

CHEMISCH WEEKBLAD

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

Hoofredacteur: Dr. W. P. JORISSEN, Leiden, Zoeterwoudsche Singel 18
(part. adres: Hooge Rijndijk 15, telefoon 1449, postrekening 3569).

Redactie-Commissie: Dr. A. Bloemen, Dr. G. de Bruin, Dr. C. A. Lobry de Bruyn, Dr. G. C. A. van Dorp
en Dr. J. W. Terwen (secretaris).

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

INHOUD: Mededeelingen van het Secretariaat der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Aanbieden betrekkingen, werk, subsidies, enz. — Gevraagde betrekkingen. — Prof. Dr. F. M. Jaeger, Het probleem der dissymmetrische synthese. — Ir. J. G. de Voogd en A. van der Linden, De bereiding van zuiver geelbloedloozout voor titerstelling bij de blauwbepaling in gebruikte gasreinigingsmassa volgens Knublauchj — Boekaan-kondigingen. — Personalialia, enz. — Ter bespreking ontvangen boeken. — Correspondentie, enz. — Vraag en aanbod.

MEDEDEELINGEN VAN HET SECRETARIAAT DER
NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING
(Willem Witsenplein 6, 's-Gravenhage, telefoon 774520).

Te Amsterdam is overleden in den ouderdom van 70 jaren
Prof. Dr. G. Hondius Boldingh, oud-hoogleraar aan de
Universiteit van Amsterdam, lid en oud-penningmeester der
Ned. Chem. Vereeniging.

* * *

1 September j.l. heeft ondergeteekende, die daartoe in de Huis-houdelijke Vergadering van 16 April j.l. is benoemd, de functie van Secretaris der Nederlandsche Chemische Vereeniging aanvaard. Het adres van het Secretariaat is:

Willem Witsenplein 6, 's-Gravenhage, telefoon 774520.

Men wordt verzocht aan dit adres — zonder vermelding van persoonsnamen — alle correspondentie, bestemd voor het Algemeen Bestuur, den Secretaris of den Penningmeester te richten.

Het postrekening-nummer der Vereeniging is 7680, 's-Gravenhage.

Ondergeteekende is, van 7 September af, iederen Maandag-middag van 1.30 tot 3 uur aan bovenstaand adres (gebouw van den Octrooiraad) te spreken. Overigens is het Bureau in den regel geopend iederen werkdag van 9—12 en van 1.30 tot 4.30 uur, des Woensdags en des Zaterdags van 9—12 uur.

* * *

Ledenlijst 1936.

De nieuwe ledenlijst is verschenen en aan alle leden en donateurs toegezonden. Wie geen exemplaar mocht hebben ontvangen, reclameere bij de Uitgevers N.V. D. B. Centen's U. M., O. Z. Voorburgwal 115, Amsterdam-C., niet bij het Secretariaat.

* * *

Wijzigingen Statuten, enz.

Van de wijzigingen Statuten, Huishoudelijk Reglement, enz., die in de aflevering van 15 Augustus zijn opgenomen, zijn overdrucken gemaakt in het formaat van het grijze boekje, dat in 1934 aan alle leden en daarna aan alle nieuw-toegetroden leden is toegezonden.

Aan de leden van het Algemeen Bestuur en van den Raad van Overleg en aan de secretarissen van Chemische Kringen, Secties en Commissies is een overdruk toegezonden.

Aan andere leden, die er prijs op stellen hun exemplaar van het bedoelde grijze boekje te completeren, zal door het secretariaat op hun verzoek gaarne een overdruk worden toegezonden.

* * *

Candidaat-lid:

147: Förch (Ir. J. H.), Steenwijk, Tukscheweg 31; voorgesteld door Dr. C. A. Lobry de Bruyn te Amsterdam en Dr. G. J. van Meurs te Dordrecht.

Dr. T. VAN DER LINDEN,
Hertog Hendriklaan 6,
Hilversum (telefoon 6255, na 6 u. n.m.).

Aangeboden betrekkingen, werk, subsidies, enz. **)

Op fabriekslaboratorium kan in de analytische afdeling tijdelijk geplaatst worden een jonge scheikundig ingenieur of doctor (doctorandus) in de scheikunde. Zie verder de adv. in No. 34.

* * *

Scheik. ing. met kapitaal gezocht ter overneming van kleine chem. fabriek. Zie verder de adv. in No. 35.

Gevraagde betrekkingen*) (plaatsing gratis voor leden).

No. 269. Chem. drs. (scheikunde, natuurkunde, microbiologie), 33 jaar, 7½ jaar werkzaam in de Java-suikerindustrie, zoekt verandering van positie (Indië of Nederland, eventueel ook buitenland).

No. 302. Vr. scheik. ing., diploma Delft 1926, ervaring organisch-synthetisch werk en fabriekslab., onderwijs, zoekt werkkring, ook eventueel in meer administratieve richting.

No. 304. Dr. Ir. zoekt werkkring ervaring in research en litteratuur van oxydatie, gas- en stofexplosies, oliën en vetten, gasonderzoek e. a.

No. 341. Scheik. ing., 31 jaar, dipl. E. T. H. Zürich 1931, met handelservaring, goede talenkennis (ook correspondentie), praktijk in rubber-(latex)-chemie, zoekt passenden werkkring.

No. 361. Scheik. ing., 35 jaar, 5-jarige veelzijdige ervaring, o. a. als chef van het contrôle-lab., technoloog petrol. fabr., paraffine- en smeeroliefabr., kraakinstallatie, in het bezit van boekhouddiploma, economisch geschoold, zoekt werkkring.

No. 397. Scheik. ing., 27 jaar, met algemeene technische ontwikkeling, fysisch en electrotechnisch geïntereerd, binnen- en buitenlandse ervaring op commercieel gebied, zoekt passende werkkring of relatie's met firma's voor het geven van adviezen of het verrichten van technisch propaganda-werk.

No. 424. Chem. drs., 26 jaar, bekend met kolloïdchemie en kristallografie, zoekt betrekking.

No. 425. Scheik. ing., dipl. Delft, zoekt plaatsing bij chemisch bedrijf. Praktijk: 1½ jaar pharmaceutisch bedrijf, 1 jaar hoog-ovenlab., 7 jaar textiel-chemisch bedrijf, 1½ jaar lab. toxicologie, 1½ jaar research-lab.

No. 426. Scheik. ing. (Delft), 28 jaar, ook werktuigkundig goed onderlegd (massafabricage), ervaring in gasfabr., radio-lampen-fabricage, zoekt betrekking.

No. 447. Scheik. ing., oud 38 jaar, praktijk zeep- en petroleum-industrie in Amerika en Indië, bereid onkosten voor eventuele uitzending zelf te dragen, zoekt betrekking.

**) Men raadplege ook steeds de advertenties.

*) Brieven te richten tot de Chem. Arbeidsbeurs, 's-Gravenhage, Willem Witsenplein 6 (met ingesloten porto voor doorzending).

541.632:547.07

HET PROBLEEM DER DISSYMMETRISCHE
SYNTHESE *)

door

F. M. JAEGER.

§ 1. Nadat Biot in de jaren 1813—1860 het „optische draaiingsvermogen” ontdekt en het verschijnsel van de draaiing van het polarisatievlak van een lineair-gepolariseerden lichtbundel, — eerst bij vaste, later ook bij opgeloste stoffen, — zooals rietsuiker in water of bij vloeistoffen, zooals de terpentijnolie, — waargenomen en in bijzonderheden bestudeerd had, — werd in de jaren 1840—1860 door de beroemde onderzoekingen van Pasteur aan de tot op dien tijd bekende gevallen van isomerie de nieuwe en, — naar de toekomst zou leeren, — voor de chemie hoogst belangrijke soort toegevoegd, die thans meestal als „optische isomerie” wordt aangeduid. Pasteur bewees, dat er molekuulsoorten bestaan, die van elkaar dáarin verschillen, dat de ééne soort in oplossing het door Biot ontdekte draaiingsverschijnsel in de ééne richting, de andere soort onder dezelfde omstandigheden zulk een draaiing in tegengestelde richting vertoonen; voor beide molekuulsoorten is die rotatie onder gelijke omstandigheden numeriek gelijk, doch verschilt enkel in algebraïsch voortteeken. De groote Fransche onderzoeker beseftte van meet-af-aan de buitengewone draagwijdte van zijn ontdekking: terstond zag hij in, dat het verschil in de eigenschappen der nieuwe isomeren niet anders dan in den ruimtelijken bouw van zulke molekulen gezocht kan worden en wel dáarin, dat de totale ruimtelijke configuratie der atomen van het eene isomeer, het niet-dekbare „spiegelbeeld” moet zijn van die van het andere isomeer. Die configuraties verhouden zich dus als eene rechter- en eene linkerhand of als een rechts- en linksgewonden schroefdraad. Zoo iets is alleen in eene *tri-* (of meer-) dimensionale ruimte mogelijk; en zoo bleek de noodzakelijkheid, om de tot dusverre slechts in een plat vlak beschouwde structuurbeelden der chemische molekulen, tot eene (minstens) tridimensionale ruimte uit te breiden (Le Bel; Van 't Hoff; 1874). Omtrent de wijze, waarop dat zou kunnen geschieden, laat Pasteur zich slechts vaag uit; alleen zegt hij, dat het chemische molekuul, „als geheel” beschouwd, „dissymmetrisch” moet zijn, d.w.z. *bepaalde symmetrie-eigenschappen moet missen*, — opdat het in twee niet-dekbare spiegelbeelden zal kunnen voorkomen. Beide ruimtelijke configuraties moeten, zooals men zegt, *enantiomorf* zijn en die twee enantiomorfe molekuulsoorten worden als „optische isomeren”, — hedentendage gewoonlijk als „optische antipoden”, — van elkaar onderscheiden. Tevens is gebleken, dat die tegenstelling tusschen de antipoden zich niet slechts in hunne optische activiteit, maar ook in enkele andere eigenschappen verraaft: vooreerst in hunne eveneens enantiomorfe kristalvormen; voorts in hunne piëzo- en pyro-eletrische polariteiten; enz. Daarentegen zijn andere eigenschappen: hunne smelt- en kookpunten, hunne oplosbaarheden, enz., — dus alle eigenschappen, die *niet* met *richtingsverschillen* samenhangen, doch

door ééne enkele *getal*waarde kunnen worden uitgedrukt (scalaire eigenschappen), — gebleken, binnen de grenzen der waarnemingsfouten, *volkomen identiek* te zijn. Meer in het bijzonder geldt die identiteit ook voor hunne „structureele stabiliteit”: want opgebouwd als zij zijn uit dezelfde atomen, in hetzelfde onderling verband gerangschikt, door dezelfde en numeriek-gelijke krachten bijeengehouden, doch enkel verschillend in de enantiomorfie der rangschikking van alle vectorieele factoren, — moet hunne vormings„kans”, vanuit een mechanisch-statistisch standpunt bezien, wel dezelfde zijn en zullen zij bij eenige synthese onder gewone omstandigheden binnen een *eindig* tijdsinterval ook steeds in *even groote aantallen* moeten ontstaan. Daaruit volgt dan tevens het door de ervaring steeds weer bevestigde feit, dat men bij reacties in het laboratorium tusschen optisch-inactieve reagentia, nooit tot iets anders dan tot optisch-inactieve stoffen geraakt, die onder de gunstigste omstandigheden mengsels, vaak echter ook verbindingen zijn van een *even groot aantal rechts- en linksdraaiende molekulen*. Wil men daaruit dan één of beide antipoden isoleeren, dan moet men daartoe van bijzondere scheidingsmethoden gebruik maken, welke eveneens door Pasteur zijn aangegeven.

§ 2. Ik zal hier noch op de bijzondere voorwaarden nader ingaan, waaraan eenige ruimtelijke, min of meer symmetrische configuratie van atomen moet voldoen, opdat zij van haar spiegelbeeld zal verschillen; noch ook in bijzonderheden treden omtrent de door Pasteur aangegeven methoden, om zulke optisch-inactieve, zgn. „racemische” mengsels of verbindingen, in hunne optische antipoden te scheiden.

Wel echter is het voor mijn doel van belang, om hier te wijzen op een door Pasteur telkens weer op den voorgrond gesteld en overal met nadruk betoogd feit: n.l. het volgens zijne opvatting *principieele* verschil, dat er zou bestaan tusschen de chemische syntheses in het laboratorium enerzijds en die in de *levende*, plantaardige of dierlijke cel anderzijds.

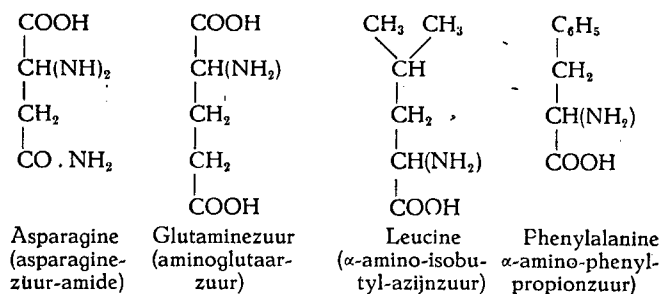
Terwijl toch, zooals reeds werd opgemerkt, de scheikundige in zijn laboratorium uit optisch-inactieve stoffen, nooit iets anders verkrijgt dan aequimoleculaire, optisch-inactieve mengsels of verbindingen van rechtsche en linksche moleculen, die dan later, vaak met groote moeite, in de afzonderlijke antipoden moeten worden gesplitst, — levert de levende cel van plant of dier hem in verreweg de meeste gevallen *uitsluitend* de eene component en wel voor elk organisme specifiek of de rechtsdraaiende of de linksdraaiende antipode. Het voorkomen van „racematen” of van optisch-inactieve mengsels in de cellen van planten en dieren behoort tot de zeldzaamheden en is veelal zelfs pathologisch. Daarentegen worden in dezelfde plantaardige of dierlijke cel steeds optisch-actieve eiwitten, koolhydraten, zuren, basen, lipoiden, fermenten, enzymen, enz. van één bepaalden draaiingszin gevonden, — welke laatste „specifiek” is voor elk levend individu. De synthese in de levende cel geschiedt dus blijkbaar *éénzijdig*, onder bevoorrechtiging van ééne der twee mogelijke atoomgroepeerings; zij is, zooals E. Fischer dat het eerst uitdrukte, „asymmetrisch”, of beter (volgens Pasteur): „dissymmetrisch”. Pasteur zag in dit verschil eene naar zijne meening *onoverschrijdbare barrière* tus-

*) Naar te Groningen en te Utrecht gehouden voordrachten.

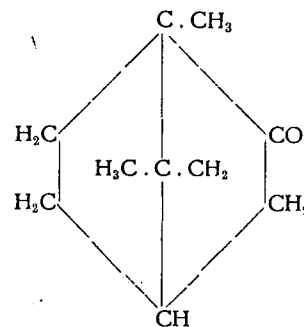
schen de levende en doode natuur, die op eene of andere wijze in verband zou moeten staan met den bijzonderen aard van de krachten, die volgens hem in de levende cel zouden werkzaam zijn en die zelve als van „dissymmetrischen aard” beschouwd zouden moeten worden.

En, — zoo zegt hij, — die grens tusschen beide gebieden van chemische verschijnselen zal, — zoo ooit, — eerst dan geacht kunnen worden te zijn opgeheven, wanneer het bewijs geleverd zal zijn, dat het óók in het laboratorium mogelijk blijkt om zóódanige omstandigheden der proefneming te verwezenlijken, dat bij de plaatsvindende reactie een der beide optische antipoden *uitsluitend* of althans *in overmaat* wordt verkregen. Tot dusverre is echter die mogelijkheid *niet* gebleken en zoo moet dus de „dissymmetrische synthese” als een zeer bijzonder voorrecht van het „levende” wezen worden beschouwd.

§ 3. Het spreekt vanzelf, dat eene dergelijke uitspraak voor dié onderzoekers, wier overtuiging het is, dat de werkzame krachten der natuur ten allen tijde en overal gelijksoortig zijn, en wier streven het is om die dynamische éénheid steeds weer opnieuw aan het experiment te toetsen, — een sterke prikkel is geweest, om het eigenlijke wezen en het ware verloop van zulke „dissymmetrische” processen te leeren doorgronden en de bijzondere voorwaarden te leeren kennen, waaronder zij plaats grijpen. Sinds lang weten zij, dat de in chemisch opzicht *identieke* rechtsche en linksche antipoden, in *biochemisch* opzicht inderdaad volstrekt *niet* gelijkwaardig zijn en dat de onder den invloed van vele enzymen en fermenten plaats grijpende chemische reacties werkelijk veelal „éénzijdig” of „specifiek” schijnen te verlopen. De ééne optische antipode kan voor een levend organisme zelfs toxische eigenschappen bezitten, terwijl de andere daarvoor onschadelijk of zelfs onontbeerlijk kan zijn. Ten bewijze zijn daar vooreerst de oorspronkelijke, welbekende proeven van Pasteur zelf, waarbij hij aequimoleculaire mengsels van rechtsche en linksche antipoden aan de inwerking van daarin groeiende en zich vermeerderende schimmels, spijltzwammen, bacteriën, enz. blootstelde en waarbij hij vaststelde, dat het levende organisme uitsluitend één der antipoden verbruikte, doch de andere onaangeroerd liet; zoodat de oorspronkelijk optisch-inactieve oplossing tenslotte eene rechtsche of linksche draaiing ging vertoonen. Reeds tijdens Pasteur's leven echter werden gevallen bekend, waarin het verschillend physiologisch gedrag van zulke antipoden, — óók tegenover meer-gedifferentieerde organismen, — duidelijk voor den dag trad. Zoo toonde in 1886 Piutti aan, dat van de beide enantiomorfe *asparaginen*, de eene antipode zoet smaakte,



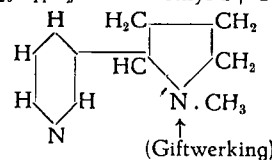
de andere daarentegen geheel smakeloos is; weinige jaren later stelden Menozzi en Appiani ditzelfde feit vast bij het rechtsche en linksche *glutaminezuur*. Sindsdien is het aantal van dergelijke waarnemingen snel vermeerderd: rechtsch *leucine* en rechtsch *phenylalanine* zijn zoet, hunne antipoden echter zwak bitter van smaak: rechtsch *wijnsteen*zuur vertoont volgens Chabrié bij injectie slechts het *halve* toxische effect van het linksche *wijnsteen*zuur, terwijl het racemische *druiven*zuur slechts een *vierde* dier werking uitoefent. Langaard stelde vast, dat de linksdraaiende *kamfer* voor kikvorschen wel 40 % giftiger is dan de rechtsdraaiende; maar Hämäläinen, dat de



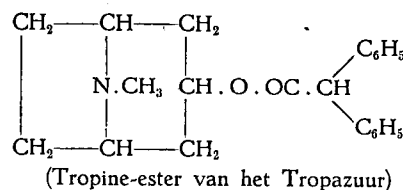
Japan-kamfer C₁₀H₁₆O (Borneol = alcohol).

linksche component op het hart bijna geen invloed heeft. Pictet en Mayor vonden, dat het natuurlijke, linksche *nicotine* uit de tabak ongeveer *tweemaal* zo giftig voor konijnen en marmotten is, dan het recht-

Nicotine: C₁₀H₁₄N₂ = 1 Methyl-2-β-Pyridylpyrrolidine:



sche *nicotine*. Eene oplossing van het optisch inactieve *atropine*, — welke reageert als die van een aequimolekulaair mengsel van *rechts-* en *linksdraaiend hyoscyamine*, — oefent de bekende mydriatische



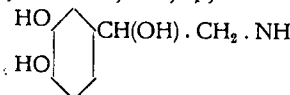
(Tropine-ester van het Tropazuur)

Hyoscyamine
C₁₁H₂₃NO₃

Cocaïne: C₁₇H₂₁NO₄
(Methylester v/h. benzoyl-
ecgonine)

Scopolamine (Hyoscine)
(Scopoline-ester v/h.
Tropazuur)

Adrenaline
(Methylamino-oxyaethyl-pyrocatechine)



werking op de iris uit, volgens Cushny enkel door de aanwezigheid daarin van het *linksche hyoscyamine*, terwijl het rechtsche *hyoscyamine* die werking mist. Dergelijke verschillen vindt men ook bij het rechtsche *cocaïne*, het linksche *adrenaline* en het linksche *scopolamine*, die alle véél sterkere en vaak andere werkingen uitoefenen dan hunne antipoden.

Opmerkelijk is, dat terwijl een sterk verschil in

specifieke werking op bepaalde organen bij de antipoden van *hyoscyamine*, *scopolamine* en *kamfer* bestaat, deze stoffen op het centrale zenuwstelsel identiek invloed blijken te hebben. Pasteur gaf van zulke physiologische verschillen eene verklaring, die tot op zekere hoogte ook thans nog juist kan heeten, door er op te wijzen, dat men in de levende organen steeds te maken heeft met de aanwezigheid van reagerende stoffen, die zelve reeds optisch-actief zijn. Treden toch twee antipoden A_d en A_L in reactie met eene reeds voorhanden optisch-actieve stof, zeggen wij B_D , — dan zullen de producten $A_d B_D$ en $A_L B_D$ niet langer spiegelbeelden van elkaar zijn, derhalve verschillende eigenschappen hebben en zich dus ook tegenover het organisme als twee verschillende stofsoorten moeten gedragen; vandaar, volgens hem, hunne physiologische ongelijkwaardigheid.

§ 4. Bij dit betoog is echter, en kon in zijn tijd, ééne omstandigheid niet in aanmerking worden genomen, welke later voor het geheele ons interesseerende probleem der dissymmetrische synthese van fundamentele beteekenis is gebleken; n.l. de rol, die bij dit alles het verschil in reactie-snelheid speelt. Laat ik dit wat nader toelichten door een eenvoudig gekozen voorbeeld.

Stel, dat men de twee antipoden van een zuur Z_D en Z_L achtereenvolgens laat reageren met eene zelfde optisch actieve base B_D onder vorming van een zout ZB . Voor de uiteindelijk bereikte evenwichtstoestanden in beide gevallen: $Z_D + B_D \rightleftharpoons Z_D B_D$ en $Z_L + B_D \rightleftharpoons Z_L B_D$ gelden dan de voorwaarden:

$$K_1 \cdot [C_{Z_D}] \cdot [C_{B_D}] = [C_{Z_D B_D}] \text{ en}$$

$$K_2 \cdot [C_{Z_L}] \cdot [C_{B_D}] = [C_{Z_L B_D}].$$

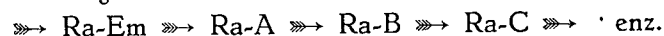
Talrijke proefnemingen, o.a. over de verdeeling van zulk eene base B_D over de beide antipoden Z_D en Z_L , — hebben nu uitgewezen, dat de „aviditeit” of „affiniteit” van zulke antipoden voor ééne zelfde optisch-actieve base steeds dezelfde is; d.w.z.; dat $K_1 = K_2$ is (de „aviditeit” dus in beide gevallen = $RT \ln K$ is, als van eenheidsconcentraties wordt uitgegaan). In beide gevallen wordt dus wel degelijk tenslotte dezelfde eindtoestand bereikt. Wat echter wel zeer verschillend kan zijn en ook wordt gevonden, is de snelheid, waarmede in de twee gevallen diezelfde eindtoestand wordt benaderd. Immers die snelheden v_1 en v_2 worden bepaald door:

$$v_1 = k_1 \cdot [C_{Z_D}] \cdot [C_{B_D}] - k_2 \cdot [C_{Z_D B_D}] \text{ en}$$

$$v_2 = k'_1 \cdot [C_{Z_L}] \cdot [C_{B_D}] - k'_2 \cdot [C_{Z_L B_D}],$$

waarin nu weliswaar $\frac{k_1}{k_2} = \frac{k'_1}{k'_2} = K$ is, maar waarbij ($k_1 - k_2$) en ($k'_1 - k'_2$), — welke grootheden voor de waarden van v_1 en v_2 toch tenslotte maatgevend zijn, — zeer wel aanzienlijk van elkaar kunnen verschillen. Zoo zal dus in het algemeen $v_1 \leq v_2$ zijn; en dit feit is later dan ook in talrijke gevallen door quantitative metingen ondubbelzinnig bevestigd. Het geeft van het biochemische verschil tussen de beide antipoden eene veel meer met de ware toedracht der zaak strookende verklaring, dan de onjuiste onderstelling van verschillende, tenslotte bereikte eindtoestanden. Immers in het proces van assimilatie en metabolisme der levende organismen wordt in het algemeen nimmer zulk een statische eindtoestand bereikt: daar-

toe zou, — bij de meestal zeer geringe snelheid der organische processen, — het levende organisme eenvoudig „geen tijd” hebben. Veeleer is de quasi-stationaire toestand die bij die processen intreedt, te vergelijken met het soort van „vloeiend” of „lopend” evenwicht, zooals zich dat bijv. in eene radioactieve desintegratie-reeks instelt:



Dit soort van quasi-stationaire toestand is daardoor gekenmerkt, dat de concentraties der opeenvolgende producten met hunne vormings- en afbraaksnelheden in zóódanig verband staan, dat de hoeveelheid van elk tusschenproduct, dat per tijdseenheid in het volgende overgaat, juist gelijk is aan die, waarin het uit zijn onmiddellijken voorganger ontstaat. Alleen door deze nauwkeurige „uitbalanceering” der onderlinge reactiesnelheden wordt de continuïteit en het quasi-stationair-zijn van het immer-voortgaande physiologische proces verzekerd. In het levensproces zijn dan ook, op analoge wijze, de vaak slechts zeer geringe concentraties der opeenvolgende assimilatie- en stofwisselingsproducten, in het overgroot aantal der gevallen geheel en al verschillend van die, welke aan een toestand van werkelijk „statisch evenwicht” zouden moeten beantwoorden. Vanuit dit standpunt bezien is het nu zonder meer duidelijk, dat men in zulk een reactieketen niet willekeurig eene bepaalde optische antipode door de tegengestelde kan vervangen, — ondanks het feit dat beide tot het aan hunne werking onderworpen substraat dezelfde affiniteit hebben: de zoo straks betoogde ongelijkheid hunner reactiesnelheden v_1 en v_2 zou bij die vervanging de vereischte snelheidsbalans hopeloos in de war sturen en aldus de biochemische continuïteit van het levensproces verbreken. De ééne antipode gebracht in de plaats van die, op wier reactiesnelheid het levende wezen nu eenmaal ingesteld is, werkt derhalve als een verstoorder of als een „toxische” factor. In deze snelheidsregulende omstandigheid moet ook de verklaring van den „dirigerenden” invloed van de in de levende cel primair-aanwezige, optisch-actieve reactanten gezocht worden; — een richtingsbepalende invloed, die voor elke levende cel, als eene soort „biochemische erfenis”, ad infinitum van de ééne generatie steeds weer op de volgende overgaat: immers die optisch-actieve stoffen regelen juist eens en voor al de onderlinge reactie-snelheden der opeenvolgende processen zóódanig, dat de daardoor bepaalde concentraties van elk hunner producten nimmer zekere grens kunnen overschrijden. Hetzelfde geldt voor de zoogenaamde „specificiteit” der fermentatieve en enzymatische werkingen in de levende cel op het door hen aangegrepen substraat: niet een verschil in „affiniteit” tussen beide, doch enkel de verschillen in reactie-snelheid bepalen die zoogenaamde „specifieke werking”. Ware destijds in plaats van de eerste optisch-actieve stof, welke in de levende cel verscheen en dus voor alle verdere toekomst de richting en snelheidsbalans in het biochemische proces bepaalde, niet deze, doch hare antipode verschenen, — dan zou het totale aspect der chemische synthese in de levende natuur het spiegelbeeld geworden zijn van de thans waargenomen éénzijdige synthese; waarbij, desondanks, de algeheele stabiliteit van den keten der opeenvolgende reacties dezelfde gebleven zou zijn. Het algebraïsch voortteeken der optische

draaiing van die eerste verschenen optisch-actieve stof is, als het ware, de *wegwijzer* geweest, die de éézijdige richting der biochemische processen voor alle toekomst ondubbelzinnig bepaald heeft.

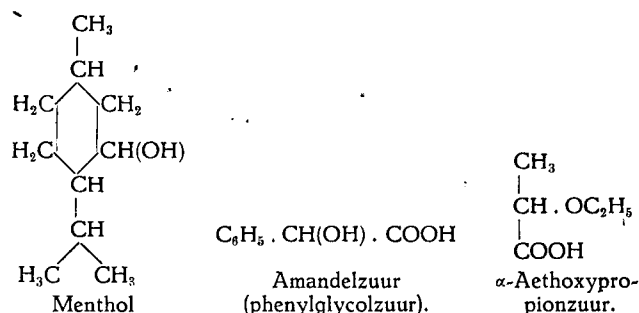
§ 5. *Partieele Dissymmetrische Synthese.* De overtuiging, dat het bij dit alles dus tenslotte om verschillen in snelheid van de synthetische en afbrekende processen gaat, heeft nu geleid tot de eerste fase van onderzoek bij de studie van het probleem der „dissymmetrische” synthese; tot het probleem, dat men gewoonlijk onder den naam van „partieele” dissymmetrische synthese onderscheidt. Daarin houdt men zich in scherp omschreven chemische stelsels, meer in het bijzonder bezig met de studie van den „dirigeerenden” invloed dien de reeds van te voren aanwezige optisch-actieve stoffen hebben op de snelheid van de zich in die stelsels afspelende reacties tusschen de met optische activiteit begiftigde reactanten.

Die pogingen hebben, zooals bekend is, een volledig succes gehad. Natuurlijk zullen die resultaten geen antwoord kunnen geven op de ons meer in het bijzonder interesseerende vraag: *waarom* en onder welke voorwaarden ontstond dan eenmaal die eerste overmaat van ééne bepaalde antipode zonder den invloed van andere optisch-actieve stoffen? De beantwoording van dié vraag vormt het daarna te behandelen probleem der zgn. „absolute” of „totale” dissymmetrische synthese. Eerst echter verdienen de resultaten van het onderzoek op het gebied der partieele dissymmetrische synthese kortelijks vermeld te worden.

Uit de zoo straks betoogde *identiteit van den uiteindelijk bereikten evenwichtstoestand*, welke intreedt in de gevallen, dat of de rechtsche, of de linksche antipode, onder overigens gelijke omstandigheden, met éénezelfde optisch-actieve stofsoort in reactie treedt, — volgt, dat de „dirigeerende” invloed dezer laatste tenslotte *niet* langer meer bemerkbaar kan zijn, wanneer men zich de reactie volledig tot het einde laat afspelen. Als men echter vóór dien tijd het plaatsgrijpende proces onderbreekt, dan moet het verschil in reactiesnelheden v_1 en v_2 zich laten vaststellen door het feit, dat er in hetzelfde tijdsinterval méér van de eene antipode is verbruikt dan van de andere, en dat er méér van het ééne actieve reactieproduct is ontstaan dan van dat, aan welks opbouw de andere antipode deel heeft. Die overmaat aan ééne der antipoden, — welke bij het gebruik van bijv. een aequimolekulaair mengsel der beide antipoden, — op zulk eene wijze verkregen wordt, moet zich natuurlijk daarin verraden, dat dit, voorheen optisch-inactieve mengsel, thans in een + of — draaiend mengsel is overgegaan. Uit de thans niet langer meer aequimoleculaire samenstelling van het mengsel, — gelijk deze uit de dan waargenomen rotatie volgt, — kan nu de verhouding der snelheden $\frac{v_1}{v_2}$ berekend worden, waarmee beide antipoden tijdens het proces hebben gereageerd.

Het eerste resultaat van dien aard werd reeds in 1899 door Marckwald en Mc Kenzie verkregen bij de verhitting van het racemische, dus optisch-inactieve, amandelzuur met *l*-menthol, waarbij de laatstgenoemde optisch-actieve alcohol door elk der

beide antipoden van het zuur veresterd wordt. Na één uur verhitten, bleek het overgebleven amandelzuur eene linksdraaiing te vertoonen, ten bewijze, dat het *l*-menthol sneller door het rechtsdraaiende, dan door het linksdraaiende zuur veresterd was. Omgekeerd leverde de totale verzeeping van de in dienzelfden tijd gevormde menthylester, een rechtsdraaiend amandelzuur; wat dus bewijst, dat er meer van de *D*-*l*-, dan van *L*-*l*-ester gevormd was. Later



werd in analoge gevallen, — o.a. door Mc Kenzie bij het α -aethoxypropionzuur, — bewezen, dat bij de tijdig onderbroken verzeeping van de in dit geval gevormde ester, dié component, die sneller gevormd wordt, óók sneller wordt ontleed. Dit is in volle overeenstemming met het feit, dat de „verzeeping”, — als zijnde reciprook aan de „verestering”, — tot een uiteindelijke evenwichtstoestand pleegt te leiden.

§ 6. Deze proeven werden, in eene lange reeks van gevallen, met eene steeds volmaakter techniek gedurende vele jaren door Mc Kenzie, Weiss, Bredig, Fajans, Dakin, e.a. voortgezet en o.a. ook ter opheldering van de fermentatieve en enzymatische, in het algemeen: der „katalytische” werkingen onder den invloed van optisch-actieve katalysatoren uitgevoerd; alom leverden zij het overeenkomstige resultaat, namelijk: *dat het bij zulke éézijdige katalysen steeds en uitsluitend gaat om verschillen in reactie-snelheid.*

Dakin bewees, dat de benzylester van het linksche amandelzuur door de lever-lipase meer dan 40 % langzamer wordt ontleed dan de overeenkomstige ester van het rechtsche zuur.

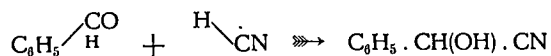
Fajans toonde aan, dat de ontleding van het kamfercarbonzuur: $\text{C}_8\text{H}_{14} \begin{array}{l} \text{CH} \cdot \text{COOH} \\ \backslash \\ \text{CO} \end{array}$ in CO_2 en

kamfer, door toevoeging van geringe hoeveelheden van eenige base sterk wordt gekatalyseerd; daarna, dat wanneer hiervoor *l*-nicotine, *l*-kinine of *d*-chinidine ¹⁾ als zulke katalysatoren worden gebezigd, de ontleding van het rechtsche of linksche zuur 12—46 % sneller geschiedde, dan die van het tegengesteld-draaiende zuur onder dezelfde omstandigheden. Zoo werd bij 70° C in het geval, dat het linksdraaiende kinine als katalysator dienst deed, het rechtsche kamfercarbonzuur voor de helft in 92 minuten ontleed, het overeenkomstige linksche zuur echter pas in 135 minuten; terwijl bij het gebruik in dit geval van het rechtsdraaiende chinidine als katalysator, die halve omzet in 157 minuten resp. in 107 minuten plaats greep. Bij het overeenkomstige *d*- en *l*-broomkamfer-carbonzuur.

¹⁾ Kinine: $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$.

Chinidine (conchinine) is isomeer met kinine.

werd het *rechtsche* zuur het snelst ontleed bij katalyse door het *rechtsdraaiende chinidine*; daarentegen het *linksche* zuur het snelst onder den katalytischen invloed van het *linksdraaiende kinine*. Bijzonder overtuigend was de door Bredig en Fiske uitgevoerde additie van *blauwzuur* aan *benzaldehyde* (*cyaanhydrine-synthese*), waarbij het *nitril* van het *amandelzuur* ontstaat, en dus een „asymmetrisch” koolstof-atoom in het nieuw-gevormde moleküle optreedt:



Onder gewone omstandigheden wordt hierbij natuurlijk slechts een optisch-inactief *nitril* gevormd. Voert men echter de reactie, met chloroform als oplosmiddel, éénmaal uit onder den katalytischen invloed van het *linksdraaiende kinine*, een andermaal in tegenwoordigheid van het *rechtsdraaiende chinidine*, dan bleek het uit het *nitril* verkregen *amandelzuur* in het eerste geval *rechts*-, in het laatste geval *linksdraaiend* te zijn; zoodat daaruit de snellere vorming van het *rechtsche nitril* bij gebruik van de *linksdraaiende base* als katalysator en omgekeerd, ten duidelijkste blijkt. De éénzijdigheid der synthese onder den invloed van optisch-actieve katalysatoren van bepaalden draaiingszin, — ook van de in het algemeen optisch-actieve fermenten en enzymen, — wordt door deze proefnemingen niet alleen ondubbelzinnig aangetoond, maar ook tevens de zgn. „stereochemische specificiteit” van zulke biochemische katalysatoren, — door Fischer onjuist met de verhouding van „slot en sleutel” vergeleken, — herleid tot het min of meer sterk uitgesproken *verschil in reactie-snelheden* tusschen zulk een enzyme en de beide enantiomorfe vormen der aangegrepen stofsoort (substraat). Die „specificiteit” blijkt derhalve veeleer van *quantitatieven*, dan van *qualitatieven* aard te zijn: de enantiomorfe antipoden worden wel degelijk beide aangetast, alleen met zeer sterk-uiteenlopende snelheden. De zgn. „richtende” werking der optisch-actieve stoffen in het biochemische proces verschijnt aldus als het min of meer sterk, — soms buitengewoon sterk, — op den voorgrond treden van het verschil in reactie- en ontledingssnelheden der in den reactieketen achtereenvolgens optredende producten.

§ 7. *Absolute of Totale Dissymmetrische Synthese*. Is aldus enerzijds de oorzaak der éénzijdige synthese onder den dirigeerenden invloed van *reeds van te voren aanwezige* optisch-actieve stoffen veel doorzichtiger geworden en aldus tot meetbare factoren teruggebracht, zoo wordt anderzijds nu opnieuw de vraag actueel: maar *hoe* en *waarom* kon nu eenmaal zulk een optisch-actieve stof uitsluitend in één vorm of in overmaat voor het eerst ontstaan, *zonder* dat er van zulk een invloed van reeds aanwezige enantiomorfe moleküulsoorten sprake was, om daarna in de biochemische synthese voor immer hare dirigeerende rol te gaan spelen? *Hoe* is het m.a.w. ooit mogelijk geweest, dat zich op aarde zulk een enkele optisch-actieve stof *in overmaat* uit optisch-inactief uitgangsmateriaal kon vormen, wanneer daarbij *geen andere dan de gewone, in het laboratorium optredende physische en chemische krachten in het spel treden*? Dit vraagstuk is dat der eigenlijke „absolute” of „totale” dissymmetrische synthese.

Reeds Pasteur heeft, zooals ik reeds in het begin opmerkte, zich de zooeven genoemde vraag gesteld, en van hare beantwoording het omver werpen van den oogenschijnlijken scheidingsmuur tusschen het chemisme in de *levende* en *dood*e natuur afhankelijk gesteld. Terecht kwam hij tot het besluit, dat *wanneer* zulk een vorming van optisch-actief materiaal uit optisch-inactieve uitgangsstoffen ooit mogelijk zou blijken, dan in elk geval toch aan het bepalende, als „geheel” beschouwde krachtveld zelf, waarin die synthese plaats grijpt, op een of andere wijze die factor der „dissymmetrie” zou moeten blijken eigen te zijn. Van de voorwaarden, waaronder dit laatste zou intreden, had hij geen klare, en in elk geval een onvoldoende voorstelling; dat is ook de oorzaak, waarom zijne proefnemingen in die richting *geen* resultaat hadden en ook niet konden hebben, omdat de voorwaarden dier proeven onvolledig of onjuist gekozen waren. Sindsdien heeft het aan dergelijke pogingen niet ontbroken; ofschoon ook hiervan de opzet veelal onjuist was, zoo hadden ook de beter overdachte proeven gedurende langen tijd geen succes. Eerst in de allerlaatste jaren is dat streven, door de beschikking over véél betere hulpmiddelen begunstigd en door weloverwogen theoretische inzichten geleid, met de gewenschte uitkomst bekroond.

De samenhang tusschen den symmetriegraad van eenig krachtveld en dien van het onder invloed daarvan bewerkte effect, kan hier niet in bijzonderheden besproken worden. Enkel moge opgemerkt worden, dat wat Pasteur verstaat onder „dissymmetrische krachten”, in het algemeen een combinatie van krachtwerkingen is, wier vectorieel complex van zijn spiegelbeeld verschilt. Zulk een combinatie wordt bijvoorbeeld gevormd, wanneer men een homogeen electrostatisch en een magnetisch krachtveld zóódanig superponeert, dat de richting der krachtlijnen van beide samenvalt en het aan die gesuperponeerde werking onderworpen object door elk der velden alleen óók reeds beïnvloed zou worden; m.a.w. wanneer elk dier krachtswerkingen afzonderlijk voor het totstandkomen van het resulterende effect ook inderdaad *essentieel* is.

Nu zijn voor het intreden van chemische reacties, magnetische krachten alleen wel haast nimmer zulk een *conditio sine qua non*: chemische reacties toch worden door een magnetische kracht welhaast nooit ingeleid of beïnvloed. Derhalve zal er weinig hoop zijn, om in een gesuperponeerd magnetisch en electrisch veld van den zooeven beschouwden aard de „dissymmetrische” omstandigheden te verwezenlijken, waaronder bij de reactie een „dissymmetrisch” effect te verkrijgen zou zijn. Daarentegen worden vele reacties door een ander electromagnetisch verschijnsel: de *lichtstraling*, in zeer sterke mate beïnvloed; ja, vele worden zelfs alleen pas eerst mogelijk onder invloed van het licht. De *fotochemie* is daar, om dit te bevestigen.

Indien men zich dus zulk een fotochemische reactie kon laten afspelen onder den invloed eener lichtstraling, die zelf een dissymmetrisch karakter had, — als men m.a.w. het voor de fotochemische reactie noodzakelijke agens of de daarvoor aangewezen oorzaak zelf „dissymmetrisch” kon maken, — dan zou er een goede kans zijn, dat het waar te nemen effect: namelijk de dan pas intredende fotochemische

reactie, — wellicht een „dissymmetrisch” verloop zou kunnen nemen.

Zulk een dissymmetrisch agens nu is gegeven in het *circulair-gepolariseerde* licht van bepaalden draaiingszin, hetzij *rechts-* of *linkshandig*; en het is dus de vraag: zijn er fotochemische reacties eener bepaalde soort te vinden, die door *rechts-* of *links-*circulair-gepolariseerd licht op *verschillende wijze* worden beïnvloed? Natuurlijk moet dat verschil groot genoeg zijn, om een met de tegenwoordige hulpmiddelen waarneembaar effect teweeg te brengen.

§ 8. Men kan zich afvragen, onder welke omstandigheden en voorwaarden zoo iets mogelijk is?

Vooreerst moet dus de bestraalde stofsoort *lichtgevoelig* zijn; d.w.z. zij moet ergens in haar molekuul eene „zwakke plek” hebben in den vorm van eene bepaalde combinatie van atomen en hunne bindings-electronen, die door eenige lichtsoort, uit hoofde van een resonantie-verschijnsel, in zóó heftige trilling gebracht kunnen worden, dat het molekuul daardoor tenslotte op die plaats „stuk gaat” en het bestaande verband tusschen de samenstellende atomen aldus daar ter plaatse verbroken wordt.

Volgens de wet van Grotthuss-Draper nu kan zoo iets alleen geschieden door licht van zeer bepaalde golflengten; n.l. alleen door licht van dié golflengten λ_1, λ_2 , enz., die door het molekule zèlf geabsorbeerd worden; d.w.z. door lichttrillingen van zoodanige frequenties, welke met de trillingsperioden van bepaalde in het molekuul voorkomende vibratoren of resonatoren overeenstemmen. Onderzoekt men het *absorptie-spectrum* van eene chemische stofsoort, dan vindt men daarin, — hetzij in het zichtbare, hetzij in het ultraviolette of infrarode gedeelte, — steeds een zeker aantal smallere of bredere donkere banden, de zgn. „absorptiebanden”. Deze geven de golflengten aan van lichttrillingen, waarvoor bepaalde atoomgroepen in het molekuul als energie-opnemende „resonatoren” optreden. Onder die atoomgroepen zijn er echter verscheidene, die *niet* aan „fotochemisch-gevoelige” plekken van het molekuul beantwoorden. Vandaar, dat het omgekeerde van de wet van Grotthuss en Draper *niet* geldig is: *niet* alle lichtsoorten, die door een molekuul geabsorbeerd worden, zijn ook tevens „fotochemisch” werkzaam.

Derhalve is het in de eerste plaats noodig, om van te voren vast te stellen, welke onder de door het molekuul geabsorbeerde golflengten, ook werkelijk „chemisch werkzaam” zijn: alleen toch door bestraling met dié bijzondere lichtsoorten kan men hopen, eene chemische ontleding te kunnen inleiden.

Wanneer licht van eenige uitgezochte frequentie eene oplossing van de stof met eene moleculaire concentratie C en in eene absorbeerende laag van p cm dikte doorloopt, dan zal, als de zoogenaamde wetten van Lambert en Beer geldig zijn, de intensiteit I_0 van het invallende licht verzwakt worden tot een bedrag I_p op zóódanige wijze, dat:

$$I_p = I_0 \cdot e^{-\frac{2\pi}{\lambda} k \cdot p \cdot C}, \text{ of wel: } \ln \frac{I_0}{I_p} = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot k \cdot p \cdot C.$$

Men kan k den *extinctie-* of *absorptiecoëfficiënt* voor de beschouwde lichtsoort noemen; zijne beteekenis blijkt duidelijk, als C en p beide $= 1$ worden ondersteld: k stelt dan n.l. de door het licht te door-

lopen laagdikte voor, noodig om de intensiteit I_0 van den invallenden lichtbundel op het breukdeel $\frac{1}{e}$ van hare oorspronkelijke waarde te verzwakken. Aan gezien de intensiteit I tevens eene maat is voor de hoeveelheid energie van het werkzame licht, wordt er c.q. destempeer chemisch werkzame energie door het molekuul opgeslorpt, naarmate de coëfficiënt k grooter is. Bovendien zal het teweeggebrachte effect ook afhangen van de hoeveelheid energie, die voor de ontleding van elk molekule noodig is: voor de waarneembaarheid van het chemische effect moet elk geadsorbeerd lichtquantum $h \cdot \nu$ *minstens* de ontleding van 1 molekule, — liefst van meer — teweegbrengen.

In de tweede plaats echter is het nu de vraag, *wanneer* zullen zulke molekulen een *verschillend absorptie-vermogen* voor *rechts-* en *links-*circulair-gepolariseerd licht kunnen bezitten? Immers als dat het geval is, dan zal door eene even dikke laag eener zelfde oplossing van hen, in denzelfden tijd méér van de eene, dan van de andere soort licht worden geabsorbeerd. En daar de effectieve omzet der intredende reactie met die hoeveelheid geabsorbeerde energie evenredig is, zou zulk eene ongelijke absorptie, — dus een merkbaar verschil in de absorptie-coëfficiënten k_D en k_L voor *rechts-* en *links-*circulair-gepolariseerd licht, — eene *ongelijke snelheid* van synthese of ontleding der stof onder den invloed van de ééne of van de andere soort van lichtstraling tengevolge kunnen hebben. Daarmede zou men, — onder bepaalde omstandigheden, — echter juist dié voorwaarde verwezenlijkt zien, welke wij vroeger als oorzaak der oogenschijnlijke éénzijdigheid van synthetische of metabolistische processen op den voorgrond gesteld hebben.

§ 9. Het was Cotton, die in 1896 voor het eerst heeft gewezen op de mogelijkheid en vervolgens het bestaan heeft aangetoond van zulk een merkbaar verschil ($k_D - k_L$) bij stoffen, die in oplossing optisch-actief zijn. En wel bestaat het verschijnsel uitsluitend bij zulke absorptiebanden in het absorptie-spectrum van eene optisch-actieve stof, welke aan de atoomgroep of -groepen in het molekuul beantwoorden, die tevens de zetel zijn van het „draaiend vermogen” der stof; — groepen, die men derhalve als „dissymmetrie-centra” zou kunnen betitelen. Om dit duidelijk te maken, is het noodig, om nog even in herinnering te brengen, hoe men zich volgens Fresnel het totstandkomen van de draaiing van het polarisatievlak in oplossingen van zulke optisch-actieve stoffen moet voorstellen, — eene voorstelling, wier juistheid trouwens later door hem e. a. experimenteel werd aangetoond.

Fresnel's verklaring (fig. 1) gaat uit van de gemakkelijk te bewijzen stelling, dat eene lineair-gepolariseerde lichtstraal met de amplitude a steeds equivalent is aan de samenwerking van twee tegengesteld-circulair-gepolariseerde stralen, ieder met de amplitude $\frac{1}{2}a$. Treedt nu een lineair-gepolariseerde lichtbundel van de amplitude a in de oplossing eener „optisch-actieve” stof, dan kan men zich dus voorstellen, dat hij bij zijne intrede eveneens gesplitst wordt in twee circulair-gepolariseerde stralen, waarvan de eene *rechts-*, de andere *linkshandig* is en die beide de halve amplitude van den invallenden straal

hebben. De invloed, dien de optisch-actieve stof in de oplossing uitoefent, bestaat nu daarin, dat tengevolge van het bestaan van een of meer van zulke „dissymmetrie-centra” in hare molekulen, de ééne circulair-gepolariseerde straal, — bijv. de rechtsche, — zich sneller door de laag der molekulen zal voortplanten dan de andere. Tengevolge dier verschillende voortplantingssnelheden v_D en v_L , zullen beide stralen de vloeistoflaag met de dikte p in verschillende tijden

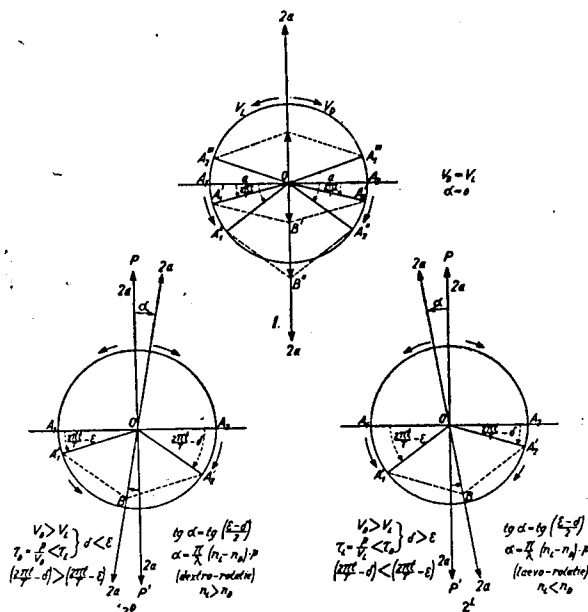


Fig. 1. Circulaire dubbelbreking (Fresnel).

τ_1 en τ_2 doorlopen en daarom bij het verlaten der oplossing een faseverschil δ ten opzichte van elkaar hebben verkregen. Worden zij dan door middel van den analysator weer tot een lineair-gepolariseerden straal in hetzelfde trillingsvlak teruggebracht, dan blijkt het nieuwe trillingsvlak ten opzichte van dat van den invallenden lichtbundel gedraaid te zijn over een hoek α , welke gelijk blijkt te zijn aan $\frac{\delta}{2}$; d.w.z.

gelijk aan het halve faseverschil, dat tusschen beide tegengesteld circulair-gepolariseerde stralen na het passeeren der oplossing bereikt was. Deze draaiings-

hoek $\alpha = \frac{\delta}{2}$ wordt gegeven door: $\text{tg} \alpha = \frac{\pi}{\lambda} (n_L - n_D) \cdot p \cdot C$

waarin n_D en n_L de „brekingsindices” van den recht-schen en linkschen straal in de oplossing voorstellen. Door deze verklaringswijze van Fresnel is de optische activiteit van zulk eene oplossing feitelijk teruggebracht tot een geval van dubbele breking; men spreekt dan ook in dezen zin van „circulaire dubbelbreking”. In de formule staan de voornaamste karaktertrekken van het verschijnsel der optische draaiing uitgedrukt: zoo de evenredigheid met de laagdikte p en de moleculaire concentratie C , enz.

§ 10. Bij dit alles is nu ondersteld, dat er geen verschil in absorptie voor den recht-schen en linkschen circulair-gepolariseerden straal door de oplossing bestaat. Als dit echter wel het geval is en dus óók nog $k_D \leq k_L$ is, dan zal het gevolg zijn, dat niet alleen beide stralen, zooals boven gezegd werd, de oplossing met ongelijke snelheden doorloopen, maar tevens zullen zij, na hunne reis door de oplossing,

ongelijke intensiteit en dus ook ongelijke amplitudes s_D en s_L verkregen hebben. In verband met de vroeger vermelde exponentieele wet dier intensiteitsverzwakking en met de evenredigheid van de intensiteit met het *quadraat* der amplitude, — zullen de amplitudes der beide circulair-gepolariseerde stralen verkleind zijn tot:

$$s_D = \frac{1}{2} a \cdot e^{-\frac{\pi}{\lambda} \cdot k_D \cdot p \cdot C} \quad \text{en} \quad s_L = \frac{1}{2} a \cdot e^{-\frac{\pi}{\lambda} \cdot k_L \cdot p \cdot C}$$

Het gevolg zal zijn, dat de door den analysator uittredende trilling niet meer lineair-, doch elliptisch-gepolariseerd zal blijken te zijn: de elliptische baan, — hetzij in recht-schen of linkschen zin doorloopen, — zal de assen ($s_D + s_L$) en ($s_D - s_L$) bezitten en hare grootte as zal ten opzichte van het trillingsvlak van den invallenden straal over denzelfden hoek α als vroeger gedraaid blijken (fig. 2). De vorm der ellips, — hare ellipticiteit, — zal bepaald zijn door den tangens van den hoek ϵ ; $\text{tg} \epsilon = \frac{s_L - s_D}{s_L + s_D}$.

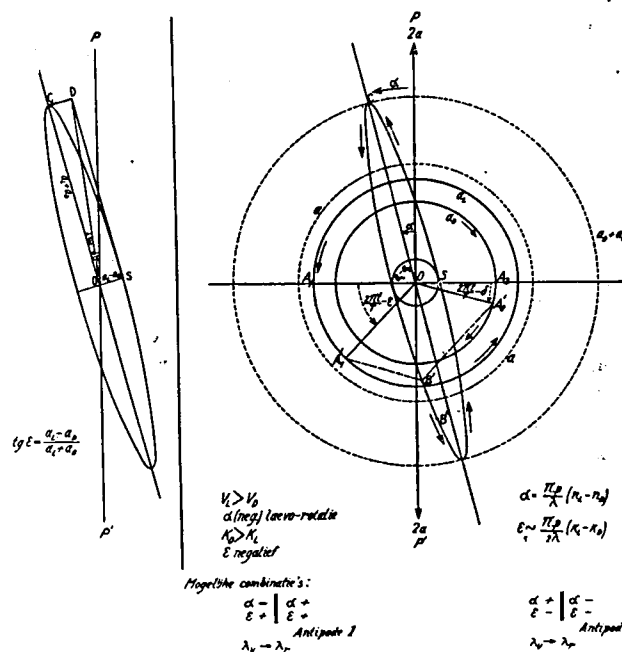


Fig. 2. Circulair dichroïsme (Cotton).

Voor kleine waarden van ϵ , — en de gemeten hoek ϵ is altijd zéér klein en de ellips dus zéér lang gestrekt, — wordt: ϵ (in straalbogen) = $\frac{s_L - s_D}{s_L + s_D}$; wat zich onder die omstandigheden laat herleiden tot:

$$\epsilon = \frac{\pi \cdot (k_L - k_D) \cdot C \cdot p}{2 \lambda}$$

Het is dus mogelijk, om door de nauwkeurige meting der ellipticiteit ϵ (volgens eene halfschaduw-methode) van het uittredende licht, het zeer kleine verschil ($k_L - k_D$) te bepalen. Wegens zijne analogie met het „dichroïsme” van dubbelbrekende kristalplaatjes, noemt men het genoemde verschijnsel: *circulair dichroïsme*; men spreekt, naar den ontdekker, ook wel van het „Cotton-effect” en, als men het laatste (voor $p = 1$ en $C = 1$), door $\gamma = \frac{2 \pi}{\lambda} (k_L - k_D)$ voorstelt, dan wordt (voor $p = 1$ en $C = 1$) $\epsilon = \frac{1}{4} \gamma$.

Het optreden van het Cotton-effect in of nabij een absorptieband verraadt zich nu vaak, — doch niet altijd, — in het verloop der optische rotatie, of liever: in dat van de rotatorische dispersie-kromme aan deze en aan gene zijde van den beschouwden absorptieband (fig. 3). De rotatie α bereikt aan de grens van den absorptieband een + of — maximum, valt (of

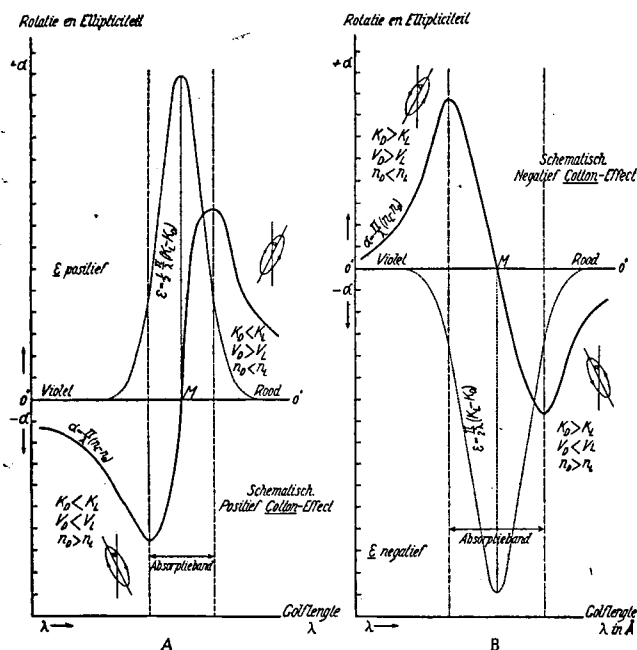


Fig. 3. Rotatorische dispersie en Cotton-effect.

stijgt) dan tot het midden van den band, bereikt in het midden daarvan de waarde $\alpha = 0$ en stijgt (of valt) daarop weder snel tot een maximum of minimum met tegengesteld teeken (fig. 3).

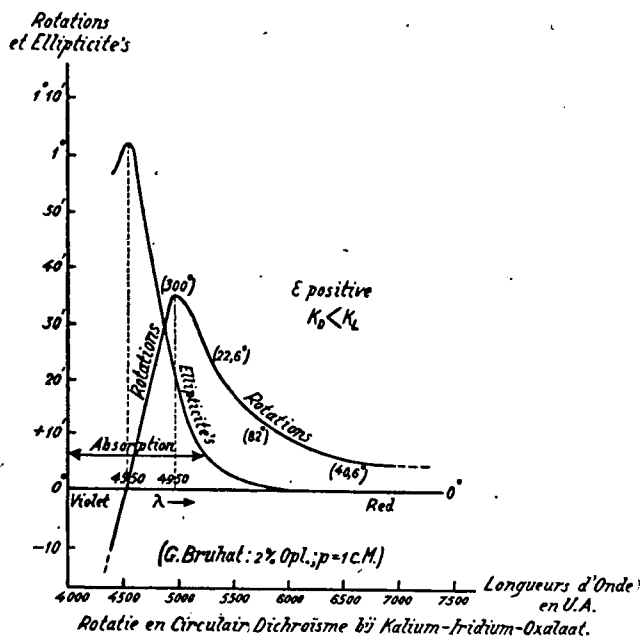


Fig. 4. Rotatorische dispersie en ellipticiteit in en in de nabijheid van een absorptieband.

Deze vorm der dispersiekromme hangt nauw samen met de bekende dispersie van den brekingsindex n in de nabijheid van een absorptieband. De optische activiteit is echter de som van een aantal bijdragen van verscheidene atoomgroepen (absorptiebanden) in het

molekule, welke in de verschillende, tegelijk optredende absorptiebanden van het absorptie-spectrum der stof tot uiting komen. Vaak zijn het juist de zwakke of middelsterke banden in de nabijheid van het zichtbare spectrum, die daartoe het meeste bijdragen. Die bijdragen der andere banden kunnen, — als zij een Cotton-effect van tegengesteld voortteeken hebben, — den hier geschetsten vorm van de dispersiekromme in het geval van circulair dichroïsme min of meer sterk wijzigen, — ja zelfs haren normalen vorm totaal maskeeren; zoodat men met de beoordeeling omtrent het optreden van een Cotton-effect uit de gedaante der dispersiekromme alleen, voorzichtig moet zijn. De ellipticiteit ϵ echter is aan de grenzen van den band het kleinst en stijgt tot een + of — maximum in het midden daarvan, waar de ellipticiteit theoretisch (Drude) de dubbele waarde der maximale rotatie bereikt. Voor de betrekking tusschen de richting der rotatie α en die der ellipticiteit ϵ geldt de regel (Natanson), dat aan de roode zijde van den absorptieband beide denzelfden, aan de violette zijde tegengestelden richtingszin hebben. Aan de roode zijde is de minst-geabsorbeerde der twee circulaire stralen die met de grootste voortplantingssnelheid; aan de violette zijde echter is het juist omgekeerd (fig. 3). Over het grootste gedeelte van de breedte van den band is de factor: $g = \frac{2(k_L - k_D)}{k_L + k_D}$ gewoonlijk praktisch constant en dus vrijwel van λ onafhankelijk; dit hangt samen met de praktische constante verhouding tusschen k_D en k_L , die n.l. binnen den absorptieband bijna onafhankelijk van de golflengte gebleken is.

Dezen factor g noemt men wel den „anisotropie-factor” van den absorptieband; met zijne absolute grootte hangt die van het optredend circulairdichroïsme onmiddellijk samen en derhalve ook de grootte van het eventueel waar te nemen fotochemische effect, — wanneer dit laatste tenminste onder den invloed van rechts- of links-circulair-gepolariseerd licht van de beschouwde golflengte intreedt.

Voor dit laatste verschijnsel toch is de inwerking van dië stralen noodig, die niet slechts geabsorbeerd worden, doch die tevens overeenkomen met de „aantastbare” atoomgroepen in het molekule.

§ 11. Voor een te verwachten fotochemisch effect zal dus voldaan moeten worden aan drie voorwaarden:

1. dat de absorptieband voor het Cotton-effect beantwoordt aan dië frequenties, voor welke tevens de „aantastbare” atoomgroepen van het molekule als resonatoren fungeeren;
2. dat diezelfde absorptieband een anisotropie-factor g van genoegzame grootte bezit, d.w.z. dat dus $(k_L - k_D)$ eene doeltreffende waarde heeft, die meestal van de orde: 0.01 tot 0.06 is;
3. dat de snelheid der fotochemische reactie gering of althans niet al te groot zij.

Zijn deze voorwaarden vervuld, dan zal onder den invloed van rechts- of links-circulair-gepolariseerd licht inderdaad de kans bestaan, dat de fotochemische ontledings-snelheden in beide gevallen genoegzaam verschillend van elkaar zullen zijn, om een merkbaar effect te leveren.

Wanneer niet aan alle deze voorwaarden tegelijk voldaan is, dan is er geen kans iets van een verschil

in reactiesnelheid waar te nemen. Vandaar de vele vruchteloze pogingen van tal van onderzoekers, — zelfs bij experimenten, die goed voorbereid en wel doordacht schenen. Enkele voorbeelden ter illustratie hiervan mogen dit bewijzen.

Cotton ontdekte in 1896 het optreden van een sterk circulair dichroïsme bij de oplossingen van het complexe alkali-koper-d-tartraat, en wel in het „roode” deel van het spectrum. Deze oplossingen nu worden door het zonlicht ontleed en de Fransche onderzoeker beproefde daarom, om met behulp van rood rechts- of links-circulair-gepolariseerd licht, eene in beide gevallen verschillende verandering der rotatie te bewerken. De uitkomst was *negatief*. Want wel treedt in het rood een merkbaar verschil van k_D en k_L op; maar de chemische aangrijpbaarheid van het molecuul door het licht is gebonden aan een anderen absorptieband, die pas in het ultraviolet (bij 3500—

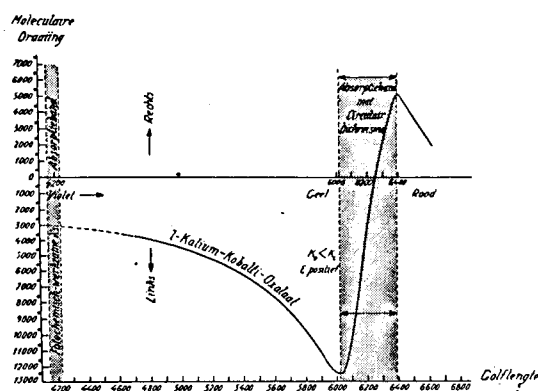
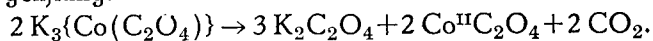


Fig. 5. Cotton-effect en absorptie bij $K_3\{Co(C_2O_4)_3\}$ (schematisch).

4000 Å ligt. Later onderzoek wees uit, dat in dezen laatsten band echter geen voldoende sterk circulair dichroïsme optreedt.

In het Groningsche laboratorium werd jaren geleden eene dergelijke proefneming verricht. Kalium-kobaltioxalaat, — een complex zout van de samenstelling: $K_3\{Co(C_2O_4)_3\}$, — werd in de buitengewoon sterk draaiende, donkergroen gekleurde antipoden gesplitst, welke een uitgesproken circulair dichroïsme vertoonen in een absorptieband tusschen 6050 en 6400 Å. De stof is bovendien door wit licht fotochemisch gemakkelijk ontleedbaar volgens de vergelijking:



Het gevormde kobalto-oxalaat slaat niet geheel als een rose poeder neer doch verbindt zich ten deele met het kaliumoxalaat tot $K_2\{Co^{II}(C_2O_4)_2\}$; de voortgang der reactie kan door bepaling van het volume van het op elk oogenblik ontweken koolzuur gemeten worden.

Eene oplossing van den rechtsdraaienden component werd nu éénmaal met rechts-, de andere maal met links-circulair-gepolariseerd licht van de genoemde golflengten bestraald; doch geen verschil in reactiesnelheid kon in de twee gevallen worden vastgesteld. Behalve de mogelijkheid van een mislukken der proef door de snelle autoracemisatie en de vrij aanzienlijke snelheid dezer reactie, — bleek later ook hier de voornaamste oorzaak van het falen gelegen te zijn in het feit, dat de fotochemisch werkzame stralen tot een anderen absorptieband behooren (bij 4200 Å); deze

laatste echter bleek geen merkbaar Cotton-effect te vertoonen.

Iets dergelijks is het geval bij het overeenkomstige, bloedrood gekleurde rhodium-zout: $K_3\{Rh(C_2O_4)_3\}$, dat één buitengewoon sterk circulair-dichroïsme vertoont bij 4600 Å, maar welks fotochemisch werkzame golflengten behooren tot een absorptieband in het ultraviolet, welke geen eenigszins aanzienlijk Cotton-effect vertoont.

Ook Bredig had evenmin succes bij andere sterk draaiende complexe Co-zouten (met aethyleendiamine), waar de fotochemisch werkzame stralen aan een sterken absorptieband bij 2200—3000 Å beantwoordden, die echter geen eenigszins bemerkbaar circulair dichroïsme vertoont.

§ 12. Stelt nu, dat men een aequimoleculair en dus optisch-inactief mengsel van rechts- en linksdraaiende molekulen heeft en dat men dit de eene maal gaat belichten met rechts-, een ander maal met links-circulair-gepolariseerd licht van de fotochemisch werkzame golflengten, thans alle gelegen binnen den bedoelden „anisotropen” absorptie-band. Dan zullen, wegens het verschil van k_D en k_L , de aanwezige rechtsdraaiende molekulen door het rechts-gepolariseerde circulaire licht sneller of langzamer ontleed worden, dan door het links-gepolariseerde licht; evenzoo zullen de linksdraaiende molekulen bij de tweede proef door het links-gepolariseerde circulaire licht sneller of langzamer ontleed worden, dan door het rechts-gepolariseerde licht. De rechtsdraaiende molekulen zullen natuurlijk door het rechts-gepolariseerde circulaire licht even snel ontleed worden, als de linksdraaiende door het links-gepolariseerde licht; en vice-versa.

Als men dus het optisch-inactieve mengsel met circulair gepolariseerd licht van één bepaalden draaiingszin belicht, zal de oplossing allengs optisch-actief moeten worden door eene met den tijd aangroeiende overmaat van één der beide antipoden. Deze activiteit zal met den duur der belichting weliswaar geleidelijk toenemen, doch enkel tot een bepaald maximum en vervolgens weer moeten dalen: immers als men zéér lang belicht, dan zullen tenslotte alle molekulen ontleed zijn en er dus in het geheel geene actieve molekulen meer overblijven; de oplossing zal dan, evenals bij den aanvang der proefneming, weer optisch-inactief zijn. Men moet dus, om het effect te kunnen vaststellen, de proef bijtijds onderbreken. Herhaalt men thans de proef, daarbij de oplossing bestralend met circulair-gepolariseerd licht van den tegengestelden draaiingszin, — dan zal men, bij voortijdige onderbreking der reacties, hetzelfde draaiingsmaximum moeten waarnemen, doch thans met tegengesteld algebraïsch voortteeken.

De omstandigheden zijn volkomen vergelijkbaar met die, welke op grond van het verschil in de reactiesnelheden, vroeger bij de „partieel-dissymmetrische” reacties op den voorgrond gesteld werden: ook daar was het effect alleen dan waarneembaar, wanneer de reactie bij tijds onderbroken werd, — alvorens zij dus tot een einde gekomen was.

Het maximum der waargenomen rotatie en de tijd τ der bestraling, die noodig is om dit te bereiken, worden o.m. bepaald door de waarde van den maximum anisotropie-factor g , d.w.z., zoowel door $(k_L - k_D)$ als door $(k_L + k_D)$. De factor g ligt practisch tus-

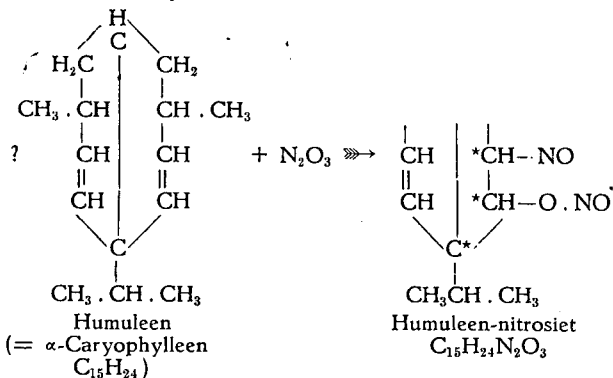
schen 0.01 en 0.06 en is wel nimmer groter dan 0.09.

Is α' de rotatie, die het oorspronkelijke optisch-inactieve mengsel na bestraling gedurende den tijd τ verkrijgt en α de rotatie van de zuivere antipode bij dezelfde concentratie, g de anisotropie-factor van den absorptieband en β de graad van ontleding (ontleed breukdeel) der oorspronkelijk aanwezige stof, dan is volgens W. Kuhn:

$$\alpha' = \alpha \cdot \frac{g}{2} (1 - \beta) \cdot \ln \frac{1}{(1 - \beta)}; \quad \beta = 1 - e^{-\frac{1}{2}(k_L + k_D) \cdot \tau}$$

De tijd τ_m , na welken het draaiingsmaximum wordt bereikt is: $\tau_m = \frac{2}{k_L + k_D}$ (abscis); de ordinaat is evenredig aan $\frac{g}{2}$ en dus tevens van $(k_L - k_D)$ afhankelijk.

§ 13. Ofschoon de eerste positieve resultaten van dezen aard, na eene lange reeks vruchtloze pogingen, in 1929 en 1930 door W. Kuhn en zijne medewerkers bereikt werden, — zoo is het ter demonstratie van het zooveen gezegde beter, om als eerste bijzonder duidelijk voorbeeld van zulk eene totaal-dissymmetrische synthese hier de eveneens in 1929 door S. Mitchell verrichte proefnemingen met de nitrosieten van de koolwaterstoffen *caryophylleen* en *humuleen* te behandelen. Deze beide sesquiterpenen: $C_{15}H_{24}$ bevatten in hun molekule twee dubbele koolstofbindingen, van welke er ééne een molekule N_2O_3 kan opnemen onder vorming van nieuwe „dissymmetrie-centra” in de gedaante van eenige zogenaaemde „assymmetrische” koolstof-atomen $*C$.



Wanneer derhalve van het optisch-inactieve *humuleen*²⁾ wordt uitgegaan, dan ontstaat door de additie van het N_2O_3 een optisch-inactief mengsel van gelijke aantallen *d*- en *l*-draaiende molekulen. Deze stoffen hebben in benzol als oplosmiddel eene blauwe kleur en worden door rood en geel, dus zichtbaar licht, ontleed onder stikstofontwikkeling. De absorptieband in dit fotochemisch-werkzame gebied is tevens sterk „anisotroop” en vertoont een aanzienlijk Cotton-effect. (Fig. 6). Hier zijn dus inderdaad de beide noodzakelijke voorwaarden van een practisch-samen-vallen van het fotochemisch-werkzame met het dissymmetrische, anisotrope centrum in het molekuul vervuld. Bovendien bleek de reactie-snelheid vrij gering te zijn: pas na 3 dagen bijv. bleek eene verdunde oplossing totaal te zijn ontleed.

Het nitrosiet werd (in *aethylbutyraat*) opgelost en

²⁾ Beter dan van het *caryophylleen*, dat optisch-actief is en complicaties kan leveren door eene partieel-dissymmetrische (= gerichte) additie van het N_2O_3 .

de oplossing in de beide helften A en B van een dubbelen trog gebracht. Thans werd de eene oplossing A met *links*-, de andere B met *rechts*-circular-

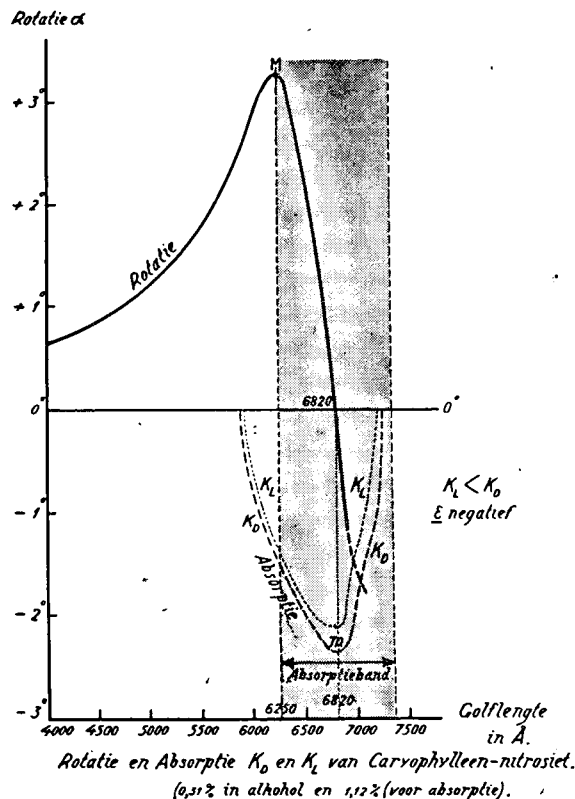


Fig. 6. Circular dichroïsme en absorptie bij caryophylleen-nitrosiet. (De verschillende absorptie-coëfficiënten voor D- en L-circulargepolariseerd licht werden experimenteel bepaald en zijn in de figuur weergegeven.)

gepolariseerd licht van $\lambda = 5461$ en van dezelfde intensiteit I_0 bestraald, de trog telkens na verloop van bepaalde tijden in een polarimeter overgebracht en vervolgens de rotaties in A en B bepaald. De verkregen uitkomsten zijn in de volgende figuur grafisch voorgesteld:

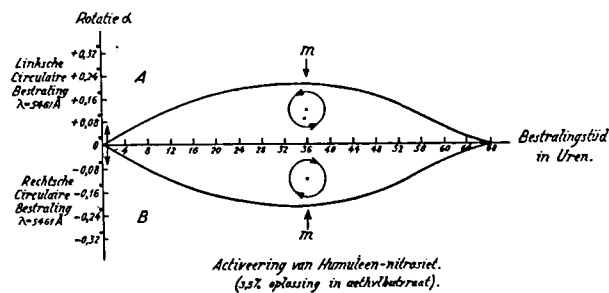
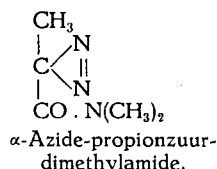
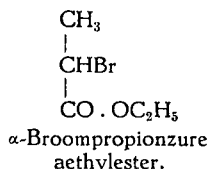


Fig. 7. Activering van een racemisch mengsel van humuleen-nitrosiet, door belichting met d- en l-circulargepolariseerd licht.

Duidelijk blijkt, dat in beide gevallen na 36 uren bestraling een draaiingsmaximum bereikt wordt: onder den invloed van het *linksche* licht treedt eene *rechts*draaiing, onder dien van het *rechtsche* licht eene even groote *links*draaiing der oorspronkelijk optisch-inactieve oplossing in, welke activiteit vervolgens weer afneemt, om na 68 uren = 0 te worden. Deze activering eener optisch-inactieve oplossing is hier geschied onder invloed van *zichtbaar* licht. Kuhn en zijne medewerkers verkregen als eersten zulk een positief effect met behulp van *ultraviolet* licht en wel bij α -broompropionzure aethylester (opgelost in *alkohol*) en α -azido-propionzuurdimethyl-

amide (opgelost in hexaan); de bestraling geschiedde met ultraviolet rechts- en links-circulair-gepolariseerd licht van 2800—3000 Å. Dat ook in deze gevallen



aan de drie genoemde voorwaarden voldaan is, moge, — voorzover het de coïncidentie van de absorptie der fotochemisch-gevoelige en der dissymmetrie-centra betreft, — door de volgende grafieken verduidelijkt worden:

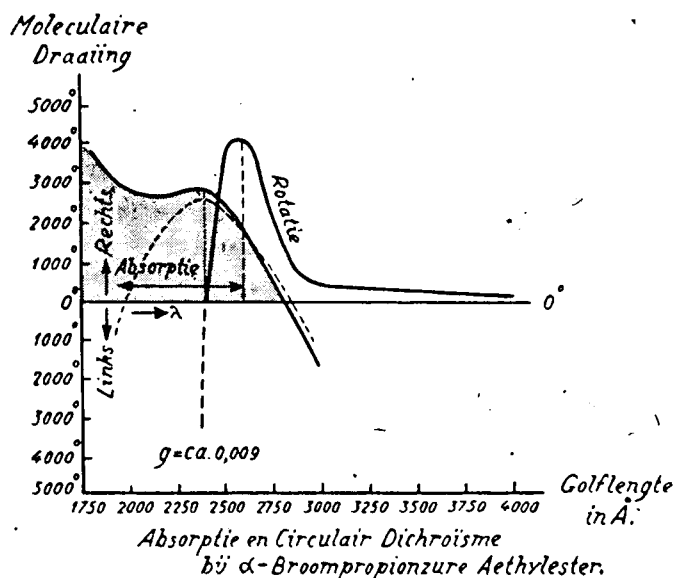


Fig. 8.

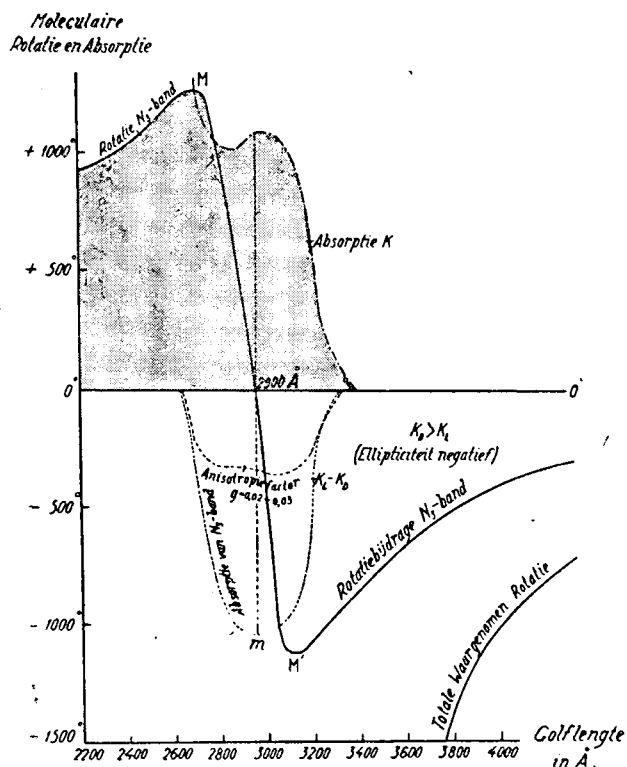


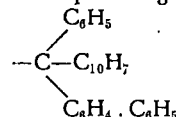
Fig. 9. Absorptie en circulair dichroïsme bij α-azido-propionzuurdimethylamide.

De waargenomen rotaties waren hier, — na 50 % ontleding der stof in het eerste, van 37 % der stof in het tweede geval, — slechts gering, doch in teeken tegengesteld, al naar gelang van d- of l-circulair-gepolariseerd licht gebruik werd gemaakt: in het eerste geval werden draaiingen van + 0°.05 en — 0°.05 resp., in het tweede van — 1°.04, resp. + 0°.78 waargenomen.

§ 14. Door deze proefnemingen is de mogelijkheid, om onder den invloed van een dissymmetrisch fysisch krachtveld, het ontstaan van eene overmaat van ééne der beide antipoden te bewerken, thans ontwijfelbaar bewezen. Van belang zijn in dit verband echter ook nog eenige proefnemingen van zeer recen-ten datum, die weliswaar nog niet zóó zeker als de behandelde zijn en dus nog verdere bevestiging be-hoeven, maar die, — als zij juist blijken te zijn, — van zeer groote beteekenis geacht moeten worden.

Karagunis en Drikos lieten op de roode oplossingen

van het vrije triarylmethyl:



— welke oplossingen een absorptieband in het blauw en in het geel vertoonen, — bij lage temperatuur chloor inwerken, hetwelk zich, onder den invloed van geel of violet licht, daaraan addeert tot het correspon-deerende triarylmethaanchloride. De reactie, die vrij langzaam geschiedt, leidt dus tot het ontstaan van een asymmetrisch koolstofatoom. Zij voerden nu de additie de ééne maal uit onder belichting met rechts-, de andere maal met links-circulair-gepolariseerd geel of violet licht en namen waar, dat na 1 uur eene optische activeering der oplossingen intrad tot een maximum van + 0.08° en van — 0.08°, — al naar gelang men met het rechtsche, dan wel met het linksche licht bestraalde. De onderzoekers meenen be-zezen te hebben, dat dit effect niet op rekening van eene ingetreden fotolyse van het gevormde additie-product gesteld kan worden.

Merkwaardiger nog zijn proefnemingen, die in 1934 verricht zijn door Schwab, Rost en Rudolf. Zij hebben betrekking op de katalytische waterstofonttrekking en oxydatie van den racemischen secundairen butyl-alcohol: $\text{C}_2\text{H}_5\text{—CH}(\text{OH})\text{—CH}_3$ in dampvorm waarbij aethylmethylketon ontstaat (+ H_2 , resp. H_2O) onder den invloed van nikkel, koper, platina, enz., als katalysatoren (500°—550° C). De ge-reduceerde metalen werden daarbij als uiterst dunne

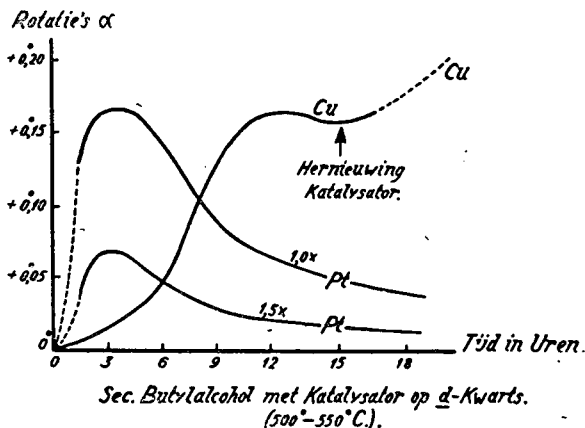


Fig. 10.

(mono-atomaire) lagen op korrels van fijngestooten kwarts neergeslagen. De niet ontlede alcohol bleek nu een optische draaiing van in maximo $+0.15^\circ$ of -0.15° te vertoonen, al naar mate het kwartspoeder uit *rechts-* of *linksdraaiende* kwartskristallen was bereid.

Bij grotere laagdikte van den katalysator dan van mono-atomaire lagen, wordt de selectieve werking *zwakker*. Het maximum der draaiing werd in 2—3 (Pt), tot in 8—9 uren (Ni, Cu) bereikt. Hernieuwing van den katalysator versterkte de bereikte draaiing (fig. 10).

Het maximum van de rotatie α wordt verklaard, door eene gradueel sterker wordende racemisatie van het substraat.

Op *rechtsch* kwarts werden het *snelst* ontleed (tot 10 % sneller):

	Cu	Ni	Pt
bij dehydrering . . .	1	1	—
bij oxydatie	d	l	l

Men zou dan moeten onderstellen, dat de *rechts-* of *linksgewonden*, *spiraalsgewijze* rangschikking der atomen in het kwarts, de dissymmetrie harer kracht-velden nog voelbaar kan maken tot in de katalytisch-werkzame krachtvelden rondom de metaal-atomen in de zeer dunne grenslaag.

Aangezien aan de katalytische deshydrering van den alcohol zeker een *absorptie* van zijne molekulen op den katalysator vooraf moet gaan, bewijzen deze proefnemingen, dat uit het aequimoleculaire *d- + l-* mengsel van den alcohol damp door het *rechtsdraaiende* kwarts méér *linksche*, daarentegen door het *linksdraaiende* kwarts méér *rechtsche* molekulen zijn geadsorbeerd. Dit is in overeenstemming met in den laatsten tijd vastgestelde ervaringen van Tsuchida, Kobayashi en Nakamura omtrent zulke verschillen in absorptiesnelheid bij de antipoden van racemische oplossingen van complexe kobaltzouten door gepoederd *d-*, of *l-*kwarts en met soortgelijke, reeds vroeger vermelde feiten, die door Porter en Hirst werden waargenomen, wanneer optisch-actieve kleurstoffen van tegengestelden draaiingszin in aanraking gebracht worden met optisch-actieve vezelstoffen. Het absorptie-evenwicht in zulke gevallen is principieel geheel vergelijkbaar met bijv. de omkeerbare chemische binding van een zuur Z_p aan een optisch-actief substraat en het verschil tusschen beide gevallen meer van quantitatieven, dan van kwalitatieven aard, aangezien hierbij, volgens Langmuir's zienswijze, alleen de *intensiteit* der bindingskrachten verschilt.

Ongetwijfeld is dan ook een deel van het verschil in reactiesnelheid, zooals die bij de partieel-dissymmetrische syntheses in het voorgaande in het licht gesteld werd, op rekening te stellen van de *verschillen in primaire absorptie-snelheid* van de beide antipoden aan het eveneens optisch-actieve substraat.

In elk geval schijnt eene uitbreiding dezer proefnemingen op meerdere gevallen van dien aard zeer noodzakelijk. Hun belang voor processen, die in de vrije natuur zouden kunnen optreden, is zonder meer duidelijk.

§ 15. Door deze onderzoekingen der laatste jaren zijn de door Pasteur destijds geopperde problemen *principieel opgelost*: voor de zooveelste maal is wederom gebleken, dat de *gewone fysische en chemische verschijnselen voldoende zijn, om het chemische geschieden, óók in de levende cellen, te kunnen verklaren*. De schijnbare éénzijdigheid dier synthese vindt hare ongedwongen verklaring in de thans bewezen verschillen in *reactiesnelheid* (inclusief: in absorptiesnelheid), onder den invloed van dissymmetrische physico-chemische krachtvelden.

De vraag, of de dissymmetrie dezer laatste in den loop der honderden millioenen jaren van de geologische en biologische veranderingen op aarde steeds in voldoende mate aanwezig geweest is, werd door verschillende onderzoekers onder oogen gezien en steeds in *bevestigenden* zin beantwoord. Dat in het aan vaste stoffen en, aan het oceaanooppervlak gereflecteerde zonlicht, onder den invloed van het magnetische veld der aarde, een zekere *overmaat* van elliptisch-gepolariseerd licht van bepaalden rotatiezin op elk oogenblik wel ten allen tijde voorhanden is en geweest is, schijnt nauwelijks aan twijfel onderhevig te zijn. De overweging, dat die overmaat in de vele honderd millioenen jaren der organische evolutie nù eens op licht van den eenen, dan weer op licht van tegengestelden draaiingszin betrekking gehad kan hebben, — is in dit verband van *geene* betekenis: alles komt er slechts op aan, welke draaiingszin toevalligerwijze in overmaat aanwezig was op het *kritieke* tijdstip van diè reactie, waarin de *eerste*, totaal-dissymmetrische synthese haar beslag kreeg. Dat dramatische moment was „the beginning of it all” en beteekende de verwezenlijking van ééne der twee mogelijke spiegelsymmetrische werelden voor alle verdere toekomst.

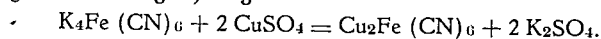
Groningen, April 1936.

DE BEREIDING VAN ZUIVER GEELBLOED- LOOZOUT VOOR TITERSTELLING BIJ DE BLAUWBEPALING IN GEBRUIKTE GAS- REINIGINGSMASSA VOLGENS KNUBLAUCH

door

J. G. DE VOOGD en A. VAN DER LINDEN.

In den handel wordt, ter bepaling van het gehalte aan Berlijnsch blauw in gebruikte gasreinigingsmassa, algemeen de methode van Knublauch gevolgd. Deze berust op de omzetting van Berlijnsch blauw met kaliloog in geel bloedloozout en titratie van dit laatste met kopersulfaat (ook wel zinksulfaat) volgens de vergelijking:



Indien deze reactie inderdaad uitsluitend volgens dit schema verliep, zou men voor de bepaling van den titer van het kopersulfaat op iedere willekeurige manier het Cu^{++} -gehalte van de oplossing kunnen bepalen. Dit is echter niet het geval; er hebben naast deze hoofdreactie andere omzettingen plaats en het is daarom noodzakelijk om de bepaling van den titer geheel analoog aan de eigenlijke titratie uit te voeren,

d.w.z. den titer van het kopersulfaat te stellen door titratie van een oplossing van geel bloedloogzout van bekende sterkte. Men moet dus uitgaan van zuiver geel bloedloogzout.

Lunge-Berl, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 3. Band, 7. Auflage, blz. 145, zegt hierover:

„Die Ferrocyanaliumlösung bereitet man aus reinstem Präparat, das man leicht erhält durch rasche Krystallisation aus heiss konzentrierter und filtrierter Blutlaugensalzlösung, Absaugen des Krystallmehles mittels der Wasserstrahlpumpe und Trocknen im Exsikkator.“

Waterman en Perquin, Analyse betrekking hebbende op het gasbedrijf en hiermede verwante industrieën, 2e druk, blz. 140, geven een overeenkomstig voorschrift.

Een vaag punt in deze voorschriften is, dat niet wordt medegedeeld, welk droogmiddel in den exsiccator gebruikt wordt. Dit lijkt reeds aanstonds van belang, omdat geel bloedloogzout met 3 moleculen kristalwater krystalliseert en in beide genoemde voorschriften bij de berekening wordt aangenomen, dat het gebruikte zout inderdaad deze drie moleculen kristalwater bevat. Het bleek ons, dat een fabriek hier te lande, die groote hoeveelheden gasmassa verwerkt, het voorschrift nader gepreciseerd had door voor te schrijven, dat het zout gedurende 3 of 4 etmalen boven geconcentreerd zwavelzuur gedroogd moest worden.

Het leek zeer waarschijnlijk, dat bij een dergelijke krachtige droging het geelbloedloogzout zijn kristalwater, dat 12.8 % van het gewicht bedraagt, zou verliezen. Inderdaad bleek ons, dat bij geelbloedloogzout pro analysi uit den handel, bij droging boven zwavelzuur, de kristallen geheel verweeren en in 2 etmalen 12.4 %, in 5 etmalen 12.6 % van hun gewicht verliezen.

Ook boven chloorcalcium vonden wij, hoewel het verloop minder snel was, na 5 dagen een afneming van 12 %.

Leidden wij lucht, door sterk zwavelzuur gedroogd, bij 100° C over het aldus gedroogde zout, dan konden wij hoegenaamd geen gewichtsverlies meer constateren, terwijl het handelszout dan reeds na een kwartier met ongeveer 12.5 % in gewicht was afgenomen.

Uit dit alles volgt dus ondubbelzinnig, dat geelbloedloogzout bij drogen in een exsiccator al zijn kristalwater verliest, zoowel boven chloorcalcium als boven sterk zwavelzuur.

Men zou natuurlijk deze droging van het zout, dat men voor de bepaling van den titer wil gebruiken, wel toe kunnen passen, mits men aan zijn berekening slechts het watervrije $K_4Fe(CN)_6$ ten grondslag legde. Het werken met het watervrije zout is echter lastig. Daarom rijst de vraag, of men niet eenvoudig uit kan gaan van het in den handel voorkomende geelbloedloogzout pro analysi. Inderdaad is ons gebleken, dat, wanneer men gelijke hoeveelheden van het handelszout en van het zorgvuldig omgekristalliseerde zout beide na volledige droging boven zwavelzuur, met kopersulfaatoplossing titreert, hiervan volkomen gelijke hoeveelheden gebruikt worden. De omkristallisatie heeft dus, wanneer men uitgaat

van geelbloedloogzout pro analysi, geen zin en brengt de groote moeilijkheid mee om het omgekristalliseerde zout zoo te drogen, dat het wel zijn aanhangend water, maar niet zijn kristalwater verliest.

Uit het feit, dat — zooals wij hierboven reeds vermeldden — langdurige droging van het handelszout boven zwavelzuur tot een gewichtsverlies van 12.6 % leidt, terwijl bij verlies van 3 mol. kristalwater dit verlies 12.8 % moest zijn, volgt, dat het handelszout zeer ten naastebij 3 mol. kristalwater bevat.

De eenvoudigste methode is dus om voor de bepaling van den titer van het kopersulfaat uit te gaan van geelbloedloogzout pro analysi uit den handel en bij de berekening aan te nemen, dat dit 3 mol. kristalwater bevat. Desgewenscht kan men dit controleren door een bepaling van het gewichtsverlies bij langdurige droging boven geconcentreerd zwavelzuur of bij veel kortere droging in een drogen luchtstroom bij 100° C.

's-Gravenhage, Laboratorium der Gasstichting.

BOEKAANKONDIGINGEN.

547(021)

Traité de chimie organique, publié sous la direction de V. Grignard. Paris, Masson & Cie, 1935. Deel I, XIX + 1149 pp., 16 × 25 cm; ingen. fr. 200.—, geb. fr. 220.—.

In een voorwoord heeft Prof. Grignard het doel van dit zeer omvangrijke werk — de verschijning van niet minder dan vijftien deelen is aangekondigd — als volgt aangegeven: „Le Traité..... a tenu à se garder, avant tout, d'être une encyclopédie et une compilation. Il vise à mettre à la disposition des Chercheurs, dans le domaine qui lui est propre, tout ce qu'il est utile pour orienter leur esprit, à la lumière des théories modernes, vers tous les problèmes qui se sont déjà posés et sont plus ou moins complètement résolus, vers ceux, toujours fort nombreux, devant lesquels le savant tâtonne encore et qui ne peuvent être abordés avec quelque chance de succès qu'en s'appuyant sur une solide connaissance des faits déjà acquis. C'est pourquoi ce Traité est conçu dans un esprit à la fois didactique et critique.....“.

Uit dit citaat blijkt reeds, dat wij hier geenszins met een Fransche Beilstein te doen hebben, doch met een werk, hetwelk een geheel eigen plaats opeischt en — oordeelende naar den inhoud van dit eerste deel — inderdaad in elke chemische bibliotheek van eenigen omvang aanwezig verdient te zijn. Van groote betekenis hierbij is, dat de prijs van het werk, omvang en wijze van uitvoering in aanmerking genomen, zeer laag te noemen is.

Het valt zeer te betreuren, dat met betrekking tot de nomenclatuur in dit werk een uitzonderlijk standpunt wordt ingenomen. Prof. Grignard heeft steeds op verscheidene punten bezwaren ontwikkeld tegen de nieuwe regeling der organisch-chemische nomenclatuur, zooals deze in het „Rapport définitif“ der „Commission de réforme de la nomenclature de chimie organique“ is neergelegd. Hij heeft zijn inzichten, die sterk afwijken van de b.v. in Beilstein of in Chemical Abstracts gevolgde praktijk, nu in dit werk doorgevoerd en bovendien voor gevallen, waarin de regels van het genoemde rapport niet voorzagen, soms een nomenclatuur geschapen, welke al heel weinig rekening houdt met de usances, b.v. van de redacties van Beilstein of Chemical Abstracts, en derhalve geen schijn van kans op een algemeene aanvaarding heeft. Op pp. 1073—1108 geeft Prof. Grignard een uiteenzetting van de aan het werk ten grondslag liggende nomenclatuur-

principes, welke merkwaardigerwijze zeer polemissch is getint.

Hieronder volgt een opgave van de overige onderdeelen van dit eerste deel met hun bewerkers: Analyse organique (Pariselle; pp. 1—80); Cristaux liquides (Mauguin; pp. 81—119); Distillation (Lecat; pp. 121—267); Colloïdes organiques (Bary; pp. 269—362); Composés définis et corps purs (Timmermans; pp. 363—385); construction de l'édifice moléculaire (Dupont; pp. 387—400); Etablissement des formules (Locquin; pp. 401—832); Représentation des édifices chimiques; isomérisie optique (Delépine; pp. 833—1008); Stéréochimie des corps éthyliques (Dufraisse; pp. 1009—1071). Alle onderdeelen zijn op overvloedige wijze van literatuurbespreking voorzien, waarbij soms — ik wijs b.v. op het werk van Locquin — de Fransche literatuur wel wat te veel naar voren komt. Zeer veel wetenswaardigs is echter door Locquin bijeengebracht en op kritische wijze geordend en beschreven. Speciale vermelding verdient stellig het door Delépine geschreven onderdeel.

Ref. beveelt kennismaking met dit werk ten zeerste aan.

P. E. Verkade.

* * *

661(08)

Dr. W. Siegel, Die Verfahren der anorganisch-chemischen Industrie. Jahresberichte über die Patente und die technische Literatur der Industrieländer, Band I, Berichtsjahr 1934. Urban und Schwarzenberg, Berlin-Wien, 1935, 501 bldz., 178 octrooi-teekeningen en andere afb., 19 × 27 cm, RM. 30.—, geb. RM. 34.—.

Nu de tweede druk van Ullmann's „Enzyklopädie der technischen Chemie" alweer enkele jaren compleet is, is er een ernstige behoefte ontstaan aan een aanvullende samenvatting van de nieuwere literatuur in den overzichtelijken en gemakkelijk leesbaren vorm, die den lezers van de Ullmann zoo welbekend is. De bovengenoemde uitgave, die in de bibliotheek van de Staatsmijnen in Limburg reeds den naam „Ullmann 11" kreeg, voorziet in deze behoefte voor het gebied der anorganisch-chemische industrie op voortreffelijke wijze.

Het is de bedoeling ieder jaar een dergelijke samenvatting het licht te doen zien. Het nu verschenen eerste deel der reeks brengt voornamelijk goed gekozen uittreksels uit de in 1934 verschenen octrooischriften der belangrijke industrielanden; ook verschillende van de voornaamste tijdschriftartikelen worden kort aangeduid. Steekproeven toonden aan, dat de behandeling van de omvangrijke stof zeer verdienstelijk mag worden genoemd.

Naast de op dit gebied regelmatig verschijnende samenvattingen, o.a. de „Jahresberichte der chemischen Technologie" van Rassow—Loeschke en de „Fortschritte in der anorganisch-chemischen Industrie" van Bräuer—d'Ans is er voor deze uitgave zeker plaats. In het bijzonder aan alle gebruikers van de Ullmann kan het raadplegen, eventueel de aanschaffing van het boek warm worden aanbevolen.

G. Berkhoff.

* * *

545.83 : 543.8

Fritz Pregl, Die quantitative organische Mikroanalyse, 4e neu bearbeitete Auflage von Dr. H. Roth. Verlag von J. Springer, Berlin, 1935, 328 pp., 72 afb., 16 × 24 cm, RM. 24.—, geb. RM. 26.—.

Dit bekende en belangrijke boek op het gebied der mikroanalyse heeft met dezen nieuwen druk nog een groot deel aan belangrijkheid gewonnen, door het daarin opnemen van verschillende in de laatste jaren uitgewerkte nieuwe mikrobepalingen. Als voorbeeld zijn o.a. te noemen: de alkalische chloor- en broom-bepaling, de maat-analytische zwavelbepaling in tegenwoordigheid van stikstof en halogeen, de bepaling van „actieve waterstof", een

vereenvoudigde bepaling van acetyl-(benzoyl-)groepen, de bepaling van aan zuurstof en koolstof gebonden isopropylideengroepen, het bepalen van het aanwezige aantal dubbele bindingen door katalytische mikrohydroëering, de mikromoleculair-refractie, enz.

Het geschiedkundige deel werd sterk bekort en verschillende minder belangrijke gedeelten zijn weggelaten. M.i. had er nog wel wat meer verwijderd kunnen worden, zonder onvolledig te worden.

*In dezen druk is wat meer plaats gegeven voor het behandelen van door anderen uitgewerkte mikrobepalingen. Volledig is dit echter niet. De in vele laboratoria toegepaste mikro-stikstof-bepaling van Dumas volgens Dubsky wordt er b.v. niet in genoemd. Overigens werden vele bepalingen van Pregl door Kuhn en Roth verbeterd, zooals o.m. het bepalen van het aantal acetyl-(benzoyl-)groepen.

De indeeling der stof is overzichtelijker geworden, terwijl aan het eind ook nog een lijstje van de belangrijkste op dit gebied verschenen werken werd bijgevoegd.

Over het geheel genomen heeft dit boek door zijn sterke uitbreiding veel aan waarde gewonnen en is door zijn minitieuze behandeling der onderwerpen vooral aan te bevelen voor die chemici en medici, die zich in de steeds meer in zwang komende mikrobepalingen willen inwerken. Voor hen, die steeds met mikrobepalingen te maken hebben, is dit boek een kostbaar bezit. Ten aanzien van het gebodene is de prijs niet hoog te noemen.

W. Moen.

PERSONALIA, ENZ.

Dr. G. H. Coops †. Op 25 Augustus is te 's-Gravenhage overleden Dr. Gerrit Hendrik Coops, oud-inspecteur van het gymnasium en middelbaar onderwijs, ridder in de orde van den Nederlandschen Leeuw. Hij was geboren 6 Februari 1870, bekleedde betrekkingen bij het lager, middelbaar en landbouw-onderwijs (hij was o.a. leeraar aan de Koloniale Landbouwschool te Deventer en de Landbouwschool te Wageningen) en kende door zijn veelzijdigheid het onderwijs in al zijn schakeeringen.

Met ingang van 1 November 1912 werd hij benoemd tot inspecteur van het middelbaar onderwijs, welke functie in Maart 1934 werd omgezet in die van inspecteur van het gymnasium en middelbaar onderwijs. Een jaar later werd hij gepensioneerd. Bij het afscheid werd hem door vrienden en vereerders zijn door H. Gerretsen geschilderd portret aangeboden.

* * *

Bij Kon. besluit van 15 Augustus is benoemd tot gewoon hoogleeraar in de faculteit der wis- en natuurkunde aan de Rijks-universiteit te Leiden, om onderwijs te geven in de artseneijberekunde met inbegrip van de pharmaceutische chemie, alsmede in de vergiftleer, Dr. J. J. Lijst Zwikker, gemeente-apotheker te Rotterdam.

* * *

Bij Kon. besluit is benoemd tot ridder in de orde van den Nederlandschen Leeuw Prof. Dr. A. Smits te Amsterdam.

Tot ridder in de orde van Oranje-Nassau is benoemd de heer J. A. J. F. Paro, secretaris en directeur-scheikundige van het botercontrôlestation „Eindhoven" te Eindhoven.

* * *

Dr. J. A. Klaassen, apotheker, is, met ingang van 1 Sept. 1936, benoemd tot mededirecteur der afdeling Rotterdam van de N.V. Kon. Pharm. Fabrieken v/h Brocades—Stheeman & Pharmacia, gevestigd te Meppel.

* * *

Aan het voorbericht van deel IA van het Chemisch Jaarboekje, „Personalialia", bewerkt door Dr. G. J. van Meurs, ontleenen wij, dat de Nederl. Chem. Vereeniging, die thans $\frac{1}{3}$ van een eeuw bestaat, 16 eere-leden, 59 donateurs en 1799 gewone, buitengewone en geassocieerde leden telt.

* * *

Op 21 Augustus is opgericht een afdeling voor petroleumtechniek van het Kon. Instituut van Ingenieurs.

* * *

Aan de Tweede Kamer der Staten-Generaal is toegezonden het verslag van de werkzaamheden en bevindingen der Nederlandsche Centrale Organisatie voor toegepast-wetenschappelijk onderzoek in 1935.

* * *

Decimale classificatie. Het Science Museum, South Kensington, London S. W. 7, heeft den derden druk doen verschijnen van „Classification for works on pure and applied science in the Science Museum Library”. Deze editie is gebaseerd op de universele decimale classificatie van het Institut International de Documentation. Zij is verkrijgbaar bij genoemd museum en bij H. M. Stationery Office.

* * *

Tweede Wereld-Petroleum-Congres. Van 14 tot 19 Juni 1937 zal te Parijs het Tweede Wereld-Petroleum-Congres worden gehouden. De organisatie van hetgeen Nederland aan dit Congres bijdraagt, is in handen gelegd van het Koninklijk Instituut van Ingenieurs.

Het werk van dit Congres is verdeeld in de volgende secties: 1. Geologie en boringen. 2. Physica, chemie en raffinage. 3. Materieel en constructie. 4. Techniek der gebruiksmogelijkheden van petroleumproducten. 5. Economie en statistiek.

Voor het Congres worden bijdragen ingewacht, die voldoen aan de volgende eischen: De bijdragen moeten oorspronkelijk zijn en mogen slechts feiten of beschouwingen bevatten, die ten tijde van het vorige Petroleum-Congres (Londen 1933) nog niet bekend waren. Het is in verband met den sluitingsdatum voor het inzenden van publicaties, vermoedelijk 1 December a.s., gewenscht, dat degenen, die mededeelingen zouden willen inzenden, zich reeds thans tot het Instituut wenden onder mededeeling van titel en korten inhoud hunner voorgenomen inzending. (Algemeen Secretaris van het Koninklijk Instituut van Ingenieurs, Prinsessegracht 23, 's-Gravenhage). Er zal dan kunnen worden uitgemaakt, of het betrokken onderwerp binnen het kader van het Congres valt, terwijl tevens de rapporteur, tot wiens sectie het onderwerp behoort, voorlichting zal kunnen geven omtrent de verschillende eischen, die aan den vorm van het artikel worden gesteld.

* * *

Internationaal Instituut voor Documentatie. Het Bureau van het Internationale Instituut voor Documentatie (Willem Witsenplein 6, 's-Gravenhage) vestigt de aandacht op de gelegenheid om „membre associé” te worden van voornoemd Instituut. (Nadere inlichtingen worden op aanvraag verstrekt).

Het Instituut is een internationale vereeniging ter bevordering van de studie en het in praktijk brengen der documentatie in den meest uitgebreiden zin van het woord; d. w. z. het verzamelen ordenen en distribueeren van documenten, dus in het algemeen, het toegankelijk maken daarvan. Men verstaat onder „document” elk wetenschappelijk of administratief gegeven in materiele vorm, hetwelk kan dienen als bron van kennis — dus niet alleen boeken en andere gedrukte stukken, doch ook afbeeldingen, monsters, films, modellen, verzamelingen van voorwerpen, enz.

Het I. I. D. (vroeger Internationaal Instituut voor Bibliografie) is een zuiver wetenschappelijke vereeniging, welke tot doel heeft de studie en de ontwikkeling van de documentatie, alsmede de internationale organisatie op dit terrein, te bevorderen. Het tracht dit doel te bereiken door: 1. het vervolmaken en uniformiseeren van bibliografische en documentaire methoden; 2. het bevorderen van samenwerking voor het totstandbrengen en instandhouden van verzamelingen en werken op dit gebied; 3. het scheppen tot dit doel van een internationaal centrum van coördinatie; 4. het streven om den intellectueelen het gebruik van verzamelingen mogelijk te maken, in het bijzonder door het leveren van copieën en uittreksels; 5. het ontwikkelen in elk land van bibliografische en documentaire diensten. Het Instituut streeft zijn doel na op de basis van een gemeenschappelijk plan, van gestandaardiseerde methoden en door overeenkomsten, welke ten doel hebben een universeel netwerk van documentatie, publicatie en informatie te scheppen.

Het I. I. D. is georganiseerd als een internationale federatie. Het is opgebouwd uit soortgelijke nationale vereenigingen in de volgende landen: België, Denemarken, Duitsland, Engeland, Frankrijk, Nederland, Polen, Roemenië, Rusland, Tsjecho-Slowakije en Zwitserland.

De meeste nationale vereenigingen zijn eveneens federatief georganiseerd. Bovendien behooren tot het Instituut de internationale vereenigingen, welke een speciaal vakgebied bestrijken. De Statuten van het I. I. D. duiden de nationale en internationale vereenigingen aan als „membres effectifs”. Naast deze „membres effectifs” kent het Instituut „membres associés”. Deze „membres

associés” kunnen natuurlijke of rechtspersonen zijn. In het hoofdbestuur hebben zitting: Mr. J. Alingh Prins (Nederland), voorzitter; H. La Fontaine (België), P. Otlet (België), Ir. F. Donker Duyvis (Nederland), secretarissen-generaal; Dr. Ing. O. Frank (Duitsland), penningmeester; Dr. S. C. Bradford (Engeland), J. Gérard (Frankrijk), C. Walther (Duitsland), leden van het „Comité Exécutif”.

TER BESPREKING ONTVANGEN BOEKEN.

(aanvragen te richten tot de redactie).

- L. Meunier et C. Vaney, La tannerie, tome I. Paris, Gauthier—Villars, 1936, 804 pp., fr. 120.—.
- E. Spaeth, Chemische und mikroskopische Untersuchung des Harns, 6. Aufl., bearb. von H. Kaiser. J. A. Barth Verlag, Leipzig, 1936, 290 pp., RM. 17.60, geb. RM. 19.50.
- H. Biltz, Die neuere Harnsäurechemie. J. A. Barth Verlag, Leipzig, 1936, 164 pp., RM. 5.80.
- G. Dupont, Cours de chimie industrielle, tome III, Métallurgie. Paris, Gauthier—Villars, 1936, 357 pp., fr. 65.—.
- „Analar” Standards for laboratory chemicals. The British Drug Houses Ltd., Hopkin & Williams Ltd., London, 1934, 295 pp.
- R. Ardatti, Les théories quantiques. Hermann et Cie, Paris, 1936, 33 pp., fr. 8.—.
- O. J. Wouters, Der Becquereleffekt. Van Gorcum & Co., 1936, 47 pp.
- P. A. Rowaan, De plantaardige looimiddelen van Overzeesch Nederland en de beteekenis ervan voor de wereldmarkt. Ber. v. d. Afd. Handelsmuseum v. d. Kon. Ver. Koloniaal Instituut, No. 105. Amsterdam, 1936, 28 pp., f 0.50.

CORRESPONDENTIE, ENZ.

Men vraagt, of er boeken zijn verschenen op het gebied van demonstratieproeven voor anorganische chemie na die van Benedich (1916) en Newth (1922).

* * *

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

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

VRAAG EN AANBOD.

Ter overneming gevraagd:

- Goed bruikb. microscoop.
- Chem. Abstracts.
- Electrische broedstoof, 125 Volt.
- Bunge-balans met gewichten.
- Polarimeter.
- Refractometer van Pulfrich.
- Balansje tot 250 g, op 0.1 mg nauwkeurig en balans tot 5 kg, op 0.1 g nauwkeurig.
- Codex Alimentarius, afl. 5 en 6.
- W. A. Whitworth, Choice and chance.
- „Exercises in choice and chance.”
- I. Todhunter, A history of the mathematical theory of probability.
- J. Bertrand, Calcul des probabilités.

Ter overneming aangeboden:

- S. H. Bertram, De bereiding van eenige oliezuren.
- F. H. Amelink, Diss., Microchem. identificatie van alkaloïden.
- E. Kamke, Einführung i. d. Wahrscheinlichkeitstheorie, 1932.
- M. Dolch, Betriebsmittelkunde für Chemiker, 1929.
- E. Muller, Elektrochem. (potentiomet.) Massanalyse, 5e druk.
- W. Nernst, Theoretische Chemie, 18e druk.
- A. Eucken, Grundriss d. physik. Chemie, 4e druk, 1934.
- H. de Vries, Beknopt leerb. d. projectieve meetk., 1923.
- H. de Vries, Leerboek beschr. meetk. I, II, 1922.
- Barrau, Analytische Meetkunde I, 1918.
- Rutgers, Inleid. t. d. anal. meetkunde I, 1928, II, 1923.
- Shuh, Beknopte hogere algebra, 1926.