

CHEMISCH WEEKBLAD

ORGaan VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING EN VAN
DE VEREENIGING VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE INDUSTRIE

Hoofdredacteur: Dr. W. P. JORISSEN, Leiden, Hooge Rijndijk 15, telefoon 1449, postrekening 3569.
Redactiebureau: 's-Gravenhage, Willem Witsenplein 6, telefoon 774520.

Redactie-Commissie: Dr. A. Bloemen (secretaris), Dr. G. C. A. van Dorp, Dr. C. Groeneveld,
Dr. Ir. J. A. M. van Liemt en Dr. T. van der Linden.

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

INHOUD: Mededeelingen van het Secretariaat. — Excursie naar Denemarken en Noorwegen. — Aangeboden betrekkingen, werk, subsidies enz. — Symposium on proteins of the colloid chemistry Section, Amsterdam. I. — Dr. J. Postma. Het scheikunde-practicum op d: scholen voor middelbaar- en gymnasialonderwijs. — Dr. W. Meyer. Verslag der vergadering der Sectie voor analytische chemie en micro-chemie, waarin opgenomen: Prof. Dr. N. Schoorl, Quantitatieve natriumbepaling; Dr. F. Hoeke, Quantitatieve bepaling van maltose in tegenwoordigheid van andere suikers; Dr. F. Th. van Voorst, Biochemische analyse van suikermengsels, die lactose en maltose bevatten. — Ir. J. L. M. van der Horn van den Bos. Een noodbrandstof. — Boekaankondingen. — Chemische kringen. — Personalia, enz. — Ter besprekung ontvangen boeken. — Correspondentie, enz. — Vraag en aanbod. — Economische berichten.

**MEDEDEELINGEN VAN HET SECRETARIAAT DER
NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING**
(Willem Witsenplein 6, 's-Gravenhage, telefoon 774520,
postrekening 7680).

Nieuwe leden.

De in het Chemisch Weekblad van 24 December 1938 onder 82—86 genoemde candidaat-leden zijn thans aangenomen als gewone leden.

Veranderingen aan te brengen in de ledenlijst (incl. Supplement) 1937.

- Blz. 27: Bedding (Ir. W. C.), Deventer, Borgele 149.
- " 30: Boogaert (Jhr. Ir. H. D.), den Haag, van Alkemadealaan 350, ing. b. d. Octrooiraad.
- " 55: Kip (Ir. C. J.), P. Brandan, Sum. O. K. (N. O.-I.), Aloer Gantoeng 72, scheik. b. d. B. P. M.
- " 67: Nes (drs. K. van), Amsterdam-W., Theophile de Bockstraat 101².
- " 68: Nuyl (Ir. Th. W. te), den Haag, Wassenaarscheweg 20 (privé-adres: Schoutenstraat 61).
- " 87: Verhoef (Ir. M.), den Haag, Emmastraat 199.
- " 89: Vlugter (Dr. Ir. J. C.), Haarlem, Delftlaan 215, scheik. b. d. B. P. M.
- " 92: Westen (Dr. Ir. H. A. van), Hoogvliet (Rotterdam), Gaarde 19.
- " 94: Wilmink (drs. G. F.), Leiden, Witte Rozenstraat 16 A, ass. org. chem. lab.

* * *

De Secretaris is iederen Maandagmiddag van 1.30 tot 3 uur aan bovenstaand adres te spreken. Het Bureau is in den regel geopend iederen werkdag van 9—12 en van 2 tot 4.30, des Zaterdays van 9—12 uur.

Dr. T. VAN DER LINDEN,
den Haag, telefoon 721636 (na 6 u. n.m.).

Excursie naar Denemarken en Noorwegen.

(Voorlopige mededeeling).

Het ligt in het voornemen van het Koninklijk Instituut van Ingenieurs, bij voldoende deelneming van 10 tot 16 Juni 1939 een bootreis te organiseren naar de Scandinavische wateren en wel met het motorschip „Dempo“ van den Rotterdamschen Lloyd. Evenals vorig jaar bij de excursie naar Glasgow, stelt het Koninklijk Instituut de leden der Nederlandse Chemische Vereeniging met hunne dames en geïntroduceerden in de gelegenheid op denzelfden voet als de leden van het Instituut aan deze excursie deel te nemen.

Het voorlopig programma luidt als volgt:

Zaterdag 10 Juni, 16 uur: Vertrek uit Rotterdam.

Maandag 12 Juni, 8 uur: Aankomst te Copenhagen, Bezichtiging van belangrijke technische werken en van de stad en omgeving.

Dinsdag 13 Juni: Programma als voor 12 Juni. 14 uur: Vertrek naar Oslo.

Woensdag 14 Juni: Aankomst te Oslo ongeveer 8 uur. Bezichtiging van belangrijke technische werken en van de stad en omgeving. Vertrek omstreeks 19 uur.

Vrijdag 16 Juni: Aankomst te Rotterdam omstreeks 8 uur.

De prijzen wisselen af voor eenpersoonshutten van f 90.— tot f 140.—; voor tweepersoonshutten van f 60.— tot f 115.— per persoon en voor drie- en vierpersoonshutten van f 50.— tot f 60.— per persoon, welke verhoogd zullen worden met bedragen voor administratie, bediening, uitstappen, enz.

Begin April kan een uitvoerig en gedetailleerd programma worden tegemoet gezien.

Voorlopige opgaven van leden, die geen lid of geassocieerd lid van het Koninklijk Instituut van Ingenieurs zijn, worden gaarne bij het Secretariaat der Ned. Chem. Vereeniging, Willem Witsenplein 6, den Haag, verwacht.

Mogen vele leden onzer Vereeniging aan deze bijzondere excursie deelnemen!

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

Coöp. melkproductenfabriek vraagt een bekwaam scheikundige met bacteriologische kennis en ervaring voor research-werk. — Zie verder de adv. in No. 6.

* * *

Een chemische fabriek te Amsterdam zoekt chemicus, in staat de leiding der fabricage op zich te nemen en tevens in laboratorium onderzoeken te verrichten. Zie verder de adv. in No. 7.

* * *

Contrôle-instelling vraagt jongen scheikundige (Dr. of Ir.). — Zie verder de adv. in No. 7.

**) Men raadplege ook steeds de advertenties.

547.96(08)

SYMPORIUM ON PROTEINS OF THE COLLOID CHEMISTRY SECTION,
AMSTERDAM, NOV. 4 AND 5, 1938.

I.



Vereenigde Fotobureaux.

From left to right: Prof. H. R. Kruyt, Prof. G. v. Iterson, Prof. H. G. Bungenberg de Jong, Dr. J. H. de Boer, Dr. R. Houwink, Prof. G. C. Heringa, Prof. B. C. P. Jansen. Behind Prof. Kruyt: Drs. B. D. Hartong. To the right behind Mr. Hartong: Dr. T. v. d. Linden, secretary of the "Nederlandsche Chemische Vereeniging". To the left of Prof. Kruyt: Dr. H. L. Bungenberg de Jong. To the right behind Dr. Houwink: Ir. G. A. M. Heim. Behind Prof. Jansen: Dr. J. C. Derkken. To the left of Dr. Derkken: Dr. J. Overhoff. Behind Dr. Derkken: Dr. H. G. K. Westenbrink. Second to the right of Dr. Westenbrink: W. A. L. Dekker.

Introduction.

This symposium was organized under the auspices of the *Colloid Chemistry Section* of the "Nederlandsche Chemische Vereeniging" for the purpose of presenting the most important scientific and technical aspects connected with proteins. It was held in the Laboratory for Histology of Prof. G. C. Heringa in the Anthony van Leeuwenhoek House, Amsterdam.

The symposium was attended by one hundred and thirty visitors. It was opened by the president with the following address:

Opening address by Dr. J. H. de Boer.

Ladies and Gentlemen,

In organising symposia we consider as one of our most important objects the bringing together of investigators from the various branches and lines into which science is of necessity becoming more and more divided. In so doing we then hope that, by lectures and discussions, we shall get the subjects illuminated from various directions by workers who often bear very divergent professional labels. With colloid chemical subjects one either seeks a connection with physical lines of work or one directs one's attention to

the biological and medical side. The Colloid Chemistry Section has organised symposia in previous years on Cellulose and on Rubber. In both these cases the botanical side of the subject was of great importance. Now also in dealing with the subject of Proteins we ought in the first place again to direct our attention to the plant world; now, however, the animal body has also an important function to fulfill in the production of the substances, which we are to consider. The name proteins, derived from the Greek *πρωτεος*, expresses the fact that these substances fulfill a fundamental role in vital phenomena both in the plant and the animal kingdom. Although the plant alone can synthesise amino acids from inorganic combined nitrogen, the second phase of the construction of proteins, the union of amino acids into protein molecules, is carried out both by plants and by animals, while viewed from the technical standpoint the animal is certainly as important a source of proteins as the plant.

Where then could we better meet than in a histological laboratory and indeed in a building bearing the name of Anthony van Leeuwenhoek who dealt both with plants and animals in his researches? We are in fact much indebted to Prof. Heringa for the enthusiasm with which he offered

us the hospitality of his institute, while at the same time undertaking also to give a very important lecture within the province of this symposium.

Just a year ago we held a symposium on hydrophobic colloids. With the proteins we are especially in the domain of the hydrophilic colloids. The strong hydration and the swelling are discussed in fact in many lectures. Besides this, proteins also have a hydrophobic portion which is very noticeable in, for instance, their colloid-chemical behaviour and in their spreading. Both the hydrophobic and the hydrophilic part play an important role in the cohesion both between the molecules and the micelles of the proteins. We encounter this cohesion from time to time during the symposium both in the solubility or otherwise and in the flocculation, again in, for example, the properties of bakers' dough, butter or cheese and especially in the mechanical properties of the fibrous substances whether silk, wool, caseine wool, muscles, tendons or other tissues. We hope that, thanks to the system we have again followed of printing the addresses before the meeting, many will already have managed to discover agreements and differences in opinion so that as a result of this system the discussions will again be very fruitful.

An alteration in the program has been found necessary as Dr. Philippi is unable to give his address on account of illness. Fortunately Dr. J. van Ormond of Leiden was found prepared to undertake to give an address on the Spreading of Proteins. We are very grateful to Dr. van Ormond for the spontaneity with which he has helped us out of our difficulties.

Besides the purely scientific addresses, which deal, among many other things, with the extremely important questions of the specificity of the proteins, considerable space has been devoted to technical questions.

The plant is the source of proteins in to-day's lectures, the animal in those of to-morrow. The animal, however, is there to be considered as the manufacturer of semi-finished products from vegetable raw materials. Many of you will some time or other have seen the great genealogical tree of the products made from acetylene. You can also imagine a similar diagram for our own home industry with grass as the starting-point, from which all kinds of substances are prepared in the animal body after which man finally makes products such as butter, cheese, leather, wool, horn, plastics, gelatine, etc., etc., from the complicated protein substances furnished by the animal, partly by partial break-down via all kinds of intermediate products.

We hope that this symposium may also contribute to the promotion of research work on the technical side, which technical side is not orientated here in one particular direction but touches very different branches of industry.

It is with gratitude that I take this opportunity of mentioning the financial assistance which we have received for this symposium from the "Centrale Organisatie voor het Toegepast Natuurwetenschappelijk Onderzoek".

The Committee of the Section, deeming themselves not competent in this province, are delighted to have been able in organising this symposium to make use of the very valuable advice of expert workers in this and allied provinces. We take this opportunity of again offering them our grateful thanks.

The extensive technical and administrative preparatory work has again been carried out with great devotion by our secretary Dr. R. Houtink.

Ladies and Gentlemen, expressing the hope that a highly successful symposium and report will once more reward his hard work, I declare this symposium opened.

The chairman then called upon Dr. Overhoff for his lecture.

Organic Chemistry of Proteins

by

J. Overhoff (Amsterdam).

Organic chemistry, one of the aims of which is to elucidate the structure of substances occurring in nature, has never shown much interest in acquiring knowledge of proteins. Many reasons may be adduced for this, one of the most likely probably being that it is a difficult and apparently hopeless task, and in addition, the manipulation of proteins hardly appeals to the true organic chemist, who likes to work with pure, crystalline substances. Those with a more biochemical leaning had so much work to do in the way of isolating and identifying less complicated substances of greater physiological activity that they were not inclined to tackle the protein problem.

In the latter respect the situation has greatly changed of late years. The words spoken by Emil Fischer in 1906 in a lecture¹⁾ on his work: "Da die Proteinstoffe bei allen chemischen Prozessen im lebenden Organismus auf eine oder andere Weise beteiligt sind, so darf man vor der Aufklärung ihrer Struktur und Metamorphosen die wichtigsten Aufschlüsse für die biologische Chemie erwarten" will now be endorsed by more biochemists than would have been the case a few years ago. The greater physiological importance of many substances not belonging to the protein group — such as the vitamins and hormones of the vegetable and animal kingdom — had even pushed the importance of proteins into the background, though there was in some cases a structural relation between these substances and the constituents of the protein molecules (adrenaline, indolylacetic acid). They had even been recognized as part of a protein molecule (thyroxine), yet the rôle of the proteins seemed to be of secondary importance, whether as bearers of active (prosthetic) groups, or as depot for the supply of conversion products.

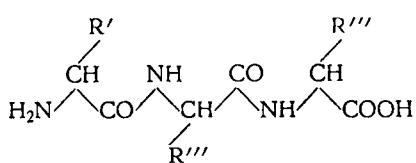
Now that a large number of enzymes, viruses and toxins have lately been obtained in the form of crystallized proteins, the question in how far their biological activity depends on the structure of the protein as such, or on the presence of an as yet unrecognized prosthetic group, has become of the utmost importance. To answer this question it is essential to know the structure of the proteins themselves. It is therefore to be hoped, and to be expected, that the study of the proteins will be energetically taken in hand by organic chemists.

The importance of an exact understanding of the protein structure may be illustrated by the example of the crystallized enzymes. Up to the present 10 enzymes have been obtained in crystallized condition

¹⁾ E. Fischer, Ber. 39, 530 (1906).

and of a great purity. The oxidative enzymes could be split into a prosthetic group and a protein as bearer. On the other hand, no one has ever succeeded in finding a prosthetic group in one of the hydrolytic enzymes, and there is not a single indication that any part of the molecule might be of a non-proteinic nature. This makes it likely that the proteins play a direct part in the chemistry of living nature. This fact has contributed much to imparting new life to protein chemistry. The questions we are now going to answer are: in how far has organic chemistry contributed to our knowledge of the structure of proteins and what may we expect of organic chemistry on this point?

As to the first question, it may be said that our present knowledge of structure and methods is essentially due to that past-master of organic chemistry, Emil Fischer. He found that the genuine proteins were almost entirely built up of *a* amino acids and confirmed Hofmeister's opinion²) that in these amino acids the amino group of one molecule must be bound to the carboxyl group of the next molecule. In spite of numerous attempts to introduce different views of the possibilities of the structure, Fischer's hypothesis, supported by syntheses, still constitutes our only positive knowledge of the structure of proteins. In this line of thought the proteins therefore consist of long, unbranched chains of amino acid residues, thus:



As to the second question, it is, of course, difficult to make prophecies in so far as the future is governed by the possibilities of organic technique. An improvement in methods may-to-morrow make possible what seems impossible to-day — we need only think of the results of microtechnique for organic-biochemical research. Another question is whether it will be possible to determine in detail the structure of a molecule which we know to be built up of about 300 amino acid molecules, possibly belonging to 24 different types. True, if nature employs all commutations of isomerism at its disposal, these are so numerous that it will be an impossible task for an organic chemist to find the details of structure for each protein. Nature actually makes use of many possibilities, shown by the great variety of the species and the specificity of the individual proteins. On the other hand it should be borne in mind that in many other fields of organic chemistry it has been found that not nearly all the isomers that can be invented by the human brain and synthesized, are ever realized in nature. In this case it must be assumed that the amino acids are not strung together by nature in an arbitrary manner, but that the proteins are built up of their constituents in accordance with definite laws. If so, it will probably not be so very long before these laws are discovered by organic chemists. We have accordingly to look to them, assisted by enzymologists, for widening our knowledge of the protein structure.

After this glimpse into the future, we may give a survey of what is known at present.

²) P. Hofmeister, Naturw. Rundschau 17, 529 (1902).

Hydrolysis is well known to give a mixture of amino acids. The analysis of this mixture is one of the most difficult problems of organic analysis, due to the amphoteric nature of the components as well as to the slight differences in their properties. Until now, 24 acids have been definitely identified. In Table I they are mentioned together with the year of their discovery as a protein constituent; some had already been prepared before, either synthetically or from other base materials.

As may be seen from Table I more than a century has been necessary for research workers throughout the world to isolate these twenty-four. With the exception of proline and oxyproline, which contain an imino group, all are *a* amino acids. There is, however, a great difference between isolating a few hydrolysis products and making a reliable analysis of some — and by no means all — components. It is therefore of great importance that many research workers should have lately attempted to improve the method of analysis, since each determination of the constitution must be preceded by a reliable analysis, and in the case of the proteins the

Table I.

Amino acid	First observation as hydrolytic product of proteins	
glycine	Braconnot	1820
leucine	"	1820
tyrosine	Bopp	1849
serine	Cramer	1865
glutamic acid	Rotthausen	1866
aspartic acid	"	1868
phenylalanine	Schulze & Barbriere	1881
alanine	Weyl	1888
lysine	Drechsel	1889
arginine	Hedin	1895
diiodotyrosine	Drechsel	1896
histidine	Kossel & Hedin	1896
cystine	Mörner	1899
valine	Fischer	1901
proline	"	1901
oxyproline	Hopkins & Cole	1901
tryptophane	Ehrlich	1903
isoleucine	Kendall	1915
thyroxine	Dakin	1918
oxyglutamic acid	Müller	1922
methionine	Wada	1930
citrulline	Kitagawa	1933
canavanine	Rose	1936
threonine		

analysis of the amino acid constituents occupies the place of the elementary analysis in organic chemistry. Until a few years ago the analytical data was consequently, hardly reliable, so that compositions could only be stated in percentages by weight, there being no question of expressing the ratio of the amino acids in whole numbers, as should ultimately be possible if the protein is built up of well defined and equal molecules.

The usual procedure of an analysis is that first the products of hydrolysis are split into three groups according to their chemical properties: the so-called basic amino acids, the monoamino acids and the dicarboxylic acids. Next, the three groups are split in a manner as much as possible specific for each component. The latter methods are partly based on the isolation of the components, and partly on indirectly drawing conclusions on the composition from reactions. The group of the basic amino acids

can be separated by precipitation with phosphotungstic acid. In this group the percentage of arginine, histidine and lysine can be estimated from the nitrogen development with nitrous acid as determined by the van Slyk e analysis and resulting from the free amino groups, in connection with the total nitrogen content. (Ratio total N and amino N 4 : 1, 3 : 1, 2 : 2, respectively).

For the analysis of the other amino acids E. Fischer's ester method has for years been the most practicable. The hydrochloric acid protein hydrolyzate is dried and esterified with absolute alcohol. The mixture of esters can then be separated by fractional distillation, but the separation so obtained is insufficient for analytical purposes.

Other methods by which a general separation of the products of hydrolysis can be attempted are: Dakin's extraction method, in which the mono-amino acids are extracted from the hydrolysis mixture by butyl alcohol; Brazier's method, in which the solubility of the copper salts in methyl alcohol and water is made use of; Przylecki and Kasprzyk's method, in which the difference in solubility in lower acids plays a part and Cherboulier's method in which an acetylation precedes the fractionation of the esters.

As to the isolation of the separate individuals (excepting the basic amino acids), an important improvement has of late years been achieved by Bergmann's discovery of a number of specific precipitants. Thus, quantitative methods have been evolved for the following amino acids: glycine by precipitation with nitalinic acid or with potassium trioxalatochromate; alanine by precipitation with dioxypyridic acid; proline by precipitation with rhodanilic acid, oxyproline by precipitation with ammonium-reineckate; furthermore cysteine may be isolated by precipitation with cuprous compounds. By specific reactions the following substances may be determined: alanine as lactic acid after deamination; serine as glyceric acid after deamination and methionine as methyl iodide, as it is the only substance containing a methylmercapto group.

Phenylalanine, tyrosine and tryptophane can be detected by means of colour reactions. The quantitative determination of the other constituents, though possible, leaves much to be desired.

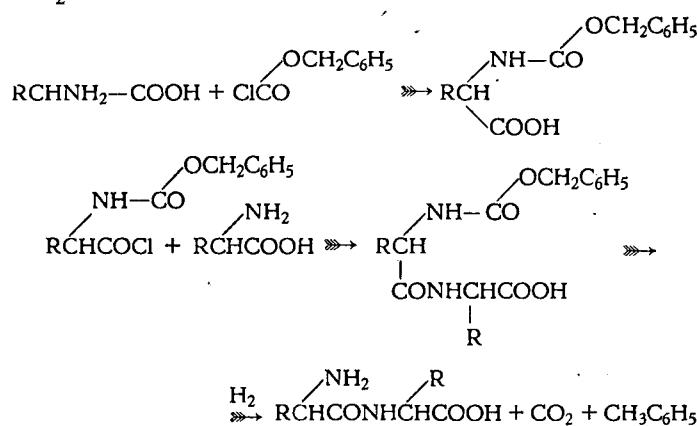
Synthesis belongs naturally to the domain of pure organic chemistry as well as analysis. The synthesis of proteins is, of course, as yet far from being attainable; on the other hand the construction of simple degradation products — in this case peptides of some amino acid-residues — is quite feasible. The methods evolved by F i s c h e r are however restricted in application; they only provide the possibility of preparing peptides which, with a few exceptions, are built up of simple, optically non-active, amino acids.

The difficulty with these syntheses is that, if two amino acids are to be coupled, it is necessary to protect the amino group of the acid whilst not interfering with the reaction of its carboxyl group. If this takes place in the usual manner — e.g. by acetylation or benzoylation —these methods are inapplicable in this case — since the protected group has to be removed by hydrolysis, and the peptide bond would be hydrolyzed as well. F i s c h e r obviated this difficulty by coupling halogen acids and afterwards replacing

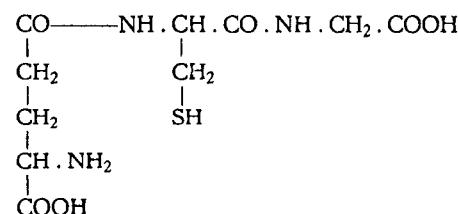
the halogen atoms by the amino group. The coupling then took place in accordance with:



This method naturally finds a limited application, being largely restricted to simple acids such as glycine and leucine. Great progress was therefore made when a new method of synthesis was found, which rendered it possible, in principle, to synthesise peptides from all amino acids in optically active form. This method is based on the principle that the protective group of the amino group is not removed by hydrolysis but by reduction, and follows from the observation that benzyl esters can be split by reduction into carboxylic acid and toluene. As protective group, the carbobenzoxy group was therefore chosen and synthesized by coupling an amino acid with chlorocarbonic acid benzyl ester. Upon reduction, such a coupling product is split into amino acid, toluene and CO_2 .



This reduction was originally carried out catalytically³); it can however also be effected with phosphoniumiodide⁴) or with sodium in liquid NH₃⁵). The chemical reduction has the advantage that peptides containing sulphur, hence containing cysteine, can also be prepared in this way. The synthesis of glutathion⁴), γ glutamyl-cysteinyl-glycine gives a good example of what can be attained by organic chemists in this field.



This new method of synthesis has contributed towards an even stronger confirmation of the theory of peptides. One of the most conclusive proofs of the accuracy of his hypothesis was found by Emil Fischer in the enzymatic investigation of synthetic substances. The proteolytic enzymes are capable of hydrolyzing proteins to amino acids, numerous specific enzymes causing a step-by-step

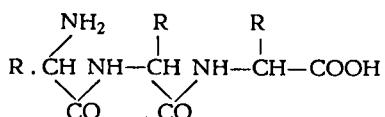
³⁾ M. Bergmann and L. Zervas, Ber. 65, 1201 (1932).
⁴⁾ C. R. Harrington and T. Mead, Biochem. J. 29, 1602 (1935).

5) R. Siffrerd and V. du Vigneaud, J. Biol. Chem.

R. STIERL and V. du VYNGEAUD, J. Biol. Chem., 108, 735 (1935).

decomposition. Now, it was found that the synthetic peptides too could function as substrate for these enzymes, whilst the action of enzymes on these preparations could be examined by workers of the Willstätter school. As has already been pointed out, their composition was greatly restricted, so that it was quite possible that the peptide theory, though applying to the simple amino acids, would by no means be valid for the binding of the more complicated acids. This possibility should, however, be rejected, as the enzymatic investigation of the new complicated compounds has not yet yielded a single indication that the peptide theory should not be fully applicable.

But the new synthesis has also helped in confirming another question. Even if the amino acids should be bound by peptide binding only, there are other possibilities besides the structure:



namely that a second active group of the diamino or the dicarboxylic acids, takes part in the construction of the molecule. For the presence of several reactive places in the molecule creates the possibility of special bindings being formed in the molecule, making a bridge between two peptide chains, and so on. In addition to the existing knowledge, mostly indirect, the modern synthetic products and their enzymatic investigation have yielded fresh data on this point.

In the first place the question is what place in the protein molecule is occupied by the two acids with an imino group. The experience that one amino group was invariably liberated for each carboxyl group during enzymatic hydrolysis did not make their position clear. It has, however, been found that this rule does not hold for proteins with a high proline and oxyproline content⁶), from which it follows that these acids are simply taken up in peptide chains. Also the fact that synthetic peptides in which proline occurs can be split enzymatically, both when the imino group and when the carboxyl group is bound, points in this direction.

As to the diaminocarboxylic acids, the ϵ amino group seems to occur in a free condition here, for, after treatment with nitrous acid, lysine can no longer be isolated⁷), whilst, in addition, the percentage of free amino nitrogen is proportional to the lysine content⁸). The same applies to arginine, the guanidino group of which occurs unbound. A synthetic peptide of lysine could be hydrolyzed enzymatically⁹). Neither is the imidazol nucleus of histidine bound to other amino acids.

As to the second carboxyl group of the dicarboxylic acids, these occur either free or as amide, proved by the fact that the quantity of ammonia liberated during the hydrolysis of proteins is practi-

cally proportional to the dicarboxylic acid content of the protein. Also this indirect conclusion has been confirmed by enzyme chemistry. Peptides having aspartic acid with its β carboxyl group bound to another amino acid cannot be split by any proteolytic enzyme. Both α peptides and compounds in which the amino group is bound to another amino acid can, on the contrary, be easily hydrolyzed enzymatically¹⁰). A further proof is the isolation of asparagin (the β amide of aspartic acid) from an enzymatic protein hydrolyzate¹¹). The same considerations hold for glutamic acid. Nothing is known in this respect about the behaviour of oxyglutamic acid, the existence of which is, moreover, doubtful.

It is not likely that the hydroxyl groups of the oxyamino acids participate in the construction of the protein molecule, as the rule that an amino (or imino) group is formed in addition to each carboxyl group during hydrolysis fully applies here.

All this new data is therefore just confirmation of Hofmeister and Fischer's conception that only the carboxyl groups and the α amino groups of the acids participate in the construction of the molecule. The free amino and oxy groups may, if necessary, be the adhesion point for other than proteinic (prosthetic) groups.

The next question to be considered is the order in which the amino acid residues occur in these chains. This problem has been approached from two sides in the last few years.

After improving the methods of analysis of a number of amino acids¹²), Bergmann made some analyses of the principal constituents of some of the proteins. He did not, as usual, calculate the results in percentages by weight, but estimated the ratio in mols. Thus he found, for the ratio glycine-proline-oxyproline in gelatine 6:3:2 and for 9 analysed amino acids in blood fibrin 72:48:32:32:18:12:12:9. A similar result was reached for egg albumin. The striking agreement in the results of these analyses shows that the amino acids not only occur in a given stoichiometric ratio, but that the ratios are moreover highly restricted.

This prompted Bergmann to the hypothesis that each amino acid residue in the protein molecule recurs after a given number of other residues; in other words, that each amino acid has a given frequency in the molecule. His conclusion from the above and other data is that the total number of amino acid residues in each protein is governed by the formula $N_t = 2^n \times 3^m$, the formula $N_i = 2^{n'} \times 3^{m'}$ applying to each individual amino acid. Thus he found for fibrin $N_t = 2^6 \times 3^2 = 576$ and for egg albumin $N_t = 2^5 \times 3^2 = 288$ amino acid residues. On the strength of the analyses a mean weight of the amino acid residues can be calculated. This is about 124 for albumin, hence the molecular weight is 35.700; for fibrin and gelatin these figures are 69.300 and 66.500, respectively. It is remarkable that the mysterious Svedberg unit of 34.500 appears here. Svedberg found this figure when

⁶) M. Bergmann, L. Zervas and H. Schleich, Ber. 65, 1747 (1932). W. Grassmann and O. Lang, Biochem. Z. 269, 211 (1934).

⁷) Skraup, Monatsh. 27, 631 (1906).

⁸) D. van Slokum and W. Birchard, J. Biol. Chem. 15, 539 (1914).

⁹) E. Abderhalden and F. Schweitzer, Fermentforschung 12, 350 (1931).

¹⁰) W. Grassmann and H. Bayerle, Biochem. Z. 268, 214 (1934).

¹¹) M. Damodaran and Ch. Chibnall, Biochem. J. 26, 235, 1704 (1932).

¹²) M. Bergmann and C. Niemann, J. Biol. Chem. 115, 77 (1936); 118, 301 (1937); 122, 577 (1938).

determining the molecular weight of proteins, and found that all proteins have a molecular weight equal to or a multiple of this figure. The magnitude of this figure is quite certain, but until now its significance was not clear. If Bergmann's conception is correct, the mysterious figure of the protein 34.500 would be replaced by 288, and all proteins would be built up of $a \times 288$ amino acid residues, amounting to $2^n \times 3^m$.

A further conclusion from this data is that all the proteins with an average amino acid residue weight of 120 will comply with Svedberg's rule, but that proteins containing many monoamino acids, such as silk fibroin, must deviate from this unit. The mean molecular weight of the constituents of the latter protein is 102, hence that of the amino acid residues 84; $N = 25 \times 34$, so that the molecular weight is 217.700. This is seemingly $6 \times$ Svedberg's unit, but according to Bergmann it is due to the presence of 9×288 amino acid residues.

Bergmann's theory, though undoubtedly highly attractive, yet needs the support of much accurate analyses by other research workers. His theory consequently not only requires periodicity in the construction of the molecule chains, but, moreover, the frequencies are stipulated by the above formula. If Bergmann's theory is correct, the solution to the problem of structure would be appreciably simplified, numerous combinations being precluded. An objection is that in the simplest case indicated by the formula — frequencies 2 and 3, respectively, for two amino acids — no model of the molecule can be constructed meeting its own requirement of true periodicity. This shows that, if Bergmann's theory is correct, it is still open to some restrictions he has not mentioned, as in more intricate cases not all combinations of frequencies can be superimposed.

An example of a structure formula he has developed to an advanced stage is that of silk fibroin referred to above. Half of its amino acid residues consists of glycine, a fourth part of alanine, a sixteenth of tyrosine and a two hundred and sixteenth part of arginine. If these constituents are combined in a chain, the composition is:

-G-A-G-T-G-A-G-Ar-G-X-G-A-G-X-
 (G-A-G-T-G-A-G-X-G-A-G-X-G-A-G-X)₁₂
 -G-A-G-T-G-A-G-X-G-A-G-X-G-A-G-Ar-
 (G-A-G-T-G-A-G-X-G-A-G-X-G-A-G-X)₁₃

(X represents the remaining undetermined amino-acid residues.)

This represents one sixth of the huge fibroin molecule. It is, of course, impossible to indicate the beginning of the molecule, as this would have to be discovered by special reactions. It is clear, however, that in this way comparatively simple formulae can be evolved for large molecules.

Another restriction implied by this theory is that it is never possible for an amino acid to form more than half the constituents. This excludes the protamins from the system, which admittedly do not belong to the genuine proteins.

The importance of the investigations referred to therefore consists in finding the stoichiometric ratio rather than the periodicity of the construction. It is of the utmost importance that the analytical data

be confirmed and that the possibility explored that the ratio is also to be found in other proteins.

Another theory of protein structure suggested in the last few years is introduced by Block. Analyses of a number of allied proteins for the percentage of basic amino acids led him to the conclusion that the ratio of these constituents is constant for the representatives of a certain class of proteins. Thus, the ratio arginine-lysine in the serum protein of all mammals is found by him to be 10:18, of birds, on the contrary, 10:11. The ratio of the other amino acids may, however, differ considerably for the various species. His conception is that these basic amino acids form the nucleus of the protein molecule, their relation being the essential characteristic of the protein. It is difficult to judge in how far this theory is true, as it is closely bound up with the correctness of the analytical data. From a general point of view it is less attractive than some form of a periodic structure, for we shall also see that even in a protamine where basic constituents are predominating they are distributed periodically over the molecule. Besides, if the basic constituents actually had such a predominating influence on the whole molecule, more similarity in properties would be expected in the groups as classified by Block.

The other line of attack for revealing the constitution of proteins is the isolation and identification of hydrolysis products more complicated than amino acids and drawing conclusions from the pieces obtained. Clupeine gives an example of what can be achieved in this way by combining analytical and enzymological work. Two complete structure formulae are at present suggested for this protamine. The oldest, by Waldschmidt-Leitz¹³⁾ is

M.A.A.M.A.A.P.A.A.M.A.A;
 last year Felix and Mager¹⁴⁾ suggested

P.A.A.A.V.S.A.A.A.Op.V.A.A.A.P.

A.I.A.A.A.P.S.A.A.A.V.A.I.A.A, in which

M = monoamino acid; A = arginine; P = proline; V = valine; S = serine; Op = oxyproline; Al = alanine.

It cannot yet be decided which formula is preferable, but at any rate it has been shown that, in principle, it is possible to elucidate such structures by isolating hydrolysis products and that it is only necessary to perfect the methods in order to draw up the right formula. In Waldschmidt-Leitz's procedure the analysis proved that the molecule consists of 5 arginine, 1 proline and 4 monoamino acid residues. By enzymatic splitting with protaminase 2 arginine residues were removed from the molecule, while the rest could be split by trypsin into 5 different fragments. This hydrolyzate was split by fractionation into a dipeptide and a tripeptide fraction. From a nitrogen analysis according to van Slokje, and the behaviour with respect to specific enzymes, it could be plausibly argued that the tripeptide fraction consisted of ANA, ANA and APA and the other fraction of NA and AN. Assuming that trypsin hydrolyzes only the bond between 2 arginine residues, Wald-

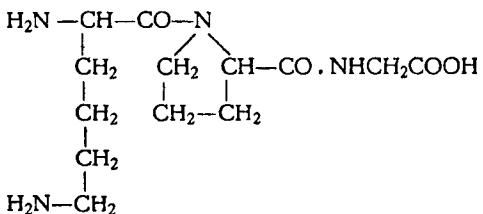
¹³⁾ E. Waldschmidt-Leitz and E. Kofranyi, Z. physiol. Chem. 236, 181 (1935).

¹⁴⁾ K. Felix and A. Mager, Z. physiol. Chem. 249, 111, 126 (1937).

schmidt—Leitz concluded to the above formula.

Felix and Mager arrive, on the strength of their analyses, at the composition: 22 arginine, 2 alanine, 3 proline, 1 oxyproline, 2 serine and 3 unknown monoamino acids, including valine. By decomposition, tripeptides were isolated, invariably consisting of 2 arginine and 1 monoaminocarboxylic acid residue. On the strength of this data they draw up their formula.

Another fine example is given by Grassmann's investigations on gelatine⁶). By incomplete hydrolysis with acid the kyrines are formed, i.e. peptides that can be precipitated with phosphotungstic acid. From van Slijke's nitrogen determination it could be concluded that the resulting glutokyrine is a mixture of some dipeptides and a tripeptide. The latter could be identified as lysylprolylglycine.



This tripeptide, which is an important constituent (by weight) of the gelatine molecule, fits quite well into one of the two formulae suggested by Bergmann¹⁵), which had been drawn up on the strength of his analytical results and came into to his periodicity rule, viz.:

— G.X.P.G.X.X.G.X.P.G. —

1/3 of the molecule was supposed to consist of glycine, 1/6 of proline. If Grassmann's hydrolysis product is inserted, part of the formula for gelatine is represented by:

— G.X.P.G.X.X.G.L.P.G. —

It has always been a highly important problem in protein chemistry to find the position of the genuine protein-splitting enzymes. No synthetic substrates had so far been known which could be split by pepsine and other enzymes, which attack the protein molecule in the first instance. Various causes for this could be adduced: for instance, a given size of the substrate might be essential for the action, in which case the action on a small, synthetic molecule would be fundamentally impossible. It was also possible that these enzymes attack bonds other than peptide bonds, in which case the molecule would not exclusively consist of peptide chains. An other possibility was that the presence of amino and carboxyl groups, which occur in simple peptides, inhibited the action of the proteinases. Bergmann¹⁶) has found, however, that simple peptides can be split by genuine proteinases if all amino as well as carboxyl groups are blocked. Though he admittedly did not find a substrate for pepsine itself, simple peptides were obtained which could be attacked by trypsin, papain and other proteinases. Compounds of the $R_1CO.NH.CHR_2.CO.NHR_3$ type are split by all proteinases examined. Yet the en-

zymes proved to have a very great specificity in other respects. It might be concluded from this that the disintegration of the protein depends on the chemical composition of the substrates rather than on their size. The action of the proteinases actually does not stop with the demolition of the large fragments, the peptones, as was generally assumed until now, but may partly proceed to the formation of peptides or even amino acids. These investigations again confirm the validity of the peptide theory for the whole molecule.

Another important question is that of the biological construction of the proteins from amino acids and of the rôle possibly played by the proteolytic enzymes. After it had been found that the proteinases can act on simple substrates, Bergmann and co-workers also examined their effect from a synthetical point of view.

Activated papain was found to influence the following four reactions, which may consequently take place under identical conditions, and which may be in the nature of a splitting, a synthesis and a regrouping. It is clear that this makes it necessary to be extremely cautious in the interpretation of enzymatic reactions.

- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-\text{NHCH}_2\text{CO}-\text{NH}_2 \xrightarrow{\substack{\longrightarrow \\ \longrightarrow}} \text{C}_6\text{H}_5\text{CONHCH}_2\text{COOH} + \text{NH}_3$
 - $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHCH}_2\text{COOH} + \text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_5 \xrightarrow{\substack{\longrightarrow \\ \longrightarrow}} \text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{NHCH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_5$
 - $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHCH}_2\text{CONH}_2 + \text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_5 \xrightarrow{\substack{\longrightarrow \\ \longrightarrow}} \text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{NHCH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_5 + \text{NH}_3$
 - $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH} \cdot \underset{\substack{| \\ \text{C}_4\text{H}_9}}{\text{CH}} \cdot \text{COOH} + \text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2\text{CONH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \xrightarrow{\substack{\longrightarrow \\ \longrightarrow}} \text{C}_6\text{H}_5\text{CONHCH} \cdot \text{CONHC}_6\text{H}_5 + \text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$

These investigations throw an entirely new light on the question of enzymatic specificity. This implied that each reaction required a special enzyme, and that slight modifications of the substrate might inhibit the enzymatic action. Comparing this interpretation with the effect of papain, we see that this proves to be dependant to a great extent on the substrate. Thus, benzoylleucylleucylglycine is split into benzoylleucine and leucylglycine, whereas, under identical conditions, benzoylleucine combines with leucylanilide.

This shows that the same proteinase actually causes only one reaction with the same substrate, but that the nature of the reaction may change with the nature of the substrate. This holds out wide prospects for the question of synthesis, since each enzyme must necessarily destroy the substrate on which it acts, but the resulting substances may be converted differently by the same enzyme. This collaboration between enzyme and substrate may possibly be the cause of the construction of a system as intricate as that of a protein. The enzymes must, consequently, be capable of acting on numerous substances, but of acting in one definite way only on each of them. It would seem that on this postulation the solution of one of the most fundamental problems of living nature may be based. The available material is so scarce, however, that it is as yet premature to draw such sweeping and fundamental conclusions.

Summing up the results obtained by analytical and

organic-chemical research in protein chemistry, we find:

1. That the constituents forming a protein molecule are probably almost completely known, but that the methods of analysis are as yet too imperfect to determine all of them with sufficient accuracy.
2. That the way in which the constituents (amino acid residues) are bound to each other is fully known, and that the molecules must consist of long chains. We begin to get some insight into the order in which they occur, and it must no longer be considered impossible to draw up complete structure formulae. The question how such large (long) molecules may be conceived spatially cannot be answered by organic chemistry.

Discussion.

Prof. Dr. J. P. Wibaut asks: Is it possible to indicate the magnitude of the errors made by Bergmann in the quantitative determination of the amino acids? What influence has the experimental error on Bergmann's conclusions, in particular the number 288?

As far as I understand it, Bergmann's second hypothesis, the periodicity in the order of the amino acid residues, is perfectly hypothetical. The determination of the amino acids can give no information on this point.

Dr. J. Overhoff answers: It is difficult to estimate the experimental error of the analysis; however the results are so striking that small deviations would not affect the conclusions. The "law of true periodicity" is indeed entirely hypothetical.

Dr. H. G. K. Westenbrink remarks: In view of the relative inaccuracy of the methods for the determination of amino acids, the proof of the correctness of Bergmann's theory cannot be admitted to be conclusive for any single albumin by itself. Since, however, the experimentally found ratios for the four or five albumins, so far studied by Bergmann and his coworkers are all grouped with relatively small deviations about the theoretical values, the probability that Bergmann's hypothesis is correct must nevertheless be regarded as very great.

Dr. A. Weidinger says: The theory of Bergmann is well supported by the results of X-ray analysis also. For instance according to a paper of Astbury¹⁷⁾ for keratin the average residue weight calculated from the average residue dimensions (obtained from X-ray data) and the density, is 118 corresponding to ± 0.85 gm. residues per 100 gm. keratin. This number 0.85 when divided by values of $2^n 3^m$ gives numbers of gm. residues of the various acids in 100 gm. of keratin, which are in fairly good agreement with the experimental data.

Dr. C. J. Dippel asks: According to Bergmann $N_i = 2^n \times 3^m$, thus in the presence of different amino acids $N_t = N_{i1} + N_{i2} + \dots$. Can Dr. Overhoff explain how in general a product of powers of 2 and 3 is once more produced from this sum? ($N_t = 2^n \times 3^m$).

The speaker answers: Bergmann also makes

the hypothesis that the relation between the numbers of the different amino-acid residues is governed by the formula: $f = 2^{n''} \times 3^{m''}$. In fact it is this relation, found by the analytical data, that is the foundation of this theory.

Drs. J. Th. G. Overbeek asks: Have any attempts been made to determine the length of the polypeptide chains in albumins by analysis of the number of terminal α -amino acids? For example, might one, after reacting with HNO_2 and subsequently hydrolysing, find in the mixture of amino acids a certain amount of an α -hydroxy-acid derived from the one of the chain?

Dr. Overhoff answers: The experimental difficulties will be too great to expect much of this suggestion.

Dr. J. C. W. Dijksman remarks that one cannot speak about a molecular weight of gelatine, this not being a homogeneous substance.

Speaker answers: In fact, gelatine is not a good subject for the study of the constitution of proteins, certainly not if the whole molecule is considered. It is for this reason that Bergmann and others turned to more well-defined proteins.

Mr. P. Braber asks, whether during the interaction of the amino-acids there is a definite tendency to form a chain-molecule. As each amino-acid molecule contains at least two reactive groups, this reaction might lead to the formation of 3-dimensional macromolecules as they are found in the hardened artificial resins and in vulcanised rubber.

Dr. Overhoff answers: It is just the presence of but two reactive groups that prevent the formation of three-dimensional structures. As has been pointed out, the third reactive group present in some amino-acids does not take part in building the molecule.

Dr. M. Müller says: It has struck me that in the formula of glutathione the glutamic acid is attached to the cystine not by the carboxyl group adjacent to the $CHNH_2$ group but by the other carboxyl group.

This does not constitute, therefore, an ordinary peptide linkage of the glutamic acid and consequently it seems unlikely that the glutathione arrangement of glutamic acid, cystine and glycine will ever be found as a constituent of proteins.

Dr. Overhoff remarks: This is true and glutathione has never been claimed as part of a protein.

Dr. M. Müller remarks further: On page 120 four different reactions are mentioned as being catalyzed by one enzyme, viz. activated papain. These reactions are:

1. Splitting of hippuric amide into hippuric acid and ammonia;
2. Anilidation of hippuric acid;
3. Conversion of hippuric amide into hippuric anilide;
4. Conversion of benzoylleucine and glycyanilide into benzoylleucylanilide and glycine.

None of these reactions is a splitting or synthesis of a true peptide linkage, whereas the first one is usually found to be catalyzed in nature not by proteinases, but by separate enzymes; the amidases.

Therefore it seems justified to question the purity of the papain employed in this investigation.

¹⁷⁾ W. T. Astbury, Nature 140, 968 (1937).

Speaker says that we may take it, that this simple solution has had the attention of the investigators. Papain may be obtained in a relatively pure state and has been crystallised last year. If their preparation was not a single enzyme their observations lack the fundamental interest they claim for them.

Dr. A. Tasman asks: In how far do the complicated ring structures of Troensegaardt fit in with the standpoints now taken up?

Dr. Overhoff answers that the structures of Troensegaardt have never been seriously discussed in protein chemistry.

HET SCHEIKUNDE- PRACTICUM OP DE SCHOLEN VOOR MIDDELBAAR- EN GYMNASIAAL-ONDERWIJS.

Op de o.a. in het Chem. Weekblad van 3 December 1938 gestelde vragen mocht ik 51 antwoorden ontvangen. De verdeling van de beschikbare practicumtijd werd door 30 docenten in procenten uitgedrukt. Het gemiddelde uit deze 30 antwoorden bleek als volgt te zijn:

Van de practicumtijd wordt besteed aan

a. metaal- en zuurreacties	gem. 34.9 %
b. analyse	24.1 %
c. praeparaten	5.5 %
d. reacties op organische verbindingen	7.8 %
e. nadoen van lesproeven	7.0 %
f. maatanalyse	14.1 %
g. weegproeven	2.7 %
h. overige werkzaamheden	3.9 %

Verdeling van de practicumtijd in procenten.

No.	a.	b.	c.	d.	e.	f.	g.	h.
1	6	37	0	10	0	13	0	34
2	24	15	3	20	24	9	5	0
3	32	32	3	0	0	25	8	0
4	35	15	0	25	0	25	0	0
5	25	40	10	5	5	10	5	0
6	26	20	26	7	0	13	8	0
7	35	25	20	15	0	5	0	0
8	40	20	10	7½	10	12½	0	0
9	25	25	5	10	30	5	0	0
10	50	0	0	0	25	25	0	0
11	30	10	10	10	30	10	0	0
12	50	20	5	10	0	15	0	0
13	30	40	0	0	0	15	15	0
14	50	10	10	5	0	10	5	10
15	70	10	0	0	0	20	0	0
16	20	20	0	4	45	6	0	5
17	60	20	6	5	0	9	0	0
18	70	0	0	0	10	20	0	0
19	0	40	0	9	0	9	0	42
20	44	34	0	12	0	10	0	0
21	30	45	0	0	7½	7½	0	10
22	30	30	5	5	0	10	10	10
23	20	40	5	10	0	20	5	0
24	25	25	10	20	0	20	0	0
25	30	30	5	10	0	15	5	5
26	20	30	0	10	10	20	10	0
27	40	20	20	10	0	5	5	0
28	50	20	3	4	3	20	0	0
29	20	20	10	10	10	30	0	0
30	60	30	0	0	0	10	0	0
Gem.	34.9	24.1	5.5	7.8	7.0	14.1	2.7	3.9

Den docenten, die zich de moeite hebben gegeven om de gestelde vragen te beantwoorden, breng ik hierbij mijn welgemeenden dank.

J. POSTMA.

543/545

VERGADERING DER SECTIE VOOR ANALYTISCHE CHEMIE EN MICROCHEMIE OP VRIJDAG 23 DECEMBER 1938 TE 2 UUR TE AMSTERDAM.

Na behandeling van eenige huishoudelijke zaken, spreekt Prof. Dr. N. Schoorl over „Quantitatieve natriumbepaling”.

De quantitatieve bepaling van natrium als natrium-magnesium(zink)-uranylacetaat (tripelacetaat) heeft verschillende bijzonderheden.

1. Het reactieproduct is voor ongeveer 5 pct. in water oplosbaar en toch kan natrium in dezen vorm quantitatief worden neergeslagen met een geconcentreerd reagens, dat rijk is aan de overige ionen van het molecuul.

2. We hebben hier minder met een quantitatieve praecipitatie dan wel met een quantitatieve kristallisatie te doen, die tijd eischt (min. 1 uur, liever 24 uur) en bij een bepaalde temperatuur (20°) moet uitgevoerd.

3. Het reactieproduct $\text{NaMg}(\text{Zn})(\text{UO}_2)_3\text{Ac}_9$ bevat kristalwater (ongeveer $6 \text{ H}_2\text{O}$), dat evenwel door drogen tot 110° niet ontwijkt.

4. Het gewicht van het reactieproduct is 65 maal (bij Mg) tot 67 maal (bij Zn) groter dan dat van natrium en de omrekeningsfactor is dus buitengewoon gunstig.

Geschiedenis.

Streng (1886) heeft het eerst het tripelacetaat (Mg) gemaakt en dit aanbevolen als microchemische reactie op natrium.

Blanchetière (1923) is begonnen met de quantitatieve bepaling van natrium in dezen vorm, doch zijn methode heeft weinig succes gehad door verschillende fouten in het voorschrift. O.a. meende Blanchetière dat het neerslag, door het te drogen bij 105° , watervrij werd verkregen. Verschillende schrijvers na hem klagen over slechte uitkomsten met zijn methode. Men zag den bijzonderen aard van dezen weegvorm (zie boven) nog niet in.

Barber en Kolthoff (1929) hebben de juiste werkwijze voor de bepaling aangegeven en daarbij voor magnesium het zink in de plaats gesteld. Zij verkregen goede uitkomsten speciaal door het natriumzout in klein volumen te brengen en te behandelen met overmaat van het reagens.

Caley en Foulk (1929) kregen even goede uitkomsten met het magnesium-uranyl-reagens, mits met veel reagens en een voldoend langen kristallisatie-tijd (1 uur schudden of 24 uur laten staan).

Kahane (1930) bracht verbetering aan door toevoeging van alcohol (45 vol. pct) aan het reagens, waardoor de oplosbaarheid van het reactieproduct wordt verminderd, de kristallisatie-snelheid verbeterd en de noodzakelijke overmaat uranylzout wordt verminderd.

Samenstelling van het reactieproduct.

In den tijd na Blanchetière heeft men gezwijfeld aan de constante samenstelling van het reactieproduct. Door Caley en Foulk (1929) is

echter afdoende bewezen, door analyse van neerslagen, onder allerlei verschillende omstandigheden bereid, dat in ieder geval de samenstelling overeenkomt met de formule $\text{NaMg}(\text{UO}_2)_3 \cdot \text{Ac}_9$.

Wat het aantal moleculen kristalwater betreft, zijn de meeningen zeer uiteenlopend.

Streng (1886) nam aan 9 H_2O , omdat hij meende, dat de kristallen 1.48 % Na bevatten.

Blanchetière (1923) nam dit over, doch meende — ten onrechte — dat het kristalwater bij 105° ontwijkt.

Miholic (1920) vermeldt voor het eerst 6 H_2O .

Barber en Kolthoff (1929) nemen in het zink-tripelacetaat eveneens 6 H_2O aan, hetgeen klopt met hunne analyses.

Caley en Foulk (1929) hebben het eerst het neerslag volledig geanalyseerd, doch, aangezien bij 110° het kristalwater nog niet ontwijkt, en bij hogere temperatuur ontleding optreedt, hebben zij alle andere bestanddeelen quantitatief bepaald en zodoende het water door aftrek gevonden op 6½ H_2O .

Kahane (1930) meende, dat het neerslag bij zijn methode van werken 8 H_2O zou bevatten.

Eigen analyse van het reactieproduct.

Men kan het kristalwatergehalte gemakkelijk bepalen uit het gewichtsverlies door te drogen bij 80° in vacuo naast P_2O_5 in den verwarmbare exsiccator van Pregl, waarin na 24 uur constant gewicht wordt bereikt.

Aldus is gebleken, dat in de tripelacetaten steeds iets meer dan 6 H_2O en iets minder dan 7 H_2O voorkomt, doch tevens dat in lucht van verschillenden vochtigheidsgraad het kristalwatergehalte wisselt en zich snel in evenwicht met de waterdampspanning van de lucht instelt en wel als volgt bij de uitersten:

Rel. dd.	"Blanchetière"	"Kolthoff"
0	7.37% = 6.14 H_2O	7.21% = 6.17 H_2O
0.98	8.08% = 6.78 H_2O	7.88% = 6.80 H_2O
Δ	0.71%	0.67%

Deze bijzondere eigenschap der tripelacetaten, is oorzaak dat men, wegende in zeer droge lucht of in zeer vochtige lucht, een verschil in uitkomst kan krijgen van relatief 0.5 pct.

Schoorl beschouwt deze overmaat kristalwater boven 6 H_2O als een „zeolithisch increment”. Dit wordt nog ongeveer dubbel zoo groot, wanneer men de tripelacetaten eerst van hun kristalwater bevrijdt en daarna rehydrateert.

Het tripelacetaat, neergeslagen volgens Kahane in een alcohol bevattende vloeistof, bleek, door drogen bij 80° in vacuo naast P_2O_5 , inderdaad 10 % „vluchtig” te bevatten, hetgeen zou overeenkomen met 8.6 H_2O . Evenwel bleek dit hooger pct aan „vluchtig” hier veroorzaakt door alcoholgehalte van het kristal en wel bleken bij analyse ongeveer 1.5 mol. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ en ongeveer 5 mol. H_2O aanwezig te zijn. Intusschen is de verhouding van kristalalcohol en kristalwater een functie van het alcoholgehalte van het milieu, waarin het kristallijne neerslag ontstaat.

Zeer opmerkelijk is, dat ook het tripelacetaat volgens Kahane gedroogd kan worden bij 110° zonder gewichtsverlies en verder, dat het „zeolithisch

increment” zooveel kleiner is dan dat van de tripelacetaten volgens Blanchetière en Kolthoff, n.l. slechts 0.17 %, zoodat men, door te wegen in zeer droge of in zeer vochtige lucht, geen groter verschil krijgt dan 0.1 %.

Fouten in de bepaling met het reagens volgens Kahane:

De fouten zijn steeds minus-fouten, zooals blijkt, wanneer men de uitkomsten betreft op watervrij neerslag.

De fout is zeer klein, wanneer men ten hoogste 10 mg NaCl (4 mg Na) in 1 cm^3 water opgelost, vermengt met 10 cm^3 reagens. In dat geval is de grootste negatieve fout 3 mg op 264 mg neerslag (de theoretische opbrengst uit 10 mg NaCl).

De methode is ook nog zeer bruikbaar, wanneer men ten hoogste 10 mg NaCl (4 mg Na), opgelost in 10 cm^3 spiritus van 45 vol. pct., behandelt met 10 cm^3 reagens van Kahane (een werkwijze, die wenschelijk is, wanneer tamelijk veel kalium naast het natrium voorkomt), doch dan is de negatieve fout groter. Deze is minimaal n.l. 0.5 mg bij het neerslag van 2 mg NaCl en maximaal n.l. 10 mg bij het neerslag van 10 mg NaCl en deze minusfouten dienen als correctie te worden aangebracht.

De spreker gaf een toelichting van de foutecurve in verband met a. oplosbaarheid, b. adsorptie en occlusie en c. uitputting van het reagens.

Vervolgens sprak Dr. F. Hoek over: „Quantitatieve bepaling van maltose in tegenwoordigheid van andere suikers.” Spreker behandelde achtereenvolgens de chemische methoden voor de quantitatieve bepaling van maltose, voor het geval men naast elkaar aantreft: 1e. maltose en glucose, 2e. maltose en fructose, 3e. maltose en invertsuiker en 4e. maltose en saccharose.

Bij aanwezigheid van maltose + glucose en dexternen is een quantitatieve analyse langs zuiver chemischen weg nog niet mogelijk.

Om de analyse te verrichten, staan ons echter de biochemische suikerbepalingen ten dienste. Op grond van eigen waarnemingen bracht spreker hier naar voren, dat de veelal voorop gezette gedachte: „indien men uit een suikermengsel eenige suikers vergist, blijven de overige onveranderd achter”, niet op alle gisten mag worden toegepast.

Zoo is o.a. uit proeven met maltose-gistwater gebleken, dat onder aerobe omstandigheden Torulopsis dattila (Kluyver) Loddier in staat is maltose aan te tasten (te verbranden) ondanks het feit, dat de maltose door Torulopsis dattila niet wordt vergist.

Voor bijzonderheden wordt verwezen naar een verhandeling, die hierover in het Chemisch Weekblad zal worden gepubliceerd.

Dr. F. Th. van Voorst behandelde daarna uitvoerig de „Biochemische analyse van suikermengsels, die lactose en maltose bevatten”.

De vroeger gepubliceerde biochemische suikerbepalingen werden met steun van het Hoogeveffend fonds voortgezet; het gelukte aan spr. door combinatie van de methoden-Kluyver en Kruisheer bevredigende analyses uit te voeren van 10 zetmeelstropen, 9 massé's en 13 moutextracten. Deze drie producten, die verkregen worden door afbraak van zetmeel, bleken te bestaan uit glu-

cose, maltose en al of niet reduceerende dextrinen. Bij de analyses werd gebruik gemaakt van de gisten *Saccharomyces cerevisiae* en *Torula cremoris*. Uit de verkregen cijfers kon de hoeveelheid dextrine op twee verschillende wijzen worden berekend: 1e door de reductie na sterke inversie te verminderen met de glucose en de uit maltose gevormde glucose; 2e door te bepalen de reductie na sterke inversie van de met *Saccharomyces cerevisiae* vergiste oplossing.

Tusschen de op deze twee wijzen bepaalde dextrinen bleek bevredigende overeenstemming te bestaan, waardoor een grondslag is gelegd voor onze kennis der samenstelling van bovengenoemde zetmeelafbraakproducten.

Vervolgens vermeldde spr. enige analyseresultaten bij broodcrème verkregen. Sommige crème's bleken lactose te bevatten, andere niet. Voorzoover lactose aanwezig was, wees de verhouding lactose eiwit niet op melkpoeder, maar op wei of weipoeder; daarnaast werden zetmeelstroop en massé als bestanddeelen van broodcrème aangetoond. Spr. besprak hoe men mengsels van lactose, glucose, maltose en dextrinen kan analyseeren door het bepalen van het reduceerend vermogen der oplossing als zoodanig, na vergisting met *Saccharomyces cerevisiae*, na vergisting met *Torula cremoris* en na vergisting met beide gisten gelijktijdig.

De verkregen resultaten zullen binnenkort in meer uitvoeriger vorm in het Chemisch Weekblad worden vermeld.

W. MEYER,
Secretaris.

662.758

EEN NOODBRANDSTOF

door

J. L. M. VAN DER HORN VAN DEN BOS.

Naar aanleiding van de publicaties van den heer J. J. Hansma in het Chemisch Weekblad (15 October 1938 en 11 Febr. 1939) inzake de bereiding van een nood-brandstof uit een mengsel van alcohol en benzine, waaraan calciumcarbide is toegevoegd met het tweeledig doel eenerzijds den alcohol te ontwateren en anderzijds het zich ontwikkelende acetyleen in het alkohol-benzine-mengsel te doen absorberen, merk ik op, dat dit procédé reeds lang bekend is uit het Britsche octrooischrift 149.398 van het jaar 1920, in welk octrooischrift verschillende uitvoeringsvormen van deze werkwijze zijn beschreven en waarbij desgewenst nog aceton aan het mengsel kan worden toegevoegd, teneinde de oplosbaarheid van het acetyleen daarin te verhogen; het gevormde calciumhydroxyde wordt door filtratie verwijderd.

Ook de bereiding van een motorbrandstof door toevoeging van ongebluschte kalk aan een mengsel van waterhoudenden alkohol en een petroleumkool-waterstof, waarvan in de publicaties van den heer Hansma mede gewag wordt gemaakt, is reeds lang bekend uit het Fransche octrooischrift 557.797, resp. het Britsche octrooischrift 206.147, van de jaren 1923 en 1924, terwijl een hiermee verwant procédé, waarbij het alkohol-koolwaterstof-mengsel wordt ontwaterd door toevoeging van een andere

stof dan ongebluschte kalk, zoals kaliumcarbonaat natriumcarbonaat, natriumsulfaat, kopersulfaat, magnesiumchloride of magnesiumpulfaat, bekend is uit het Britsche octrooischrift 206.516 van het jaar 1924.

's-Gravenhage, 14 Febr. 1939.

BOEKAANKONDIGINGEN.

54(09)

R. Marcard, *Petite histoire de la chimie et de l'alchimie d'Hermès à Lavoisier*; éditions Delmas, Bordeaux, 1938, 17 × 25 cm, 236 pp., frs. 30.—.

„Niet weinigen leven nog steeds in de veronderstelling, dat de chemie, als een Pallas Athene, in volle wapenrusting ontsprongen is aan het hoofd van haar vader Lavoisier” schreven we in Chem. Weekblad 32, 250. Met enige verbazing troffen we genoemd misverstand vrijwel letterlijk in de door ons gebruikte termen aan in bovenstaand werk. De chemie is volgens schr. „une science éminemment française, sur le toute équipée comme jadis Minerve du merveilleux cerveau d'un savant bien français” (p. 221). Het heele werk vloeit over van een naïef chauvinisme. Dat de chemie „éminemment française” is, is volgens schr. de hoogste lof, die men haar kan toezwaaien (14). Lavoisier heeft, „balance en main”, met één slag het alchemistisch gebouw doen instorten.

De schr. heeft een totaal gebrek aan historischen zin: de Lavoisier'sche scheikunde is de verworven waarheid en nu heeft het voorgaande slechts betekenissen voorzoover het daarmede overeenstemt. Boyle, die overigens geprezen wordt, „vertraagt” den voortgang langs den reeds door Rey en Mayow betreden „koninklijken weg”, door zijn onjuiste verbrandingstheorie (152). Het spreekt vanzelf, dat de Duitsche phlogistontheorie dan ook slechts „een etappe, of beter gezegd een pauze” betekent in den vooruitgang (162), daar zij „geheel ontbloot van solide grondslagen” is (177).

De schr. geeft eerst een overzicht van de alchemistische theorie. Van een werkelijk indringen in deze materie is geen sprake; het bizarre en geheimzinnige is den schr. het meest opgevallen. Daarna wordt een lange reeks van alchemisten besproken, waarbij waarheid en verdichtsel goed dooreen gemengd zijn. (De werken van Basilius Valentinus worden in de 15e eeuw gesteld (102), „Geber” en Dschabir verward (70), aan Albertus Magnus ten onrechte „De alchemia” toegeschreven (81), enz.).

Tenslotte worden enige 18e-eeuwse chemici en Lavoisier besproken. Ook hier overheerscht het verhaal der eigenlijke geschiedenis der chemie. Dit was echter de bedoeling van den schr.; hij zegt in de voorrede (9), dat hij niet het werk van den historicus maar dat van een eenvoudig „conteur d'histoires” wil leveren. Daarin is hij geslaagd: men houdt echter in het oog, dat „histoire” zoowel door „verhaal” als „verdichtsel” vertaald kan worden.

R. Hooykaas.

678(08)

Annual report of the progress of rubber technology, Vol. I, 1937. Published by the Institution of the Rubber Industry, 12 Whitehall, London S.W. 1, 153 pp., 19 × 24,5 cm, prijs voor niet leden 10/6, voor leden 5/—.

Het aantrekkelijke van een dergelijk overzicht is, — althans wanneer, zoals in dit geval, de verschillende hoofdstukken door bij uitstek deskundigen zijn geschreven — dat hierin de voornaamste gebeurtenissen, vorderingen en vindingen van het afgelopen jaar in een kort bestek besproken worden, zonder dat men in de fout van een droge opsomming vervallen is (behoudens een enkele uitzondering).

Behandeld worden: statistische gegevens, de cultuur, eigenschappen en toepassing van latex, ruwe rubber (ook gutta percha, chicle, balata en jelutong), synthetische rubber, methoden en apparaten voor onderzoek, vul- en hulpsstoffen, gebruik van textielproducten, chemische- en physische eigenschappen van gevulcaniseerde rubber, banden, drijfriemen en transportbanden, rubberaderleidingen, schoeisel, technische rubberartikelen, wegbedekking, vloerbedekking, heelkundige artikelen, met rubber behandelde weefsels, oplosmiddelen en soluties, sponsrubber, eboniet, werkmethoden, machines en toepassingen.

Ieder hoofdstuk wordt gevolgd door een lijst van literatuur en van octrooien (totaal circa 1100).

De het best geslaagde hoofdstukken zijn die over latex, synthetische rubber, vul- en hulpsstoffen en rubberaderleidingen.

Over synthetische rubber zegt Dr. W. J. S. Naunton zeer terecht: „In general the feeling can be sensed in all the big manufacturing countries that at least some practical knowledge of the production of synthetic rubber should be acquired partly as a war precaution and partly as an insurance against the possibility of any one country making in the synthetic rubber field some starting discovery, which would deliver the world's tyre trade into its hands”.

Een uitvoerig register van schrijvers en onderwerpen besluit het boek.

D. J. van Wijk.

* * *

669.6 : 620.18 (022)

H. J. Taffs, The preparation of tin and tin alloys for microscopic examination. Techn. Publ. of the Int. Tin Research & Developm. Council serie A no. 47. (Den Haag, Prinsesegracht 21, gratis).

Alvorens men tot het microscopisch metallografisch onderzoek van metalen en legeeringen kan overgaan, moeten deze eerst geslepen, gepolijst en geëtst worden. De waarde der verkregen resultaten is goeddeels afhankelijk van de goede uitvoering van deze bewerkingen, die vooral bij tin en tinlegeeringen vaak moeilijkheden opleveren. In de besproken publicatie vindt men aanwijzingen hieroor, waarbij ook de gebruikelijke inbettingsmiddelen, die toegepast worden bij het onderzoek van dunne stukjes (bijv. blik) en oppervlaktelagen behandeld worden. Enkele microfoto's demonstreeren het grote belang van een juiste behandeling.

J. J. L. Luti.

* * *

669.689 : 621.357.1 (032)

R. Kerr and D. J. Macnaughtan, The production of black anodic coatings on tin and tin alloys. Techn. Publ. of the Int. Tin Research & Developm. Council serie A no. 48. (Den Haag, Prinsesegracht 21, gratis).

Het is mogelijk om op tin of blik voorwerpen (dus ook op blik!) langs galvanischen weg anodisch een blauwzwarte tot zwarte oxydfilm neer te slaan, die harder is dan het tinoppervlak. Als badvloeistof dient een aangezuurde natriumphosphaatoplossing, terwijl een stroomdichtheid van ong. 0,03 A/cm² toegepast wordt. Met het contrast tusschen het blanke tin en de zwarte oxydlaag kan een aardig decoratief effect bereikt worden. J. J. L. Luti.

* * *

620.19 : 664.971.48

C. J. Jackson, G. R. Howat and T. P. Hoar, Discoloration and corrosion in canned cream, Part I en II. Techn. Publ. of the Int. Tin Research & Developm. Council serie A no. 49 en 72. (Den Haag, Prinsesegracht 21, gratis).

Bij het verpakken van geprepareerde room in blik ondervindt men soms moeilijkheden als gevolg van corrosieverschijnselen, die zich uiten in een verkleuring van het blik, waarin ook poriën gevormd worden. Hierbij wordt

tevens de room verontreinigd met zwarte deeltjes, hetgeen natuurlijk ontoelaatbaar is. Bij onderzoek bleek de kwaliteit van de verwerkte melk invloed te hebben, waarnaast de omstandigheden van sterilisatie en opslag van belang zijn. Door toevoeging van een geschikten stabilisator in de juiste hoeveelheid kan de verkleuring en verontreiniging van den room praktisch geheel vermeden worden. Deel II bevat de resultaten van de voortgezette en uitgebreide proeven, die in deel I beschreven zijn. J. J. L. Luti.

* * *
669.65.797.1 : 669.65.725

W. Guertler and M. Pirani, The systems tin-germanium and tin-beryllium. Techn. Publ. of the Int. Tin Research & Developm. Council serie A no. 50. (Den Haag, Prinsesegracht 21, gratis).

Na een beschrijving van de wijze van bereiden van tin-germanium-legeeringen worden de resultaten van het microscopisch onderzoek en de thermische analyse van de tinrijke legeeringen medegedeeld, waaruit volgt, dat naast primair Ge een grondmassa van Sn, waarin 0,1—0,01 % Ge is opgelost, voorkomt. Ook de mechanische eigenschappen van deze legeeringen werden onderzocht.

Verder wordt van de tin-beryllium-legeeringen eveneens de bereidingswijze medegedeeld, benevens de resultaten van het microscopisch onderzoek, waaruit bleek, dat naast primair Be een grondmassa van Sn met enkele tientallen % Be voorkomt; de samenstelling van deze grondmassa werd langs spectroscopischen weg bepaald. Ook van deze legeeringen werden enkele mechanische eigenschappen nader onderzocht. Ter vergelijking werd ook de invloed van enkele andere metalen (Sb, Bi, Pb, Zn en As) op de hardheid, rek en buigvastheid van tin bepaald.

Een aantal fraaie microfoto's der legeeringen is opgenomen.

J. J. L. Luti.

* * *
577.16/17 : 615.631.6

Dr. Hellmut Bredereck und Dr. Robert Mittag, Vitamine und Hormone und Ihre technische Darstellung. Erster Teil: Ergebnisse der Vitamin- und Hormonforschung; 2. neubearbeitete Auflage. S. Hirzel, Leipzig, 1938, 15 × 23 cm, 138 pp., RM. 7.—.

De tweede druk van het eerste deel van dit boek heeft een belangrijke uitbreiding ondergaan. Niet alleen dat het opnieuw op de hoogte van den tijd gebracht werd, sommige onderwerpen zijn nu bovendien iets uitgebreider behandeld. Zoo is bijvoorbeeld een kort maar nuttig hoofdstuk opgenomen over de stereochemie van de sterinen; het corticosteron en het tocopherol worden uitvoeriger besproken, het vitamine D 3 en de synthese van het aneurine worden behandeld.

Alle hormonen van de hypophyse tezamen worden daarentegen in vier bladzijden, het insuline in slechts twee bladzijden beschreven. In het derde deel van deze serie, dat éénige maanden geleden verscheen, vindt men dit tekort echter gecompenseerd.

Op volledigheid maakt het boek geen aanspraak. Het behandelt op overzichtelijke wijze de belangrijkste chemische feiten.

J. Lens.

* * *
621.9—294.4 : 669.143.2 : 669.018.25

C. Agte und K. Becker, Hartmetallwerkzeuge. Verlag Chemie G.m.b.H., Berlin, 1937, 234 pp., 144 fig., 19 tab., RM. 19.— (—25%).

Doordat de metaalbewerkingsmachines hoe langer hoe meer verbeterd worden, waarbij vooral de snelheid wordt opgevoerd, worden aan de gereedschappen als beitels, boren e.d., welke in deze machines gebruikt worden, steeds hogere eischen gesteld. Om aan deze eischen te kunnen

voldoen, wordt hoe langer hoe meer gebruik gemaakt van speciale stalen (sneldraaistaal) en z.g. hardmetalen, die grootendeels niet meer uit metaal, doch uit metaalcarbiden bestaan.

In het hier besproken boek vindt men uitvoerige gegevens betreffende juistens vorm en behandeling van deze hardmetaalgereedschappen, waarbij aan de chemische samenstelling nagenoeg geen aandacht geschenken wordt.

Ook blijkt het mogelijk te zijn, om glas en porselein te bewerken; dit is van belang, omdat het boren van gaten in deze materialen allesbehalve eenvoudig is.

Verder worden ook de boren voor de steenboormachines, zoals deze in den mijnbouw toegepast worden, besproken. Daarnaast komen o.m. ook nog de voor het draadtrekken gebruikte trekopeningen, mondstuksken voor het zandstralen, nauwkeurige meetinstrumenten als kalibers e.d. ter sprake.

Hoewel de meeste chemici voor dit boekje dus weinig belangstelling zullen hebben, bevat het voor andere lezers zeker belangrijke gegevens. De uitvoering is uitstekend.

J. J. L. Luti.

* * *

546(022)

K. A. und U. R. Hofmann, Anorganische Chemie, 8te Auflage. Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1939, 796 pp., 22 × 14 cm, 95 fig., RM. 19.—, geb. RM. 22.—.

Een boek, dat reeds den 8sten druk beleefde, heeft natuurlijk aan zijn doel beantwoord. Dat doel is, een snelle en prettige oriëntering op anorganisch en op theoretisch-anorganisch gebied.

Vooral voor leeraren in de chemie is de aanschaffing zeer aan te bevelen, ook wegens de geschiedkundige bijzonderheden en naamsverklaringen, die men er telkens in kan aantreffen.

Maar ook de studenten in de chemie zullen door den uitgebreiden inhoud en door de wijze van behandelen telkens tot lezen worden aangetrokken. Het hoofdstuk over den bouw van het periodiek systeem is beknopt, maar duidelijk en tot den tegenwoordigen tijd bij.

Zijver anorganisch is het boek niet. Ook de metaalorganische verbindingen worden in ruim 20 blz. beknopt, maar overzichtelijk behandeld. Wat het hoofdstuk over springstoffen betreft, hiervan worden (natuurlijk) alleen de anorganische behandeld.

In het algemeen beschouwd, is het een boek, hetwelk men telkens met genoegen zal inkijken, omdat er de anorganische chemie op veelzijdige en op duidelijke wijze in is behandeld.

J. B. Menke.

* * *

53(09)

A. Einstein en L. Infeld, Drie eeuwen physica, Van Galilei tot relativiteitstheorie en quantumtheorie, N.V. D. B. Centen's Uitg. Mij., Amsterdam, 1938, 14 × 20 cm, 319 pp., geb. f 4,25.

Dit werk biedt ons eerst een heldere uiteenzetting van het ontstaan der mechanische zienswijze sinds Galilei. Daarop wordt de ineenstorting daarvan door de ontwikkeling der optica uiteengezet. Vervolgens worden behandeld de relativiteitstheorie en de quantumtheorie, waarbij de moeilijkheden, om tot een homogene physische beschouwing te komen, niet verdoezeld worden.

Experimenten worden niet beschreven, wiskunde ontbreekt geheel. De schrijvers beperken zich tot een uiteenzetting van den ontwikkelingsgang der principiële gedachten in de physica. Zij zijn daarin uitnemend geslaagd op een voor iederen ontwikkelden leek begrijpelijke wijze.

R. Hooykaas.

* * *

539(022)

Dr. R. Houwink, Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie. Mit einem Kapitel über die Plastizität der Kristalle von Dr. W. G. Burgers. Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig, 1938, 367 pp., 16 × 24 cm, 230 afb., RM. 33.—, geb. RM. 35.—.

De inhoud van dit boek is in hoofdzaak gelijk aan dien van de oorspronkelijke Engelsche uitgave van 1937; de veranderingen beperken zich veelal tot bijwerking van de literatuurcitaties.

Het eerste deel, dat als een theoretische inleiding te beschouwen is, begint met de behandeling van de rheologische eigenschappen van de stof en de daarmee verband houdende verschijnselen zoals relaxatie, hysterese, thixotropie, enz. Hierop volgt een beschouwing van de krachten, die de structuureenheden op elkander uitoefenen, t.w. de verschillende soorten primaire en secundaire bindingen en hun invloed op de vervormbaarheid.

Hoofdstuk 4 verdient bijzondere vermelding, omdat het de structuurtypen bespreekt, die met bepaalde elastische en plastische gedragingen samenhangen. Voor de industrie van de kunstharsen is dit verband een belangrijk probleem.

Het tweede en grootste deel is gewijd aan een reeks van zeer uiteenlopende categorieën van stoffen. Het omvat, behalve het in den titel genoemde hoofdstuk over de plasticiteit van kristallen, verhandelingen over de volgende onderwerpen: amorfie stoffen (glas, harsen, bitumen), rubber, balata, gutta percha, cellulose en cellulosederivaten, eiwitten (gelatine, lijm, caseïne, wol, zijde, dierlijke weefsels), brooddeeg, verf, klei en zwavel.

Dat bij deze grote verscheidenheid wellicht nog aanvullingen te maken zijn, doet aan de waarde van het boek geen afbreuk; de schrijver is m.i. volkomen geslaagd in zijn opzet, een brug te slaan tussen wetenschappelijk onderzoeker en technoloog. Deze brug is bijzonder comfortabel, waar een vergelijking is gemaakt tussen wetenschappelijke en praktische maatstaven, zoals b.v. in het hoofdstuk over klei.

Het grote aantal afbeeldingen, voor een groot deel schematische grafieken en tekeningen, maken den inhoud zeer aantrekkelijk en verlokken den lezer tot het kennis nemen ook van die onderwerpen, welke voor hem niet van rechtstreeksch belang zijn.

Het is te verwachten, dat dit nuttige boek, hetwelk op dit gebied zeker tot de pionierswerken gerekend mag worden, zijn weg naar de velen, die met plasticiteitsproblemen e.d. te maken hebben, wel zal vinden.

J. H. D. Heine.

CHEMISCHE KRINGEN.

Haarlemsche Chemische Kring. Op Woensdag 1 Maart a.s. spreekt Dr. Ir. A. M. de Wild (den Haag) over „Verval en behoud van schilderijen“. De voornaamste punten van deze voordracht zullen zijn: opbouw van een schilderij in verschillende lagen, diagnose, physische en chemische veranderingen in de verflaag, defecten in paneelen, defecten in linnens, veranderingen in de structuur van de verflaag, „verdoeken“, veranderingen in de vernislaag, „regenereren“, de behandeling der schilderijen van Frans Hals te Haarlem.

De lezing begint te 20.15 u. precies in het Kennemer Lyceum te Overveen.

PERSONALIA, ENZ.

G. Tamman †. Op 17 December van het vorige jaar is overleden Prof. Dr. Gustav Tamman, wiens in 1923 de Bakhuus Roozeboom-medaille is toegekend. De plechtige uitreiking vindt men beschreven in Chem. Weekblad 20, 289—293 (1923), waar ook (p. 299) een en ander over zijn leven en werk is mededeeld.

* * *

Josiah Willard Gibbs. Op 11 Februari was het 100 jaar geleden, dat Gibbs te New Haven (Conn.) werd geboren. Onder den titel „Een halve eeuw phasenleer“ is in 1926

de aflevering van 18 September van het Chem. Weekblad gewijd aan Gibbs' belangrijk werk en den invloed daarvan op de onderzoeken van anderen, in 't bijzonder die van Bakhuys Roozeboom. Dit phasenleer-nummer bevat o.a. bijdragen van Le Chatelier, Wilh. Ostwald, Schreinemakers, Tammann, J. H. L. Vogt en Donnan.

* * *

Bij Kon. besluit is aan Prof. Dr. Ir. H. C. J. H. Gelissen (Maastricht) verlof verleend tot het aannemen van het eereteeken van grootofficier der orde van het Zuiderkruis van Brazilië.

* * *

Tot lid van het Historisch Genootschap te Utrecht is o.a. benoemd Dr. W. Labruyère te Arnhem.

* * *

Aan de Universiteit te Groningen zijn geslaagd: voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde E de heer P. Noteboom en voor het doctoralexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak pharmacie de heer J. I. Cohen.

* * *

Aan de Universiteit te Leiden is geslaagd voor het candidaats-examen wis- en natuurkunde E de heer S. Broersma.

* * *

Aan de Universiteit te Utrecht zijn geslaagd voor het doctoralexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak chemie, de heeren H. Bijleveld en H. Hoeflake en voor het candidaats-examen wis- en natuurkunde F de heeren J. G. A. de Krijger en G. van Wieringen.

* * *

In de vergadering van heden der afdeeling natuurkunde van de Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen spreekt Prof. Zeeman namens mejuffrouw W. A. Lub over „De isotopische constitutie van nikkel en van chroom” en Prof. Böeseken over „De sterische verhoudingen bij de cyclische acetalen der orthodiphenolen”.

* * *

Dr. H. B. J. Schurink, scheikundige bij de Bataafse Petroleum-Maatschappij en privaatdocent aan de Universiteit te Groningen, heeft in het Rotterdamse Natuurkundig Genootschap gesproken over „Aardolie en haar moderne derivaten”.

* * *

Het bestuur van het Technologisch Gezelschap te Delft is als volgt samengesteld: W. Lammers, president; N. B. de Jel, secretaris; mejuffrouw J. Rischen, penningmeesteresse; W. M. J. Werker, excursieleider; A. van Driel, commissaris.

* * *

The Institute of metals. Op 8 en 9 Maart a.s. wordt de 31ste algemeene bijeenkomst te Londen gehouden onder voorzitterschap van Dr. C. H. Desch. Op den eersten dag vinden discussies plaats over een 8-tal verhandelingen, verschenen in het Journal; de tweede dag is gewijd aan algemeene discussies over de onderwerpen: „The effect of work on the mechanical properties of non-ferrous metals” en „Industrial application of spectrography in the non-ferrous metallurgical industry”.

Nadere inlichtingen verstrekkt de secretaris, G. Shaw Scott, 4 Grosvenor Gardens, London, S.W. 1.

* * *

The Faraday Society. Van Maandag 17 tot Woensdag 19 April a.s. wordt in het Imperial College of Science te Londen een algemeene discussie gehouden over „Hydrocarbon Chemistry”. De algemeene inleiding zal worden gegeven door Prof. E. K. Rideal (Cambridge). De mededeelingen, waarvoor een 30-tal sprekers zijn uitgenoodigd (uit ons land Prof. H. I. Waterman), zijn ondergebracht in de volgende rubrieken: I: Homogeneous thermal reaction of hydrocarbons. II: Catalytic reactions of hydrocarbons. III: The mechanism of the technical synthesis and transformation of hydrocarbons (Reactions of the Fischer-Tropsch process, Hydrogenation reaction of coal and lignite, Ring closure and isomerisation. Combination of saturated hydrocarbons and olefines). IV: Olefine polymerisation (Dimerisation. Lubricants — medium molecular weight. Plastics — high molecular weight).

Nadere bijzonderheden zullen later worden medegedeeld.

* * *

Bij het Centraal Bureau voor de Statistiek (afdeeling culturele statistiek) is verschenen een *nieuwe statistiek van het hoger onderwijs*, betrekking hebbende op de studiejaren 1934/35 tot 1936/37.

* * *

Bij het Centraal Normalisatie-Bureau, Willem Witsenplein 6, den Haag, zijn de voorschriften verkrijgbaar voor de keuring van rubberonderdelen en elastiekband van gasmaskers (Mededeling 66 der Hoofdcommissie voor de normalisatie in Nederland).

* * *

Tagung der Nordwestdeutschen Chemie-Dozenten. Over deze bijeenkomst, van 7 tot 9 Juli 1939 te Seestadt Rostock, geeft inlichtingen het Chem. Institut der Universiteit Rostock.

TER BESPREKING ONTVANGEN BOEKEN.

(aanvragen te richten tot de redactie).

- S. P. Thompson, Höhere Mathematik und doch verständlich, 4. Aufl. Leipzig, Akad. Verlagsges., 1938, 238 pp., 12½ X 19 cm, RM. 6.20.
 C. G. Baert en C. Offerhaus, De practische receptuur in haar eenvoudigste vorm van oplossen tot steriliseren. I en II. W. L. & J. Brusse's Uitg.-Mij. N.V. Rotterdam, 1936 en 1938, 16 X 22 cm, 80 en 119 pp., resp. f 2.25.
 Mengen en roeren „2”. Een nieuwe serie populaire chemische recepten voor iedereen, verzameld en bewerkt door drs. L. P. Edel. ÅE. E. Kluwer, Deventer, 1938, 16 X 22 cm, 211 pp., f 2.95.
 W. Richter, Kampfstoffwirkung und Heilung. Wehr und Wissenschaft, herausgegegeben von K. Becker und E. Schumann, Bd. 26, J. A. Barth, Leipzig, 1939, 15 X 21 cm, 246 pp., 163 Abb. RM. 15.50, geb. RM. 16.70.
 P. Schoorl, Weet wat je eet! Encyclopaedie voor de voeding van mensch en dier. ÅE. E. Kluwer, Deventer, 1938, 15 X 21 cm, 148 pp., f 2.20, geb. f 2.95.
 C. V. O. Terwilliger, Internal discharges in thin oil films. The University Press, Baltimore, 1938, 20 X 26 cm, 74 pp.
 N. J. A. Taverne en N. B. van Went, Leidraad bij het onderwijs in de scheikunde, II A. Zwolle, Tjeenk Willink, 1939, 14 X 20½ cm, 160 pp., f 1.60, geb. f 1.85.
 C. S. Robinson, The elements of fractional distillation. McGraw-Hill, London, 1939, 14 X 20 cm, 267 pp., geb. 18 s.
 P. Honig e.a., Handboek ten dienste van de suikerrietcultuur en de rietsuikerfabricage op Java, I, 2. Ver. Proefst. v. d. Java-suikerindustrie, 1938, 17 X 24 em, 394 pp., geb.
 U. Dehlinger, Chemische Physik der Metalle und Legierungen. Akad. Verlagsges., Leipzig, 1939, 15 X 23 cm., 174 pp., RM. 10.40, geb. RM. 12.—.
 M. Stephenson, Bacterial metabolism. London, Longmans, Green & Co., 1939, 14 X 22 cm, 391 pp., geb. 21 s.

CORRESPONDENTIE ENZ.

De heer H. M. van Praag, leeraar bij het M.O. in Nederl.-Indië, tijdens zijn verlof hier te lande (Amsterdam-Z., Maasstraat 150) optredend als vertegenwoordiger van de Vereeniging van leeraren en leeraressen bij het M.O. in Nederl.-Indië, is bereid hun, die naar een werkkring bij het M.O. aldaar willen solliciteeren, inlichtingen te verstrekken.

* * *

Sollicitatiebrieven. Hoewel in alle advertenties, die den naam van den inzender niet noemen, verzocht wordt sollicitatiebrieven te zenden (onder zekere letters) aan het bureau te Amsterdam, worden geregeld enige brieven aan het redactiebureau in den Haag geadresseerd, soms zelfs zonder de opgegeven letters (zoodat zij op het redactiebureau worden geopend). Natuurlijk worden deze brieven weder doorgezonden naar Amsterdam en bereiken zij den inzender der advertentie (tenzij de letters niet zijn vermeld en uit den brief niet kan worden afgeleid naar welke betrekking de schrijver solliciteert).

Maar ook al ontvangt de steller der advertentie deze brieven, toch zal hij den indruk krijgen, dat de sollicitant niet nauwgezet is en later de analyse- en bereidingsvoorschriften niet nauwkeurig zal lezen. Hij zal hen achterstellen bij anderen.

VRAAG EN AANBOD *).

Correspondentie wordt over deze rubriek niet gevoerd: de Redactie zent alleen brieven door, waarvoor *men porto insluite*.

Ter overneming gevraagd:

Toestel voor de bereiding van gedestilleerd water in 't klein. Een kleine heete-lucht-sterilisator.

Een kleine droogstoof.

K. Laszwitz, Geschichte der Atomistik.

F. M. Jaeger, Elementen en atomen, eens en thans.

V. Meyer en Jacobson, Lehrb. d. org. Chemie.

Mellor, Treatise inorg. chemistry.

Ullmann, Enz. techn. Chemie, 2e druk.

N. F. Newbury, The teaching of chemistry.

Ter overneming aangeboden:

Chem. Reviews 1934 t/m 1938.

Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 1925, 1934, 1935, 1938.

J. Chem. Educ. 1935, 1936.

Laboratorium-inventaris.

Z. Elektrochem. 1894 t/m 1914; 1919 t/m 1923; 1929 t/m 1935.

Chem. Abstr. 1918 t/m 1936.

Ber. 1894 t/m 1914.

Physica 1921 t/m 1933.

Z. Physik, Bd. 4 t/m 18.

Science (Amer.) 1919 t/m 1931.

Marx, Handb. Radiologie, 5 dln.

Gmelin Kraut, Handb. anorg. Chem. 1907—1917 (12 dln.).

Stähle, Handb. anorg. Arbeitsmethoden; 5 dln.

Chwolson, Lehrb. Physik 1908—1922; 7 dln.

Lueger's Lexikon d. ges. Techn. 1914; 9 dln.

Brockhaus, Konv. Lexikon, 1910, 17 dln.

H. N. Holmes, Bibliography of colloid chemistry, 1923, 135 pp. First report on colloid chemistry and its general and industrial applications, 1917, 86 pp. Dito: second report, 1921, 154 pp. fifth report 1923, 130 pp., (with index to the five reports).

L. Fabre, Les théories d'Einstein, 1922, 255 pp.

J. Becquerel, Exposé élémentaire de la théorie d'Einstein, 1922, 205 pp.

J. Stark, Die Atomionen chemischer Elemente und ihre Kanalstrahlen-Spektra, 1913, 44 pp.

A. Sommerfeld, La constitution de l'atome et les raies spectrales, II, 360 pp.

J. F. Spencer, Les métaux des terres rares, 1922, 280 pp.

Verhandelingen van Dr. P. Zeeman over magneto-optische verschijnselen, 1921, 341 pp.

H. Copaux, Introduction à la chimie générale, 1919, 212 pp.

1 Heine centrifuge (zuurbestendig) inh. 20 l, 3000 t/min, met drijfwerk: nooit gebruikt.

Nederl. Pharmacopee, 5de uitg.

I. G. Farben, Veröff. des wissenschaftl. Zentrallab. photogr. Abt.-Agfa. Bd. V, 309 pp.

H. R. Kruyt en H. S. v. Klooster, Colloids, 1930, 275 pp.

J. G. Rutgers, Bekn. anal. meetkunde, 1925, 471 pp.

B. G. Escher, Alg. mineralogie en kristallographie, 1935, 500 pp. Chem. Weekblad, 1908—1926 in stempelband; 1927 — heden in losse afd.

Clayton, Emulsions, 3rd ed, 1935.

Findlay, The phase rule, 1911.

Abel, Bakteriologisches Taschenb., 1916.

Banson, Senior practical chemistry, 1919.

Le Blane, Elektrochemie, 1911.

Haber, Thermodynamik techn. Gasreaktionen, 1905.

Winikler—Brunik, Techn. Gasanalyse, 1919.

Zimmermann u. Mäder, Das Beizen und Färben des Holzes, 1920.

Weinschenk, Das Polarisationsmikroskop, 1919.

Böeseken, Koolwaterstofen I en II (1915 en 1916); Koolzuur- en cyaanderivaten, 1913; Beknopte scheik. der suikers, 1912.

Bakhuis Roozeboom, Heterog. Gleichgewichte, 1911, 3, 1e deel.

Economische Berichten.

Nadere inlichtingen verstrekt het Bureau der Vereeniging van de Nederlandse Chemische Industrie, Laan Copes van Cattenburch 16, Den Haag¹⁾.

Brazilië.*

Betaling van invoer in rekening-courant. Met betrekking tot

*) Wie uitvoerigere mededeeling wenst, plaats een advertentie.

¹⁾ De met * gemerkte berichten zijn ontleend aan gegevens, verstrekt door den Economischen Voorlichtingsdienst van het Departement van Economische Zaken.

de afgifte van deviezen ter betaling van leveringen in rekening-courant moet momenteel gerekend worden met een totalen wachtermijn van 165 à 225 dagen na het indienen van de devizaanvraag, terwijl die wachtermijn bij betaling van wissels ca. 105 dagen bedraagt, afgezien van de vertraging, ontstaan door correspondentie e. d.

Italië.

Natriumnitraat. Ingevolge een ministerieel decreet van 30 Januari j.l. kan een contingent van 40.000 ton natriumnitraat tot 30 Juni a.s. vrij van rechten worden ingevoerd.

Uitvoerverbot van kopersulfaat. Ingevolge een in Januari j.l. gepubliceerd decreet is de uitvoer van kopersulfaat thans verboden.

Opheffing van de belasting op benzol. Met ingang van 1 Januari 1939 is de ingevolge het decreet van 17 Oct. 1935 ingestelde verkoopsbelasting op benzol opgeheven.

Venezuela.*).

Invoerregeling. Gelijk bekend, beschouwt de Venezolaansche douanewet van 16 Juli 1938 den geadresseerde in de consulaire factuur als eigenaar van de goederen, welke naar Venezuela zijn afgezonden. Teneinde de goederen in ontvangst te kunnen nemen, is de geadresseerde verplicht binnen 4 dagen, nadat de douane aan boord is gegaan van het schip, dat de goederen binnenbrengt, 2 exemplaren van de consulaire factuur en 1 exemplaar van het cognossement in te dienen.

De Venezolaansche Minister van Financiën heeft onlangs bepaald, dat de indiening van het cognossement binnen den bepaaldeen tijd niet mag worden vervangen door een belofte het te zullen indienen. Het kwam namelijk in den laatsten tijd vrij geregeld voor, dat de douane de goederen ter beschikking van den geadresseerde stelde, ook indien deze het cognossement niet dadelijk vertoonde doch slechts beloofde zulks binnen 30 dagen te doen.

In verband met een en ander heeft bedoelde bewindsman den Venezolaanschen consulairen ambtenaar in het buitenland opgedragen, de aandacht van exporteurs van goederen naar Venezuela te vestigen op de noodzakelijkheid aan den geadresseerde dat exemplaar van het cognossement te zenden, hetwelk de consulaire ambtenaar, na het van zijn stempel te hebben voorzien, hun heeft verstrekt.

Het is van belang, dat de exporteurs dit exemplaar van het cognossement *zoop spoedig mogelijk*, bij voorkeur met de vliegpost, via New-York of via Natal, al naargelang van de eerste vertrekburt, tegelijk met de vereischte 2 exemplaren van de consulaire factuur aan den geadresseerde in Venezuela doen toekomen.

Vereenigde Staten van Amerika.

Contrôle op desinfectie- en plantenziektebestrijdingsmiddelen. Ter controle van den verkoop van desinfectie-, onkruid- en insectenverdeligmiddelen is een wetsontwerp uitgewerkt, dat normen en maatregelen bevat betrekking hebbende op vervalsching en foute aanduiding.

Zuid-Slavië.

Nieuwe invoer vergunningen. De Zuid-Slavische regeering heeft een nieuwe lijst samengesteld van goederen, die uit niet-clearing-landen, waartoe o.m. Nederland behoort, zonder vergunning van de Nationale Bank kunnen worden ingevoerd. Tot de artikelen, waarvan de invoer tot dusverre van een vergunning afhankelijk was behooren o.a. teer uit naphta (tariefpost 172), paraffineolie (tariefpost 176), borax en boriumpreparaten (tariefpost 200), geneesmiddelen en pharmaceutische preparaten (tariefpost 234—1), alsmede de niet elders in het tarief genoemde organische chemiciën (tariefpost 235—2), terwijl looiextracten (tariefpost 230), roet (tariefpost 242—1), alsmede natuurlijke en synthetische organische kleurstoffen (resp. tariefpost 237 en 238), ook thans zonder genoemde vergunning kunnen worden ingevoerd.

Evenwel blijft de invoer van o.a. ammoniumnitraat (tariefpost 201—2) en zilverzouten (tariefpost 216—2) afhankelijk van een invoer vergunning.

Zweden*).

Druiven suiker en glucose. Bij Kon. Verordening van 3 Februari j.l. is de invoer van druiven suiker en glucose afhankelijk gesteld van een invoer vergunning. Deze verordening trad 6 Februari j.l. in werking en blijft vooreerst tot 31 Maart e.k. van kracht.