingen hangen dus samen met de oligodynamische dooding van bacteriën; practisch zullen ze

vermoedelijk daar optreden, waar onder invloed van zeer verdunde zoutoplossingen of door metaal geactiveerd water in vrij korten tijd de micro-organismen worden ten gronde gericht, terwijl de in de laatste groep geplaatste verschijnselen meer betrekking schijnen te hebben op bemoeilijking van de levensfuncties der cel, met als gevolg afsterven onder betrekkelijk normale omstandigheden.

2. *Oligodynamisch werkzame stoffen*. Als oligodynamisch werkzame stoffen zijn naast metalen, ook metaalverbindingen, dus zouten of oxyden bekend. Bij de experimenten, die beoogen, de oligodynamische werking van metalen te onderzoeken, treffen wij tweërlei doelstelling aan: ten eerste die, welke voornamelijk metalen willen rangschikken naar meerdere of minder oligodynamische werkzaamheid; en ten tweede die, welke den graad van zuiverheid, den aard en de hoeveelheid van eventueel bijgemengde metalen en den toestand van het oppervlak in aanmerking nemen ter verklaring van de grootte der o. w.

De oudste proeven, die van Nägeli¹⁾, beschouwen de doodende werking van koper op algen. De o. w. van dit metaal is na deze publicatie nog verscheidene malen onderzocht (o.a. door Ficker¹⁵⁾) en ontwijfelbaar vastgesteld. Dit is ook het geval met zilver, volgens Doerr¹²⁾, Laubenheimer¹⁴⁾, Saxl³⁾ e. a. het metaal bij uitnemendheid geschikt voor experimenten betreffende de o. w. Door Messerschmidt¹⁶⁾ zijn metalen in den zuiversten toestand onderzocht op hun oligodynamische werkzaamheid. Hij stelde de volgende reeksen op: sterk werkzaam zijn Cu, Sb, As, Zn, Mg en Pb; tamelijk werkzaam zijn Ag, Cd, Bi, Mn, Ni; onwerkzaam tenslotte Au, Hg, Al, Sn, Pd, en Pt.

Tammann en Rienäcker⁶⁾ stellen een andere in-deeling op naar aanleiding van hun experimenten, waarbij zij diverse bacteriënsoorten als proefmateriaal gebruikten; zij vinden Hg en Cu het meest vergiftig, dan volgen Ni, Co, Sb; vervolgens Zn en Cd; belangrijk minder schadelijk wordt Ag bevonden, terwijl tenslotte Al, Cr, Mn, Fe, Bi, Au en Pt weinig werkzaam worden gesteld.

Stern en Nadson¹⁷⁾ werken met Photobact. phosphoresc. en met biergist, Saccharomyces cerevisiae, waarbij zij een volgorde vinden: Cu, Pb, Ag, Pt en Al, gerangschikt van het sterkst naar het minst werkzame metaal; in combinatie met Röntgenbestraling stellen zij de reeks Pb, Pt, Cu, Ag, Al op.

Als we nog vermelden, dat Saxl³⁾ en ook Bail¹³⁾ lood onwerkzaam, Bail¹³⁾ en Laubenheimer¹⁴⁾ kwikzilver werkzaam vinden, dan is wel een duidelijk beeld gegeven van de tegenstrijdige resultaten, door de verschillende onderzoekers verkregen.

Om tot een verklaring te komen, doet men goed de publicaties te bestudeeren van hen, die de variaties in het gedrag van een bepaald metaal in verschillende omstandigheden onder de loupe nemen.

Even goed als chemisch zuiver zilver schijnt een oude zilvermunt te werken, waarin het metaal vermoedelijk wel met koper gelegeerd zal zijn. Zilverpoeder, dat 1 % goud bevat, werkt nog uitstekend,

¹²⁾ Biochem. Z. 106, 114, 107, 207 (1920) 113, 58 (1921); met Berger, ibid. 131, 351 (1922).

¹³⁾ Wien. klin. Wochschr. 32, 751 (1919).

¹⁴⁾ Z. Hyg. Infektionskrankh. 92, 78 (1921).

¹⁵⁾ Z. Hyg. Infektionskrankh. 29, 1 (1898).

¹⁶⁾ ibid. 82, 289 (1916).

¹⁷⁾ Compt. rend. acad. sci. U. R. S. S. (A) 1931; Chem. Zentr. 1931, II, 73.

doch Tammann en Rienäcker⁶⁾ vinden, dat een legering van zilver met 0.25—0.50 mol. goud de o. w. in zeer veel geringere mate vertoont. Hetzelfde verschijnsel nemen zij in nog sterkere mate waar bij koper, waar bij 0.25 mol. goud al geen o. w. meer optreedt.

Bij verontreiniging van oligodynamisch werkzame door andere metalen komt men spoedig tot de gedachte, dat dergelijke verontreinigingen, aanwezig aan de metaaloppervlakte, wellicht tot het vormen van lokaal-elementen aanleiding zouden kunnen geven. Reeds in 1899 hebben Thiele en Wolf¹⁸⁾ door proefnemingen met metaalcombinaties een poging gedaan om de oligodynamische werking aldus electrochemisch te beschouwen. Zij vonden b.v. versterking van de o. w. van zilver door dit met edelere metalen zooals Au, Pd of Pt te verbinden, en kregen verzwakking door contact met koper.

Van geheel anderen aard is de verandering der o. w. van metaaloppervlakten, als deze op chemische wijze beïnvloed worden. Electrolytisch zuiver zilver en zilver, waarvan de oppervlakte met ammonia is gereinigd, vertoonen een goede o. w. Zilver, uit een smelt op kool neergeslagen; zeer sterk gegloeid, met kaliumcyanide of kaliumsulfocynaat gereinigd, vertoont kort na de behandeling geen o. w.; na enkele dagen liggen aan de lucht is deze weer volledig teruggekeerd. Zwavelwaterstof maakt eveneens het zilveroppervlak onwerkzaam, ook hier komt de werkzaamheid weer terug bij liggen aan de lucht (Saxl³⁾, Dörr¹²⁾, Luger¹⁹⁾). Koper kan in zijn activiteit worden versterkt door behandeling van het oppervlak met natriumthiosulfaat (Spiro²⁰⁾).

Men wordt bij het beschouwen dezer resultaten zeer in de verleiding gebracht, metaalionen verantwoordelijk te stellen voor de bactericide eigenschappen der metalen, vooral als men bedenkt, dat men naderhand rhodaankoper en $\text{KAg}(\text{CN})_2$ onwerkzaam, koper-natriumthiosulfaat sterk oligodynamisch werkzaam vond, dit is dus volkomen in overeenstemming met de verschijnselen, bij complexvorming aan het metaaloppervlak geconstateerd.

Bij onderzoekingen met metaalzouten vinden we in hoofdzaak dezelfde verschijnselen als bij de metaaloppervlakwerking, onoplosbare zouten werken juist als metalen en geven op een vasten voedingsbodem dus een zône-vorming te zien; oplossingen van minder of meer oplosbare zouten werken in de juiste verdunning op dezelfde wijze als oligodynamisch geactiveerd water. Ook hier vinden we dus weer de werking van metaalionen ten duidelijkste gedemonstreerd; terwijl Saxl³⁾ aanvankelijk meende bij metalen en moeilijk oplosbare zouten een principieel andere werking te zien als bij oplosbare zouten door het uitblijven bij de laatste van activeering van den glaswand bij verdunningen, waarbij nog wel de andere oligodynamische verschijnselen optreden, hebben latere experimenten aangetoond, dat wel degelijk metaalionen als de eigenlijke dragers van de o. w. moeten worden aangezien.

Zilvernitraat in een verdunning van 1:5 of 10

millioen, waarin het zilver als chloride niet meer is aan te toonen, doodt 100.000 coli-kiemen in leidingwater binnen 24 uur (Saxl). Een dergelijk aantal bacteriën kan door een sublimaatoplossing in de verdunning 1 : 100 millioen worden vernietigd. Een koud verzadigde oplossing van zilveroxyde kan 200 maal verdund worden en werkt dan nog ongeveer 10 maal zoo sterk oligodynamisch als met metalliek zilver geactiveerd water. Suspensie's van calomel en van zilverchloride vertoonen sterk bactericide werking.

Een zekere vermaardheid bezitten de proeven van Bechhold²¹⁾, naderhand herhaald door Tammann en Rienäcker⁶⁾, die zeer plastisch den invloed van de oplosbaarheid van verschillende zilverzouten doen zien. Zij nemen schijfjes filtreerpapier, bestrijken die met diverse onoplosbare zilverbindingen en brengen deze op een geënte agarplaat, na bebroeding treden steriele zône's op, waarvan de doorsneden kleiner zijn, naarmate het zout minder oplosbaar is. De doorsnede was voor Ag_2O 18.8 mm, voor AgCl 9.2 mm, voor AgBr 9.5 mm, voor zilverdraad 8.4 mm, voor AgJ 2.5 mm en ten slotte was er bij Ag_2S geen steriele zône meer. Ofschoon wij hier zeer goed den invloed van de oplosbaarheid bemerken, moeten wij bedenken, dat ook de diffusiesnelheid door het colloidale medium van belang is.

Uitgaande van het denkbeeld, dat de metaalionen de eigenlijke dragers van de oligodynamische eigenschappen zijn, gaat Hocs²²⁾ de werking na van verschillende metaalzoutoplossingen in concentratie's, varierende van 0.1 tot 0.001 molair, in een coli-suspensie, die 100.000 kiemen per cm^3 bevat. Onderzocht zijn oplosbare zouten van Co, Ni, Mn, Cr, Fe, Zn, Al, Sr, As, Sb, Pb, Bi en Sn, waarbij de meeste in de hoogste concentratie's een groei-belemmerenden of doodenden invloed op de bacteriënsuspensie doen zien. Eigenlijk *oligodynamisch* kunnen we deze werking echter niet noemen; deze treedt wel op bij oplossingen van AgNO_3 , CuSO_4 en HgCl_2 . Zoowel op de coli-suspensie als op een Spirogyrencultuur oefenen de eerste twee reeds een remmende werking uit bij een gehalte van 1 resp. 63 γ per l., terwijl een oplossing van sublimaat zich op dezelfde wijze gedraagt bij een concentratie van 20 γ /l. Verder constateert Hocs bij Spirogyren een dermate groote gevoeligheid t.o.v. zilverionen, dat hij door het gedrag bij een oligodynamische proef het gehalte tusschen 1 en 100 γ per l meent te kunnen schatten.

Kurt Taucher²³⁾ heeft eveneens proeven gedaan met metaalzouten en vindt SnCl_2 en FeCl_3 weinig werkzaam, constateert een grotere werking bij CeCl_3 , $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ en $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$, doch vindt een bijzonder sterke, *oligodynamische* activiteit bij CuSO_4 , AgCl , AuCl_3 en PtCl_4 en wel reeds in oplossingen, die resp. 2.5, $\frac{5}{16}$, $\frac{1}{4}$ en $\frac{1}{2}$ millioenste molair zijn.

Vergelijken wij de resultaten, met metaalzouten verkregen, met die, waarbij metalen als zoodanig werkzaam zijn, dan moeten wij erkennen, dat bij de zouten een veel grotere overeenstemming gevonden is; bij de metalen hebben we dikwijls gevallen van tegenstrijdigheid aangetroffen. Te verwonderen is

¹⁸⁾ Arch. Hyg. 34, 43 (1899).

¹⁹⁾ Med. Klinik 16, 1239 (1920); Wien. Klin. Wochschr. 33, 833 (1920); Biochem. Z. 117, 153 (1921).

²⁰⁾ Münch. med. Wochschr. 62, 1601 (1915); Biochem. Z. 74, 265 (1916); Verh. Naturf. 87, 272 (1922).

²¹⁾ Kolloid-Z. 25, 158 (1919).

²²⁾ Helv. Chim. Acta 13, 153 (1930).

²³⁾ Z. Desinfekt. Gesundh. 23, 213 (1931).

dit niet; afgezien van den reeds aangegeven invloed van verontreinigingen, hebben wij te maken met metalen, die om in ionenvorm oligodynamisch werkzaam te kunnen zijn, eerst in oplossing moeten gaan. Het mechanisme van dit laatste proces is in de meeste gevallen niet opgehelderd, doch zeker zal het bij de verschillende experimenten anders van aard geweest zijn; wellicht moeten wij hierin de oorzaak van de vele tegenstrijdige resultaten zien.

3. *Theorieën betreffende de oligodynamische werking.* Vele onderzoekers hebben getracht, op grond van hun experimenten, een verklaring van de o. w. te geven. Hoewel reeds eerder in dit artikel de nadruk gelegd werd op het feit, dat een oplossing bactericide eigenschappen zal verkrijgen bij aanwezigheid van bepaalde metaalionen, en verscheidene onderzoekers het groote belang van metaal in ionenvorm ook wel hebben begrepen, is toch vooral de activeering van vloeistoffen bij contact met metalen voor velen steeds raadselachtig en verwarrend geweest. De tegenstrijdigheden, bij de proeven met metalen veelal gevonden, zijn hieraan natuurlijk niet vreemd, evenals de onbekendheid met het ons zoo vertrouwd geworden groote physiologische effect van zéér geringe hoeveelheden stof, zooals we dit b.v. vinden bij vitaminen en hormonen.

Het is de bedoeling, nu in het kort de theorieën, die voor de verklaring van de oligodynamische werking zijn opgesteld, uiteen te zetten en de feiten te noemen, waarop men meende tot een dergelijke conclusie te mogen komen. De eerste is een *fysische theorie*, thans vrijwel nog uitsluitend van theoretisch belang; dan volgt de *metaalionentheorie*, die in staat is van de meeste geconstateerde feiten een bevredigende verklaring te geven, doch welke verschillende geleerden nog hebben trachten uit te breiden tot een *katalysatortheorie*.

a. Voor de verdediging van een *fysische verklaring* der o. w. is vooral Paul Saxl³⁾ in het strijdperk getreden, hoewel ook andere onderzoekers naar een oplossing in deze richting hebben gezocht, zooals b.v. Buschke²⁴⁾, Jakobsohn²⁴⁾ en Herzberg²⁵⁾.

Saxl nam zijn toevlucht tot een fysische theorie, nadat hij er niet in had kunnen slagen, van de door hem gevonden verschijnselen een bevredigende chemische verklaring te geven. De grootste moeilijkheid was voor Saxl gelegen in het feit, dat hij in geactiveerd water geen metaal kon aantoonen, en dat ook anderen dit niet konden of wel het slechts vermochten op onvolledige of indirecte wijze, waarbij meerderlei uitlegging der gevonden resultaten mogelijk was. Daar natuurlijk in verdunde metaalzoutoplossingen wel ionen aanwezig zijn, en deze ook in den regel wel zijn aan te toonen, zoekt Saxl naar verschillen tusschen de twee soorten actieve vloeistoffen en is hierbij natuurlijk geneigd op betrekkelijk geringe verschillen een te grooten nadruk te leggen. Voor de o. w. van metalen zou men nu dus een fysische verklaring willen aannemen; deze zou uitsluitend of eventueel naast een chemische werking van metaalionen op kunnen treden. Sommigen willen voor zéér hooge verdunningen (metaalion dus niet

aan te toonen) de fysische werking, de eigenlijke oligodynamische, aannemen; terwijl bij hoogere concentratie's meer een chemisch verschijnsel, een vergiftiging moet worden verwacht (b.v. Herzberg²⁵⁾, Krakow²⁶⁾, Junker²⁷⁾, Kolisko²⁸⁾); deze laatste concentratie's zijn intusschen juist van dezelfde orde van grootte als die, welke men bij de meeste oligodynamische experimenten aantreft.

Voor een stralingstheorie worden nog de volgende feiten genoemd: de kiemdoodende werking van Ag of Cu kan volgens Saxl³⁾, Nadson en Stern¹⁷⁾ door de lucht heengaan, en zal vermoedelijk dus een werking op een afstand moeten zijn, die in intensiteit vermindert, naarmate de afstand grooter wordt. Verder zal de werking door gummislang en -handschoenen heengaan (Saxl³⁾, collodium op koper gebracht houdt de o. w. niet (Killing²⁹⁾), schellak en colophonium houden haar wel tegen (Voigt³⁰⁾).

Tegen de verdedigers van fysische theorieën is in te brengen, dat zij chemische opvattingen minder geslaagd achten, slechts omdat het aantoonen van metaalionen in de oplossing (nog) niet mocht gelukken; de fysische verklaringswijzen zijn echter innerlijk veel zwakker. Hoe wil men de oligodynamische werking verklaren als een straling (men vergelijkt ze wel met de mitogenetische straling), als de doodende werking onverminderd door blijft gaan bij afwezigheid van het metaal? Ook een katalytische werking van het metaaloppervlak is om deze reden niet te aanvaarden.

b. *De metaalionentheorie.* Reeds vaak wezen de uitkomsten van experimenten in de richting van deze theorie. Bij het activeeren van gedestilleerd water treedt er een agens in de vloeistof, het meest waarschijnlijk is het, dat dit metaalionen zijn.

Indien men uitgaat van een metaal, dat door oxydatie of door andere oorzaken oppervlakkig met metaalverbindingen is verontreinigd, dan is het te begrijpen, dat er, bij contact met vloeistoffen, stoffen in oplossing kunnen gaan, die metaalionen kunnen afstaan. Voor metalen, die met de meeste zorg werden gereinigd, is de kwestie echter veel lastiger geweest; voor vele onderzoekers is aanvankelijk de verklaring, dat het activeeren ook hier zou bestaan in het in ionenvorm overgaan van kleine hoeveelheden metaal, onaanvaardbaar geweest, totdat men methoden heeft uitgewerkt om dergelijke uiterst geringe kwantiteiten metaalionen in oplossing aan te toonen.

Speciaal voor het zilver heeft dit bezwaar langen tijd gegolden; van een vrij goede oplosbaarheid van koper in contact met water was men al vrij lang overtuigd, terwijl er ook al gevoelige methoden bekend waren om Cu-ionen in oplossing aan te toonen, n.l. die van Pagenstecher met guajacol en die van Pfeiffer met fuchsine.

Door Accl³¹⁾ en Doerr¹²⁾ zijn al kwalitatief aanwijzingen verkregen omtrent het aanwezig zijn van Ag-ionen in met metalliek zilver geactiveerd water. Kwantitatieve zilverbepalingen zijn echter uitgewerkt,

²⁴⁾ Deut. mediz. Wochschr. 48, 859 (1922).

²⁵⁾ Zentr. Bakt. Parasitenk. I Abt. 90, 113 (1923).

²⁶⁾ Z. exp. Med. 34 (1923).

²⁷⁾ Arch. wiss. Botanik (Abt. E van het Z. wiss. Biol.) 6, 363 (1928).

²⁸⁾ Der kommende Tag, Heft 3 (Stuttgart 1923).

²⁹⁾ Wein u. Rebe 1, 56 (1919); 2, 37 (1920).

³⁰⁾ Klin. Wochschr. 4, 2387 (1925).

³¹⁾ Biochem. Z. 112, 23 (1920).

die de oplosbaarheid van metalliek zilver boven elken twijfel verheven hebben.

Zoo bepaalden Freundlich en Söllner³²⁾ het zilver in geactiveerd water volgens de „mikrodokimastische” methode van Haber. De zilverionen worden, na toevoeging van loodzouten, als sulfide neergeslagen. Na omzetting van de sulfiden in metaal heeft een soort cupellatie plaats, waarbij het lood als loodoxyde gemakkelijk te verwijderen is, het edele metaal blijft achter in den vorm van kleine ronde kogeltjes, waarvan microscopisch de afmetingen zijn te bepalen en het gewicht is te benaderen. Zij komen tot een concentratie aan zilverionen van 24—28 γ per l. Egg en Jung³³⁾ verdampen 5 l water, nadat het met katadyn-zilver is geactiveerd en passen electrolyse toe na toevoeging van ammonia. Na oplossing van het metaal in salpeterzuur kan het dan onder bepaalde voorzorgen getitreerd worden met 0.001 n joodkalium-oplossing met als indicator [p-dimethylaminobenzylideen]rhodanine. Ze vonden concentratie's van 30—140 γ per l. Ook Wernicke en Modern³⁴⁾ passen electrolyse toe en laten 100 cm³ van hun geactiveerde vloeistof eenige malen passeren tusschen elektroden met een betrekkelijk groot oppervlak. Ten slotte is de o. w. verdwenen. Het afgescheiden metaal wordt dan in 1 cm³ salpeterzuur opgelost, waardoor een verhooging der concentratie van 1 : 100 wordt verkregen. Deze oplossing vertoont nu een positieve reactie met keukenzout-oplossing; daar de gevoeligheid van deze reactie bij een concentratie van 10⁻⁶ ligt, was de oorspronkelijke 100 $\times$ geringer, dus van de orde van 10⁻⁸, hetgeen goed overeenstemt met de vorige opgaven. Bij al deze methoden is men er dus in geslaagd, een geschikte ophoopingwijze voor Ag-ionen te vinden. Nog te vermelden zijn de voor Cu en Ag uitgewerkte bepalingen volgens Hahn³⁵⁾.

Verder is door verschillende auteurs het actieve metaal aanwezig gevonden in de microbencel na de afsterving. Voor zilver werd dit door Freundlich en Söllner³²⁾ bij algen aangetoond, terwijl Schwartz en Steinhart³⁶⁾ bij *Aspergillus niger* in een Cu-houdende vloeistof zelfs konden opmerken, dat terwijl aanvankelijk het kopergehalte in het gedroogde mycellium toe- en in de oplossing afneemt, bij afsterving van het mycelium weer Cu aan de oplossing wordt teruggegeven.

Door Freundlich en Söllner is bovendien nog de reden van het mislukken van de proeven van Saxl, om Ag-ionen in geactiveerd water aan te toonen, ontdekt. Wordt dit sterk uitgedampt in porceleinen of glazen vaten, dan vindt een sterke, bijna irreversibele adsorptie aan den wand plaats; gebruikt men echter een kwartsvat, dan kan zonder gevaar concentratie van de vloeistof plaats hebben. Freundlich brengt dan in herinnering, dat Horovitz en Wright³⁷⁾ voor glas een permutietstructuur hebben aangenomen, die een dergelijke adsorptie van zilverionen zeer goed begrijpelijk kan maken.

Ook aan den invloed van toevoeging van zouten op het oligodynamisch effect wordt door verschillende onderzoekers een groote waarde gehecht, in verband met de functie van metaalionen, als dragers van de o. w. Doerr o.a. merkt op, dat toevoeging van chloornatrium aan geactiveerd water de oligodynamische werking doet verminderen, en vermoedt, dat de verklaring gezocht moet worden in een massawerking, die de Ag-ionen-concentratie zal doen teruggaan. Spiro²⁰⁾ tracht van dergelijke invloeden een verklaring te geven, door complexvorming aan te nemen. Aan den anderen kant wordt het verschijnsel door Saxl en Gros³⁸⁾ weer bestreden. Baumgarten en Luger³⁹⁾, Händel en Segall⁴⁰⁾ zien bij Cu juist eerder een bevorderende werking van chloornatrium op de o. w.

Leitner⁴¹⁾ meent twee in principe verschillende zoutwerkingen te hebben geconstateerd bij door Cu of Ag geactiveerd water. Bij toevoeging van oxalaten en citraten der alkali-metalen wordt de oligodynamische werking verzwakt door optredende complexvorming, waardoor het gehalte aan vrije metaalionen afneemt; ook bij neutrale en zure zouten van alkali- en aardalkalimetalen treedt soms een minder sterke steriliserende werking op; deze is echter volgens hem niet het gevolg van een vermindering der metaalionenconcentratie, maar van een geringere adsorptiekracht der bacteriëncellen, verklaard door vermindering van hun oorspronkelijk negatief elektrische lading tengevolge van toevoeging van electrolyt. De verklaring wordt hier hoofdzakelijk naar colloïdchemisch terrein overgebracht (vgl. ook Spiro).

Ook op de werking van eiwitachtige stoffen ten opzichte van oligodynamisch werkzame oplossingen moet de aandacht worden gevestigd. Bloedsérum blijkt zoowel op de werking van o. w. metalen als op die van oplossingen een remmenden invloed uit te oefenen. Leitner⁴¹⁾ vindt een daling van de oligodynamische werkzaamheid bij toevoeging zoowel van eiwit en lijm als van dextrine, graphiet, roet, filtreerpapier en vezelstoffen. Ook bij agar treden dergelijke verschijnselen op, en wel in dien zin, dat de aantallen der bacteriën, die gedood kunnen worden, zeer veel verkleind worden (Dörr, o. a.).

Verder is door Siebeneicher⁴²⁾ nog gewezen op het feit, dat, terwijl goed oplosbare stoffen molecule- of ionendispers in oplossing gaan, door Traube, Klein en von Behren⁴³⁾ voor moeilijk-oplosbare zouten zooals b.v. AgCl en Ca-oxalaat een meer colloïdaal in oplossing gaan moet worden aangenomen, waarbij de verbindingen als submikronen in de oplossing aanwezig zijn, in evenwicht met een zekere hoeveelheid moleculen of ionen. Dit zou nu ook voor vele oligodynamische werkzame stoffen, zooals b.v. de onoplosbare zilverzouten kunnen gelden, en sommige verschijnselen hierbij zouden met deze opvattingen verklaard kunnen worden. Zoo b.v. de sterke wandactivering, die zoowel bij de door Traube c.s. onderzochte zouten, als bij de moeilijk oplosbare oli-

³²⁾ Biochem. Z. 203, 3 (1928).

³³⁾ Schweiz. med. Wochschr. 59, 84 (1929); Mikrochemie, Pregl-Festband, 46 (1929).

³⁴⁾ Compt. rend. soc. biol. 99, 1519 (1928); Anales asoc. quim. Argentina 16, 158 (1928); Biochem. Z. 214, 187 (1929).

³⁵⁾ Ber. 65, 840 (1932).

³⁶⁾ Arch. Mikrobiol. 2, 261 (1931); 4, 301 (1933).

³⁷⁾ verg. Siebeneicher, noot ⁴²⁾.

³⁸⁾ Münch. med. Wochschr. 58, 2659 (1911).

³⁹⁾ Wien. Klin. Wochschr. 30, 1222, 1259 (1917); 31, 188 (1918).

⁴⁰⁾ Z. Hyg. Infektionskrankh. 97, 1 (1923).

⁴¹⁾ Zentr. Bakt. Parasitenk. I Abt. 112, 368 (1929); Biochem. Z. 221, 42 (1930); Klin. Wochschr. 8, 1952 (1929).

⁴²⁾ Kolloid-Z. 59, 115, 243 (1932).

⁴³⁾ Kolloid-Z. 29, 236 (1921); Z. physik. Chem. A 138, 85 (1928) en A 146, 1 (1930).

godynamische zilververbindingen wordt geconstateerd (Saxl), en de grotere steriliseerende werking van suspensie's, naarmate de fijnheid van het gebruikte agens grooter is.

Alle medegedeelde feiten wijzen er dus op, dat de metaalionen erkend dienen te worden als de eigenlijke dragers der o. w.; echter is veelal nog niet op bevredigende wijze een antwoord te geven op de vraag, hoe we ons het in oplossing gaan van het metaal moeten denken en met welke anionen de metaalionen in electrisch evenwicht staan.

c. *De theorie der katalytische werking der metaalionen.* Heeft men metaalionen erkend als het eigenlijke oligodynamische agens, dan dringt zich de vraag op, hoe wij ons het mechanisme van het afstervingsproces moeten verklaren. Het metaal kan worden teruggevonden in de gedooide cellen, dus hierdoor staat een passage door den celwand vast. Als doodsoorzaak kunnen nu in aanmerking komen: coagulatie van het celeiwit door de intredende metaalionen of wel een invloed van de metaalionen op de door fermenten geregelde levensfunctie's der cellen, zooals b.v. de ademhaling.

In de richting van de eerste opvatting gaat ongetwijfeld de uitspraak van Tammann en Rienäcker⁴⁵⁾, dat men de gevoeligheid van bacteriën en algen t.o.v. metalen zeer overschat, de metaalconcentratie zelve daarentegen onderschat heeft, en dat men hier juist de ook zeer geringe hoeveelheden bacteriëneiwit in aanmerking moet nemen. Beschouwen wij echter de tweede mogelijkheid, dan wordt daarbij het metaalion als positieve dan wel negatieve katalysator gezien bij de in de cel zich afspelende processen. Om te trachten dit experimenteel te benaderen, moet men echter steeds zich beperken tot het ensceëneren van vrij ruwe proeven, die een beeld zouden kunnen geven van zich in de cellen afspelende reactie's. Men is dan dus op de deductie aangewezen van de hierbij gevonden feiten, omdat het onmogelijk is, het tooneel van de gebeurtenissen zelve, de bacteriëncel, te betreden^{43a)}.

Geconstateerd is, dat geactiveerd water of metaalzoutoplossingen in oligodynamische verdunning op reactie's, die vaak sterk van biochemischen of physiologischen aard zijn, invloed kunnen uitoefenen.

Zoo konden Falta en Richter-Quittner⁴⁴⁾ een invloed van zware metalen en hun zouten aantoonen bij de ontkleuring van kaliumpermanganaat-oplossing, bij oxydatie van guajacol, resorcinol en van de malachietgroen-leukobase tot kleurstof, bij ontcleuring van methyleenblauw en indigokarmijn en bij coagulatie van eiwit en hydrolyse van stijfsel. Baumgarten en Luger³⁹⁾ vinden een verzwakking van de werking van diastase en trypsine, terwijl ook de giftigheid van het toxine van tetanus- en diphteriebacteriën wordt verminderd. Een dergelijke werking vermelden ook Händel en Segall⁴⁰⁾ voor het toxine van Shiga-Kruse- en typhusbacteriën, naast een verzwakking van de activiteit van bloedkatalase. Deze verzwakkende werking van oligodynamische metaalzoutoplossingen op de toxinen van pathologische microben wordt praktisch toegepast voor het bereiden van weinig giftige vaccins (Saxl).

^{43a)} Verg. nog Gutstein, Zentr. Bakt. Parasitenk. I Abt. 124, 572 (1932).

⁴⁴⁾ Biochem. Z. 115, 39 (1921).

Een belangrijke eigenschap is nog het door vele auteurs bij dergelijke oplossingen gevonden haemolyse-verwekkend vermogen. Het is geconstateerd door Händel en Segall, Hausmann⁴⁵⁾, Luger, Dörr, Hess en Reitler⁴⁶⁾, Hooker⁴⁷⁾, Matsushima⁴⁸⁾ en anderen.

Ten slotte is de invloed van kleine hoeveelheden metaalzout nog nagegaan op de dehydrering van mercaptoverbindingen door Bersin⁴⁹⁾, waarbij gewezen wordt op een analogon, n.l. het physiologisch zoo belangrijke evenwicht



Uit deze talrijke voorbeelden blijkt, dat katalyse door metaalionen een veel voorkomend verschijnsel en een verklaring der o. w. in deze richting zeer goed mogelijk is. Om een katalytischen invloed van metaalionen bij zuurstofoverdracht na te gaan, zijn talloze experimenten gedaan; een bevredigend beeld is echter nog niet verkregen. De invloed van zuurstof op het in oplossing gaan van metaal, dus op het bereiden van een actieve vloeistof moeten we natuurlijk beschouwen afgescheiden van de werking, die de eenmaal actieve vloeistof uitoefent op bacteriën bij aan- of afwezigheid van zuurstof, dit laatste slechts kan ons over een eventueelen katalytischen invloed der metaalionen inlichten.

Reeds genoemd zijn de proeven van Doerr¹²⁾, die zilver inactief maakt door gloeien of door behandeling met sulfiden, maar weer activiteit opmerkt na een dagenlang contact met de lucht, en ook na behandeling met zeer verdund zuur of met zuurstof-, koolzuur- of H₂O₂-houdend water. Door Ficker¹⁵⁾, Rankin⁵⁰⁾, Pfeiffer en Kodletz⁵¹⁾, Buschke, Jacobsohn en Klopstock⁵²⁾ wordt een gunstigere werking geconstateerd, wanneer onder aërobe omstandigheden wordt geëxperimenteerd, of wel de bactericide werking is afwezig, wanneer men onder afsluiting der lucht werkt. Ook Süpfle⁵³⁾ ziet de aanwezigheid van zuurstof als beslissenden factor voor de oplosbaarheid van zilver.

Wernicke en Modern³⁴⁾ hebben zoowel voor Ag als voor Cu (en CuO) proeven gedaan om de voorwaarden te leeren kennen, waaronder deze metalen in oplossing gaan en dus activeerend werken. Waterstof opgelost in het water brengt geen zilver in het water; bevat dit zuurstof al of niet gelijktijdig met koolzuur, dan wordt het water wel geactiveerd. Cu treedt gemakkelijk in oplossing, wanneer naast zuurstof een geringe hoeveelheid zwavelzuur aanwezig is.

Markvoort en Wieringa⁷⁾ vinden bij activeering van rivierwater met katadynzilver in een waterstof-atmosfeer of in lucht, in het laatste geval een sterkere bactericide werking op een suspensie van B. coli. Zij vinden echter tevens bij eenzelfde actieve vloeistof een grotere werking aan de lucht dan in een water-

⁴⁵⁾ ibid. 112, 122 (1920).

⁴⁶⁾ Med. Klinik. 16, 976 (1920); Biochem. Z. 123, 51 (1921).

⁴⁷⁾ Proc. Soc. exp. biol. med. 28, 223 (1930).

⁴⁸⁾ Folia pharmacol. Japon. 1, 406 (1925); ref. in Ber. ges. Physiol. exp. Pharmacol. 37, 442 (1926).

⁴⁹⁾ Biochem. Z. 245, 466 (1932).

⁵⁰⁾ Proc. Roy. Soc. (London) B 82, 78 (1910).

⁵¹⁾ Wien. klin. Wochschr. 30, 764, 1221 (1917).

⁵²⁾ Deut. med. Wochschr. 51, 595 (1925); Münch. med. Wochschr. 73, 437 (1926).

⁵³⁾ Münch. med. Wochschr. 67, 1166 (1920); Zentr. ges. Hyg. Bakt. Immunitäts 1, 129 (1922); Klin. Wochschr. 8, 8 (1929).

stofomgeving. Dit laatste zou dus op zuivere katalyse kunnen wijzen (vgl. ook Pilod en Codvelle)⁵⁴⁾.

Door Alb. van Acker⁵⁵⁾ is een dergelijke reeks van proeven gedaan met katadynzilver en gedestilleerd water, waaruit geen gunstiger werking bij zuurstof- boven waterstofaanwezigheid kan worden afgeleid, zoowel wat de activeering als wat de bacteriëndoodende werking van het actieve water betreft. Gottschalk¹¹⁾ komt tot een geheel afwijkend resultaat; hij vindt bij doorleiding van waterstof een sterkere activeering dan indien dit geschiedt met zuurstof bij water in contact met zilver; geactiveerd water geeft bij doorleiden van zuurstof een sterkere bactericide werking te zien dan bij passage van waterstof. Of een dergelijke groote zuurstofconcentratie (aeratie) op zichzelf hier reeds niet een invloed zal uitoefenen, is echter zeer de vraag.

Interessant zijn ook de denkbeelden, die Herzberg²⁵⁾ naar aanleiding van zijn experimenten heeft opgesteld. Hij doet proeven op agarplaten, waarin hij methyleenblauw en zwavelnatrium brengt om ze zuurstofvrij te maken. Als actieve stoffen worden koper, zilver, calomel en kollargol gebruikt. Bij Cu en Ag vindt men geen of slechts een geringen invloed van de zuurstof, bij calomel treedt deze reeds tamelijk sterk, bij kollargol in zeer sterke mate op. Herzberg ziet nu in de werking der beide metalen een metaalzoutwerking; de concentratie van de metaal-ionen is zoo hoog, dat vergiftiging al is opgetreden, voordat er nog sprake kan zijn van een zuurstofwerking. Bij de andere twee stoffen zal een dergelijke hoge concentratie niet worden bereikt; de metaal-ionen hebben hier de gelegenheid zuiver oligodynamisch te werken, waarbij aan een sterke activeering van de zuurstof moet worden gedacht, en niet aan een minder intens vergiftige zoutwerking. Herzberg stelt een oligodynamisch quotient op:

$$Q = \frac{k_{(me)}}{k_{(O_2)}}$$

waarin $k_{(me)}$ de minimumconcentratie van het metaal is, waarbij een bactericide werking optreedt bij afwezigheid, $k_{(O_2)}$ id. bij aanwezigheid van zuurstof. Voor oligodynamisch werkzame stoffen is $Q < 1$.

Hofmann⁵⁶⁾ wijst er op, dat Herzberg's proeven niet kwantitatief zijn, wat zeer aan de waarde er van afbreuk doet. Hij heeft dan agarplaten gemaakt met een bepaalde hoeveelheid kollargol; naarmate de zuurstofdruk stijgt, wordt nu door de bacteriën een steeds geringere metaalconcentratie verdragen, dit klopt niet met de theorie van Herzberg. Hofmann ziet een soortgelijke werking der zuurstof ook optreden bij colloïdaal Cu en Au en vermoedt, dat de aanwezigheid van zuurstof (of van CO_2) noodzakelijk zal zijn om het metaal in ionenvorm in oplossing te brengen, temeer daar bij metaalzoutoplossingen een dergelijke zuurstofwerking door hem niet is gevonden.

Een bevredigende oplossing voor het vraagstuk der katalytische zuurstofoverdracht der metaal-ionen is dus nog niet gevonden. Een terugblik op de in de vorige bladzijden verzamelde gegevens omtrent de

theoretische problemen van de oligodynamische werking der metalen zal trouwens tot de erkenning voeren, dat nog menige gestelde vraag onvoldoende beantwoord is gebleven.

BOEKAANKONDIGINGEN.

541.134(022)

O. Scarpa, *Pile metalliche che funzionano in eccezione alla legge delle tensioni elettriche nei circuiti metallici*. Réunion internationale de chimie-physique 1933. Paris, Hermann et Cie, 1934, 22 pp., 11 afb., 16 × 25 cm, fr. 6.—.

In dit boekje wordt kort behandeld het door Scarpa gevonden potentiaalverschil in een keten van het type platina-kwik-amalgaam-platina. Deze potentiaalsprong, van de grootte-orde van een millioenste V en afhankelijk van de concentratie van het amalgaam, is in strijd met de tweede wet van Volta. Het verschijnsel berust niet op thermo-electriciteit. Scarpa stelt voor deze wet van Volta uit te breiden en wel zoo, dat deze alleen geldt voor vaste metalen.

Verder wordt uitgebreid het experimenteele werk weergegeven en een theorie over deze verschijnselen opgesteld.

H. W. Deinum.

* * *

Die Druckerei (Zeug-, Garn-, Kunstseiden-, Woll-, Seidendruck), von Prof. Dr. E. Ristenpart. Berlin, M. Krayn, 1934, 198 pp., 60 fig., 17 × 24 cm, 61 monsters, RM. 13.—, geb. RM. 15.—.

Als zesde en laatste deel is dit boek een kostbare sluitsteen van de reeks „Chemische Technologie der Gespinnstfasern“. De snel wisselende mode en de daarbij steeds voortschrijdende vraag naar meer-kleurige uitmontering der stoffen verklaren ten volle de toenemende belangstelling voor de textieldrukkerij. Zoo voorziet dit werk dan ook in een ware behoefte! Het veronderstelt een grondige chemische kennis bij den lezer en geeft, naast de chemie van het drukken, een samenvattend overzicht van de heden in gebruik zijnde procédés en methodes, met de daarbij behorende hulpmiddelen en machinerieën.

De tekst is doorschoten met vele, zeer fraai bedrukte monsters en bevat een schat van recepten.

A. C. Ouborg.

CORRESPONDENTIE, ENZ.

Ten einde den vastgestelden omvang van dezen jaargang zoo weinig mogelijk te overschrijden, verschijnen in Augustus 4 beknopte afleveringen.

* * *

De inhoud der Augustus-afleveringen is vastgesteld op kleine berichten na. In September en de volgende maanden kan alleen voor zeer beknopte verhandelingen (welke kunnen dienen om de afleveringen af te ronden) op *spoedige* plaatsing worden gerekend.

VRAAG EN AANBOD.

(correspondentie wordt over deze rubriek niet gevoerd: de Redactie zendt alleen brieven door).

Ter overneming gevraagd:

Dissertatie H. Frencken.

⁵⁴⁾ Ann. hyg. publ. ind. sociale [N.S.] 1932, 654.

⁵⁵⁾ Natuurw. Tijdschr. 15, 93 (1933).

⁵⁶⁾ Zentr. Bakt. Parasitenk. I Abt. 114, 216 (1929).