

# CHEMISCH WEEKBLAD

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

Hoofredacteur: Dr. W. P. JORISSEN, Leiden, Hooge Rijndijk 15, telefoon 1449, postrekening 3569.

Redactie-bureau: 's-Gravenhage, Willem Witsenplein 6, telefoon 774520.

Redactie-Commissie: Dr. A. Bloemen (secretaris), Dr. C. Groeneveld, Dr. Ir. J. A. M. van Liempt,  
Dr. T. van der Linden en M. D. Rozenbroek.

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

INHOUD: Mededeelingen van het Secretariaat. — Commissie T. en C. — Aangeboden betrekkingen, werk, subsidies, enz. — Gevraagde betrekkingen. — Prof. Dr. H. J. Backer, De werking van natrium met pinacoline. II. De pinacolen van pinacoline en het 2, 3-ditertio-butyl-butadieen. — Verslag der vergadering van de Nederlandsche Vereeniging voor Biochemie, waarin opgenomen de lezingen van: Dr. J. Ruttink, Het verband tusschen structuur en pharmacologische werking van alkylderivaten uit de xanthine-reeks; Dr. K. C. Winkler, Complexcoacervaten als modellen voor biologische membranen; Dr. E. Hecht, Die Gerinnung des Blutes; Dr. L. H. C. Perquin, Stofwisseling bepalende factoren bij Aspergillus niger. — Dr. W. P. Jorissen, Chemische bescherming tegen aanvallen door vliegtuigen. — Boekaankondigingen. — Chemische kringen. — Personalialia, enz. — Ter bespreking 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 4 Februari 1939 genoemde  
candidaat-leden zijn thans aangenomen als gewoon resp. buiten-  
gewoon lid.

## Candidaat-leden:

- 105: Ringers (H. J.), cand. scheik. ing., Delft, v. Leeuwenhoek-  
singel 29; voorgesteld door Dr. L. H. C. Perquin en drs.  
M. Th. J. Custers, beiden te Delft.  
106: Sporzynski (Dr. A.), Warszawa (Polen), Raclawicka 3,  
Inst. Techniczny Lotnictwa; voorgesteld door Prof. Dr.  
S. C. J. Olivier te Wageningen en Dr. T. van der Linden,  
den Haag.

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

- Blz 31: Braak (Dr. H. R.), Batavia-C., Java (N. O.-I.), Lem-  
bangweg 10, techn. adv. gouvern. landbouwbedrijven.  
„ 42: Gennip (Ir. W. P. M. M. van), Voorburg (Z. H.), Park  
Vronesteyn 41, octrooigemachtigde.  
„ 46: Haverschmidt (Ir. F. J.), Pittsburg, Cal. (U. S. A.),  
Box 431, c. o. Shell Chemical Co.  
„ 68: Nouhuys (Dr. H. L. van), Delft, Insulindeweg 240.  
„ 78: Schlemper (Dr. P.), Maartensdijk (Tuindorp Utrecht),  
Dr. H. Th. 's Jacoblaan 28.  
„ 81: Sparenburg (Dr. J.), Utrecht, Mgr. v. d. Wetering-  
straat 106, scheik. b. d. Chem. fabr. A. Maschmeyer Jr.  
te Amsterdam.  
„ 89: Vogelesang (Dr. C.), Amsterdam-Z., v. Baerlestraat 112B.  
„ 92: Wegerif (Mej. dra. E.), Amersfoort, Vondellaan 43,  
bibl. b. Polak's Fruit Works.  
„ „: Weidema (Ir. M. J.), Amsterdam-Z., Beethovenstraat 89III.

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

De Commissie T. en C. zal Donderdag 13 APRIL a.s.  
geen spreekuur houden.

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

Groote melkproductenfabriek vraagt bekwamen bacterioloog  
met algemeene chemische ervaring. Zie verder de adv. in  
No. 11.

Bij den Keuringsdienst van waren te Amsterdam kan tegen  
1 Mei worden geplaatst een jonge, acad. gevormde chemicus  
of een scheik. ing. Zie verder de adv. in No. 11.

Pieter Schoen & Zn. N.V. verffabr., Zaandaan, zoeken jongen  
drs. of doctor i. d. scheikunde of scheik. ing. met belangstelling  
voor anal. en org. chem. (kunsttharsen, oliën, enz.). Zie verder  
de adv. in No. 12.

Kleine fabriek met veel perspectief zoekt als deelgenoot een  
jongen chemicus (drs. of ir.). Zie verder de adv. in No. 12.

Verfchemicus met technischen aanleg gevraagd voor uitzending  
als bedrijfsassistent van verffabriek op Java. Zie verder de adv.  
in No. 13.

Groote industriele onderneming zoekt voor een harer buiten-  
landsche chemische bedrijven een technoloog voor leidende positie  
in de techn. bedrijfsleiding. Zie verder de adv. in No. 13.

Scheikundig laboratorium zoekt jongen anorg. scheikundige.  
Zie verder de adv. in No. 13.

Instelling te 's-Gravenhage vraagt voor directe indiensttreding  
een jongen scheik. ing. (m. of vr.) met techn. aanleg, voor litera-  
tuurstudie en ass. bij bewerken van rapporten. Zie verder de  
adv. in No. 13.

## Gevraagde betrekkingen <sup>1)</sup>.

No. 523. Drs. in de scheikunde, 32 j., physico-chemicus,  
grondig theoretisch onder'egd, praktische ervaring in het werken  
met vloeibare gassen en in structuur-onderzoek met Röntgen-  
stralen, 6 jaar werkzaam bij het middelbaar onderwijs, wenscht  
van betrekking te veranderen.

No. 546. Dr. in de scheikunde, oud 29 jaar, syntheticus met  
grote ervaring op gebied van org. analyse, 2 jaar practijk org.  
synthese, 2 jaar oliën, vetten en vetprod., wenscht van betrekking  
te veranderen, ook naar buitenland. Is genegen zich financieel  
te interesseeren.

\*\* Men raadplege ook steeds de advertenties.

<sup>1)</sup> Plaatsing gratis voor leden.

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

Men wordt verzocht dadelijk bericht te zenden, indien de  
plaatsing niet meer noodig is.

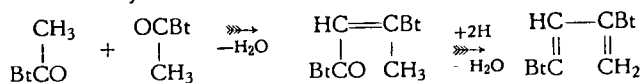
547.284.6 : 547.315.376

DE WERKING VAN NATRIUM MET  
PINACOLINE.II. DE PINACOLEN VAN PINACOLINE EN  
HET 2,3-DITERTIOBUTYL-BUTADIEN <sup>1)</sup>

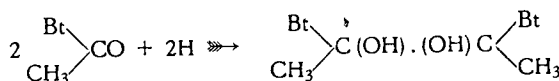
door

H. J. BACKER.

Pinacoline, blootgesteld aan de werking van natrium, ondergaat een asymmetrische condensatie, vergelijkbaar met de vorming van mesityloxyde uit aceton. In het voorgaande artikel is bewezen, dat, na afsplitsing van water, als eindproduct ontstaat het asymmetrische ditertiobutylbutadien:



Zou het nu echter niet mogelijk zijn het pinacoline, door symmetrische verdubbeling, te reduceeren tot een pinacol?



Friedel <sup>2)</sup>, die de structuur van het gewone pinacol van aceton had, opgehelderd, heeft al in 1873 de reductie beproefd van het pinacoline, dat hij nog beschouwde als den inwendigen aether van pinacol (tetramethylaethyleenoxyde). Hij kreeg pinacolinealcohol en een product, smeltende bij 69°, dat hij intuïtief het „pinacol van pinacoline” noemde, zonder er een structuur aan toe te kennen.

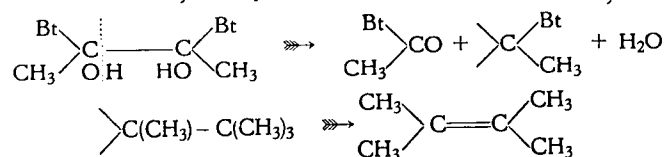
Later heeft zijn leerling Couturier <sup>3)</sup> het onderzoek weer opgevat. Na bewezen te hebben, dat pinacoline een keton is, bereidt hij Friedel's „pinacolinepinacol”, hetgeen hij behandelt met verdund zwavelzuur. In plaats van een isomerisatie tot een nieuw pinacoline, neemt hij een splitsing waar in het gewone pinacoline en tetramethylaethyleen.

Delacre <sup>4)</sup> heeft in een minutieus onderzoek deze problemen opnieuw bestudeerd, daar de vorming van het tetramethylaethyleen de gedachte opwekt aan een symmetrisch koolstofskelet van het pinacoline. Door de splitsing met azijnzuuranhydride bij 200° uit te voeren, krijgt hij als tweede product, in plaats van tetramethylaethyleen, het acetaat van pinacolinealcohol. Ten slotte acht hij toch de gebruikelijke formule van pinacoline de waarschijnlijkste, zonder ze als geheel bewezen te beschouwen.

Wij reduceerden pinacoline in aetherische oplossing met natrium en water en verkregen eveneens Friedel's product, waarvan nog geen analyse in de literatuur bekend was. Het product ontstaat, naast veel pinacolinealcohol, in een opbrengst van 8% en smelt, na herhaalde kristallisatie, bij 74.5° (73.5—74.5°). Het door Friedel genoemde lage smeltpunt (69°) wijst er op, dat hij de kristallisatie niet heeft voortgezet, totdat het smeltpunt constant bleef.

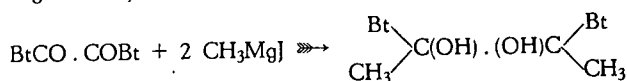
De afsplitsing van water is op allerlei wijzen beproefd, met aluin, jodium, oxaalzuur, phosphor-pentoxyde. Maar de reagentia, die werkten, splitsen tevens het molecuul geheel of ten deele. Het gevormde pinacoline werd met het ketonreagens van Evenhuis <sup>5)</sup>, tetrathiopentaerythriet, aangetoond.

Sterische opeenhooping moet schuldig zijn aan deze neiging tot verbreking van het koolstofskelet; de pinacolinealcohol, dien men als tweede product zou verwachten, verliest „in statu nascendi” een molecuul water, terwijl een methylgroep van het overblijvende tweewaardige radicaal zich verplaatst onder vorming van tetramethylaethyleen.



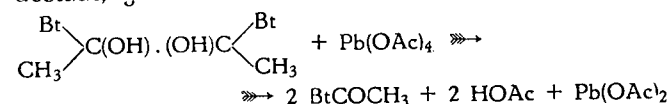
De ontleding in pinacoline en tetramethylaethyleen bewijst tevens, dat dit door Friedel beschreven reductieproduct van pinacoline in structuur verschilt van Favorsky's producten.

Ten einde de structuur van het pinacol te bewijzen, trachtten wij het te synthetiseeren langs twee wegen. Uit diacetyl met tertiobutylmagnesiumchloride werd geen kristallijn product verkregen, maar dipivaloyl (ditertiobutylglyoxaal) gaf met een overmaat methylmagnesiumjodide inderdaad een diol:

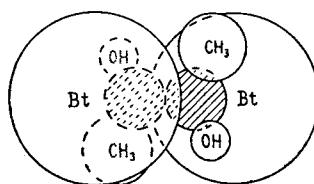
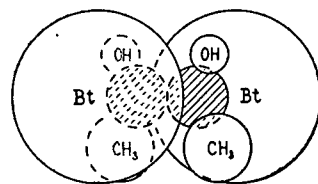


Het product had de juiste procentische samenstelling, maar het smolt bij 69° en verschilde van het bovengenoemde, bij 74.5° smeltende pinacol.

Beide verbindingen zijn symmetrisch gesubstitueerde 1,2-diolen, want, bij oxydatie door loodtetraacetaat, geven ze elk twee moleculen pinacoline.



Het verschil tusschen de beide diolen (69° en 74.5°) kan dus alleen liggen in de ruimtelijke structuur. De moleculen bevatten twee gelijkwaardige asymmetrische koolstofatomen en kunnen dus optreden in een meso-vorm en een racemischen vorm. Het is waarschijnlijk, dat de beide groote tertiobutylgroepen elkaar zoodanig hinderen, dat ze, als tegenvoeters, zich onderling zoo ver mogelijk verwijderen. De stereomere pinacolen van pinacoline kunnen derhalve aldus worden voorgesteld <sup>6)</sup>.

Fig. 1a. Mesovorm  
OH-groepen op afstand.Fig. 1b. Actieve vorm, d of l  
OH-groepen nabij.

Een keuze tusschen deze formules zou mogelijk zijn

<sup>5)</sup> N. Evenhuis, Diss. Groningen 1937, blz. 41.

<sup>6)</sup> De figuren 1 en 3 zijn ontleend aan de verhandeling van H. J. Backer, Rec. trav. chim. 57, 967 (1938).

<sup>1)</sup> Naar een voordracht, gehouden in de vergadering der Ned. Chem. Ver. te Amsterdam, 23 Dec. 1938. Eerste verhandeling, zie Chem. Weekblad 36, 205 (1939).

<sup>2)</sup> C. Friedel en R. D. Silva, Compt. rend. 76, 226 (1873).

<sup>3)</sup> F. Couturier, Ann. chim. phys. [6] 26, 497 (1892).

<sup>4)</sup> M. Delacre, Bull. soc. chim. [4] 1, 535 (1907).

met behulp van het onderzoek der oxydatie door loodtetra-acetaat. Dit reageert n.l. volgens Crigee<sup>7)</sup> sneller met een cyclisch cis-diol dan met het trans-isomeer; derhalve kan men verwachten, dat het racemische pinacol (d, l), met de naburige hydroxylgroepen, sneller zal worden geoxydeerd dan de mesovorm.

De oxydatie van het diol 69° met loodtetra-acetaat in azijnzuur bleek een bimoleculaire reactie te zijn met de snelheidsconstante 26.5 bij 20°. Bij het diol 74.5° verkreeg men in het begin een kleinere waarde (ongeveer de helft), die echter gedurende de proef nog aanzienlijk daalde. Hierdoor maakte dit diol den indruk een mengsel te zijn van twee stoffen; het langzaam reagerende bestanddeel zal op den duur overwegen en oorzaak zijn van het dalen der gemiddelde „reactieconstante”.

Tegelijk met dit snelheidsonderzoek waren eenige waarnemingen gedaan, die eveneens twijfel opwekten aan de individuele natuur van het diol 74.5°.

Terwijl het diol 69° in zure omgeving in staat bleek tot acetaalvorming, gaf het diol 74.5° onder den invloed van het toegevoegde zoutzuur een bij 88° smeltend product. Dit bleek een isomeer pinacol te zijn, dat eveneens door loodtetra-acetaat werd geoxydeerd tot twee moleculen pinacoline. Deze bimoleculaire reactie gaf bij 20° de snelheidsconstante 3.68.

Intusschen werden de smeltpunten onderzocht van mengsels van het problematische diol 74.5° met elk der zuivere diolen 69° en 88°. In beide gevallen kreeg men een eenvoudig smeltpunt diagram<sup>8)</sup> met een kryohydratisch minimum. Daarentegen bleek het smeltpunt diagram van de mengsels der zuivere diolen te zijn een drietakkige kromme met twee kryohydratische keerpunten en een maximum bij 74.5°. En de twee eenvoudige diagrammen, door verkleining in horizontale richting op de vereischte schaal gebracht, gaven samen het gecompliceerde diagram.

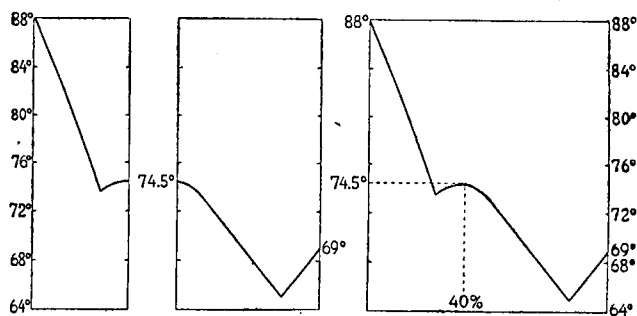


Fig. 2. Smeltdiagrammen van de binaire mengsels der drie diolen.

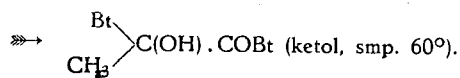
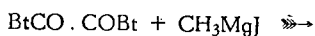
Het diol 74.5° is blijkbaar een molecuulverbinding van de diolen 69° en 88°. Een kunstmatig mengsel van 2 moleculen diol 69° en 3 moleculen diol 88° gedroeg zich net eender als het diol 74.5°, zoowel bij de smeltpuntproeven als bij het kinetisch onderzoek van de oxydatie door loodtetra-acetaat.

Het onverwachte gedrag van het diol 74.5° bij de kinetische onderzoeken deed de vraag rijzen, of men uit de snelheidsmetingen gegevens zou kunnen afleiden omtrent de hoeveelheden en reactieconstan-

ten der beide componenten. Of omgekeerd, indien deze gegevens bekend zijn, is het dan mogelijk den voortgang der reactie op een willekeurig oogenblik te berekenen en aldus de experimentele resultaten te toetsen? De beginsnelheid kan men dadelijk uit de verhouding der componenten afleiden. Bij het voortschrijden der reactie wordt het mengsel der diolen voortdurend rijker aan den langzaamsten component, waardoor men gesteld wordt tegenover een mathematisch vraagstuk. Gelukkig was Prof. J. G. van der Corput bereid zich hiervoor te interesseeren. Het gelukte hem de beide bovengenoemde problemen op te lossen<sup>9)</sup>.

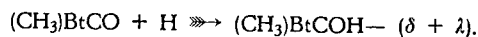
Het bewijs is dus geleverd, dat de beide syntheses — uit dipivaloyl en uit pinacoline — verschillende diolen geven. Maar hoe dit nu te verklaren?

Het dipivaloyl, de grondstof voor de eerste synthese, addeert aanvankelijk één molecuul methylmagnesiumjodide.



Het gevormde ketol is niet meer symmetrisch en het kan dus geneigd zijn, om het tweede molecuul methylmagnesiumjodide te addeeren op één van de twee denkbare wijzen. Hierbij verdient het de aandacht, dat het ketol een racemisch mengsel is; de diolen, die door voorkeur-reactie uit de optische antipoden ontstaan, moeten zijn of identiek (meso-product) of elkanders spiegelbeeld (racem. product). Het is dus begrijpelijk, dat de synthese uit dipivaloyl een enkelvoudig diol oplevert. Welke configuratie zal zijn bevoorrecht, de meso- of de racemische, dat kan men, zonder verdere hypothesen, niet voorspellen.

De tweede synthese, de reductie van pinacoline, leidt vermoedelijk in eerste instantie tot een eenwaardig radicaal, hetgeen men zich in twee enantiomorphe vormen kan denken:



Als deze enantiomorphe radicalen — van de beide soorten is een gelijk aantal beschikbaar — zonder voorkeur onderling reageren, dan zal er van den meso-vorm en den racemischen vorm evenveel ontstaan. Dit blijkt inderdaad het geval te zijn; pas na herhaalde kristallisatie krijgt men de moleculaire verbinding van 74.5°, waarin het diol 88° overweegt.

Een verrassing viel ons ten deel bij een nadere studie van de ontleding der diolen door anorganische zuren. Zij vallen uiteen in pinacoline, tetramethylethyleen en water en geven als bijproduct een bij 180° kokende koolwaterstof. De geur hiervan is typisch en herinnert tegelijk aan terpentijn en aan pepermint. Delacre<sup>10)</sup> verkreeg met phosphortrichloride en acetylchloride blijkbaar dezelfde koolwaterstof, waaraan hij voorloopig de formule  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}$  toeschreef; Delacre kon maar één dubbele binding aantoonen en slaagde er niet in de structuur vast te stellen. Door de omstandigheden der ontleding van de diolen te varieeren, gelukte het ons deze geheimzinnige koolwaterstof als hoofddproduct (ruim 60 %) te verkrijgen.

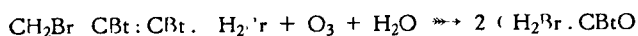
<sup>9)</sup> J. G. van der Corput en H. J. Backer, Proc. Akad. Wetenschappen Amsterdam 41, 1058 (1938).

<sup>10)</sup> M. Delacre, Bull. soc. chim. [4] 1, 541 (1907).

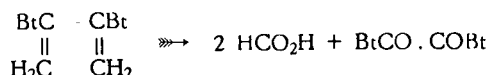
<sup>7)</sup> R. Crigee, L. Kraft en B. Rank, Ann. 507, 175 (1933).

<sup>8)</sup> Van een normaal binair smeltpunt diagram onderscheiden ze zich door de bijna horizontale richting van de kromme bij het diol 74.5°. De smeltpunten van mengsels, die in hoofdzaak uit dit diol bestaan, zijn echter niet scherp gedefinieerd.

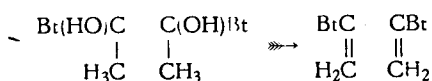
De koolwaterstof geeft door additie een dibromide  $C_{12}H_{22}Br_2$  (smp. 96—97.5°); dit bevat nog een dubbele binding, want door ozonisatie ontstaan 2 moleculen broompinacoline. Hieruit blijkt ondubbelzinnig de structuur van het dibromide.



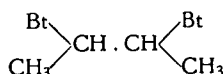
De analyse van de zuivere koolwaterstof leidt tot de formule  $C_{12}H_{22}$ . Door ozonisatie krijgt men dipivaloyl (ditertiobutylglyoxaal) en twee moleculen mierenzuur. Dus heeft men te doen met het lang gezochte (ten onrechte in de literatuur beschrevene) 2,3-ditertiobutylbutadien.



Deze koolwaterstof is blijkbaar ontstaan uit de diolen door verlies van twee moleculen water:

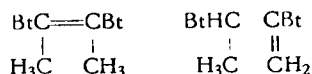


Hydrogenatie van de koolwaterstof geeft eerst een dihydraur en daarna bij hogere temperatuur de verzadigde koolwaterstof, het 2,3-ditertiobutylbutaan, een bij 191—192° kokende vloeistof.



Interessant is de invloed van de trapsgewijze verzadiging op de kleurreactie met tetranitromethaan, Werner's reagens op dubbele bindingen tussen koolstofatomen<sup>11)</sup>. Het butadien wordt hierdoor geel, het dihydraur lichtgeel, terwijl de verzadigde koolwaterstof kleurloos blijft.

Voor het dihydraur komen twee formules in aanmerking:



De eerste formule, die het meest voor de hand ligt, mist elken steun in de ozonisatie, die geen spoor pinacoline doet ontstaan. Men krijgt voornamelijk een bij 210° kokend oxyde  $C_{12}H_{24}O$ , daarnaast een weinig bij 95° smeltend zuur  $C_{12}H_{24}O_2$  en een geringe hoeveelheid mierenzuur. Dit mierenzuur wijst, overeenkomstig de tweede formule, op een dubbel gebonden methyleengroep. Er ontstaat echter zoo weinig, dat de oxydatie in hoofdzaak op andere wijze moet geschieden.

Ook krijgt men een geringe hoeveelheid van een visqueuze vloeistof, die actieve zuurstof bevat en in samenstelling overeenkomt met een ozonide ( $C_{12}H_{24}O_3$ ).

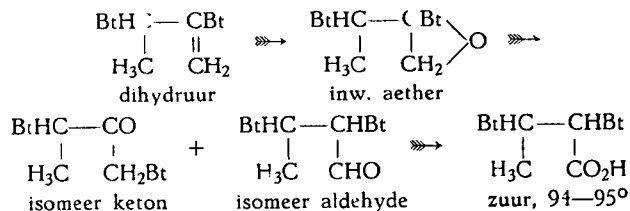
Het hoofdproduct, het oxyde, dat in betere opbrengst met behulp van perbenzoëzuur wordt verkregen, heeft hetzelfde aantal koolstofatomen als het butadien. Het geeft geen acetaat en reduceert niet, dus het is noch een alcohol, noch een primair aldehyde. Wel krijgt men bij koken met dinitrophenylhydrazine in alcoholisch-zoutzure oplossing een hydrazon (smp. tegen 172°).

Bij een poging om een acetaat te maken met behulp van azijnzuuranhydride en een spoor zwavelzuur, bleek het oxyde te reageren onder warmteontwikkeling en vorming van een paarse oplossing. Verhitting

met alcoholische kali, ter verzeeping van een eventueel acetaat, deed een kleine hoeveelheid van het bij 95° smeltende zuur ontstaan.

Al deze onverwachte waarnemingen werden pas duidelijk, toen bleek, dat het oxyde door zuren wordt geïsomeriseerd tot een mengsel van dezelfde samenstelling  $C_{12}H_{24}O$ . Dit mengsel geeft een dinitrophenylhydrazon van de juiste samenstelling, maar met een onscherp smeltpunt (tegen 172°); het is dus vermoedelijk verontreinigd met een isomeer. Een deel van het mengsel wordt door de lucht langzaam en door een overmaat waterstofperoxyde of perbenzoëzuur snel geoxydeerd tot een bij 94—95° smeltend zuur  $C_{12}H_{24}O_2$ . Het deel, dat niet vatbaar is voor oxydatie, geeft een bij 176° smeltend dinitrophenylhydrazon.

Deze eigenschappen wijzen er op, dat het oxyde een epoxyverbinding is, die door zuren wordt geïsomeriseerd. Hierbij kan vooreerst een primair aldehyde ontstaan, de grondstof voor het gevormde 2,3-ditertiobutylboterzuur (94—95°). Het niet oxydabele bestanddeel van het mengsel der gevormde isomeren geeft een hydrazon en moet dus een keton zijn; indien het ontstaat door pinacolisatie van het oxyde, kan het de onderstaande structuur hebben.



Het is van belang het nieuwe butadien, waarnaar reeds lang was gezocht, te vergelijken met het asymmetrische 1,3-isomeer. Dit 1,3-ditertiobutylbutadien is een bij 172° kokende vloeistof, die in de koude gemakkelijk zwaveldioxyde afdeert, onder vorming van een kristallijn sulfon.

Dezelfde reactie werd beproefd bij het 2,3-ditertiobutylbutadien, doch zonder resultaat; noch in de koude, noch in de warmte werd zwaveldioxyde opgenomen.

Daarna namen we onze toevlucht tot het maleinezuuranhydride, dat zich gemakkelijk afdeert aan alle eenvoudige butadienen. Maar ook deze additie mislukte.

De oorzaak kan alleen liggen in de twee naburige volumineuze tertiobutylgroepen. Maakt men een model van twee onderling gebonden koolstofatomen (de twee onderste van fig. 3), die elk het koolstofskelet van een

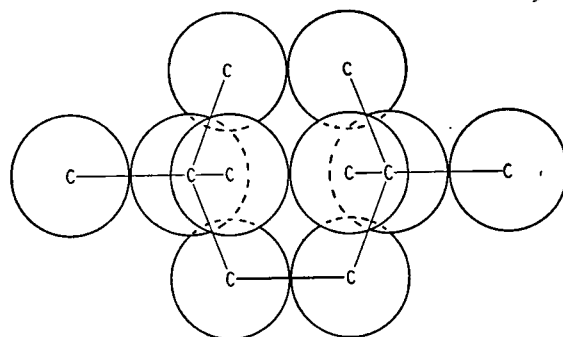


Fig. 3. Koolstofskelet van ditertiobutylaethaan. ( $CH_3)_3C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_3$ , speciale stand.

tertiobutylgroep dragen, dan blijken bij draaiing de tertiobutylgroepen alleen dan elkaar rakelings te pas-

<sup>11)</sup> A. Werner, Ber. 42, 4327 (1909).



In een tetraëder  $ABCD$  (fig. 6 boven) ontmoeten de zwaartelijnen of hoogtelijnen, b.v.  $AF$  en  $BG$ , elkaar in het middelpunt  $M$ ; ze verdeelen elkaar in stukken, die zich verhouden als 3:1, b.v.  $AM = 3 MG$ . Den rechthoekigen driehoek  $AGM$ , waarin hoek  $AMG$  het supplement is van den valentiehoek ( $AMB = \alpha$ ), brengt men over naar fig. 6, onder. Men teekent met  $M$  als middelpunt en  $MG = r$  als straal, een cirkel (doorsnede ingeschreven bol van den tetraëder) en daarna een grooteren cirkel, die den kleinen cirkel raakt in  $F$  en de raaklijn  $AG$  met hem gemeen heeft.

$$AM = 3 MG = 3r \text{ en eveneens } AN = 3 NP = 3R$$

$$r + R = MN = AN - AM = 3R - 3r.$$

Dus  $R = 2r$ , in overeenstemming met hetgeen volgens de eerste berekening werd gevonden.

Dit eenvoudige mathematische resultaat kan nog op verschillende wijzen tot uitdrukking worden gebracht. Hoek  $MAG$  is  $\alpha - 90^\circ = 19\frac{1}{2}^\circ$ . Verdubbelt men dezen hoek, dan omspannen de beide beenen de twee cirkels. Maakt men een hollen kegel met een tophoek van  $39^\circ$ , dan passen hierin een aantal bollen juist op elkaar, indien hun stralen zich verhouden als 1:2:4:8 enz.

Keeren we nu terug tot het 2,3-ditertiobutylbutadieen. De twee centrale koolstofatomen zijn in hun onderlinge bewegingen beperkt door de twee volumineuze tertiobutylgroepen, die elkaar den weg versperren. De gemiddelde van alle mogelijke configuraties is die, waarbij de tertiobutylgroepen zoo ver mogelijk van elkaar verwijderd zijn.

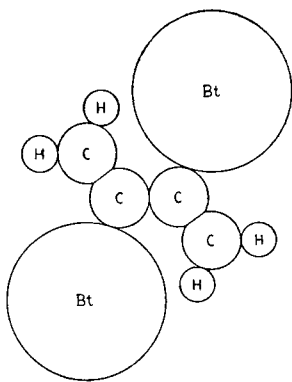


Fig. 7. Molecuulmodel van 2,3-ditertiobutylbutadieen, gemiddelde configuratie.

Bij deze configuratie is ook de afstand tusschen de beide dubbel gebonden methyleengroepen zoo groot mogelijk.

Men kan dezen afstand bepalen bij het molecuulmodel van butadieen. In fig. 8 zijn A, B en C de koolstofatomen 1, 2 en 3 van het butadieen. Is D het vierde koolstofatoom, dan liggen de beide methyleengroepen  $CH_3$  zoo dicht mogelijk bij elkander; stelt echter E het vierde koolstofatoom voor, dan zijn de methyleengroepen zoo ver mogelijk van elkander verwijderd.

Bij het model ABCD kunnen we spreken over „naburige ligging” en bij ABCE over „verwijderde ligging”. De woorden cis-trans gebruiken we hier liever niet, omdat B en C niet dubbel gebonden zijn. Hoek  $\beta$  is niet de gewone tetraëdrische valentiehoek, maar de hoek tusschen één tetraëdrische valentie en het vlak van twee andere. Deze stompe hoek wordt bepaald door de betrekking  $\tan \beta = -\sqrt{2}$  of door  $\beta = 180^\circ - \frac{1}{2}\alpha$ , waarin  $\alpha$  den tetraëdrischen valentiehoek  $119^\circ 28'$  voorstelt. Men vindt  $\beta = 125^\circ 16'$ , afgezien van mogelijke veranderingen door de aanwezigheid van substituenten aan de koolstofatomen B en C.

Verder heeft men in de figuur 8:  $BC = 1.54 \text{ \AA}$  en  $AB = CD = CE = 1.45 \text{ \AA}$ .  $DE = 2 AB \cos (\beta - 90^\circ)$ .

$$AD = BC + 2 AB \sin (\beta - 90^\circ) = 3.21 \text{ \AA}.$$

$$AE = \sqrt{(DE^2 + AD^2)} =$$

$$\sqrt{4 AB^2 + BC^2 + 4 AB \cdot BC \sin (\beta - 90^\circ)} = 3.99 \text{ \AA}.$$

De afstand tusschen de centra der koolstofatomen 1 en 4 van het butadieen is dus in den verwijderden stand ongeveer één vierde grooter dan in den naburigen stand.

Nu wordt het begrijpelijk, dat het betrekkelijk kleine waterstofmolecuul den grooten afstand tusschen de

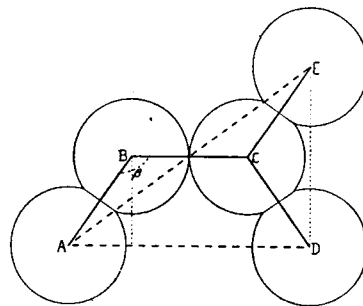


Fig. 8. Twee uiterste configuraties van butadieen, met de methyleen-groepen (en de dubbele bindingen) in naburige ligging (ABCE) en verwijderde ligging (ABCD).

koolstofatomen 1 en 4 van het geconjugeerde systeem (fig. 7) niet kan overspannen en dat het, in tegenstelling met de aanvankelijke verwachting, zich addeert aan de koolstofatomen 1 en 2. Wellicht belemmeren bovendien de in den weg liggende tertiobutylgroepen het tot stand komen van een dergelijke overspanning.

Ook het falen der additie van zwaveldioxyde en zelfs van maleinezuuranhydride kan worden geweten aan den ongunstigen stand der beide dubbele bindingen. Daar hier een cyclus moet worden gevormd, kan ook nog de ongunstige richting der beschikbare valenties een rol spelen.

Bij de additie aan de koolstofatomen 1 en 4 van het butadieen moeten de koolstofatomen 2 en 3 zich met een tweede valentie (electronenpaar) binden, die ze onttrekken aan hun bindingen met de koolstofatomen 1 en 4. Neemt men aan, dat hiervoor twee valenties dienen, die aan dezelfde zijde liggen van het vlak der koolstofatomen 1, 2, 3, 4, dan zal additie van  $X_2$  aan het butadieenmodel met „verwijderde” ligging der methyleengroepen een trans-product geven.

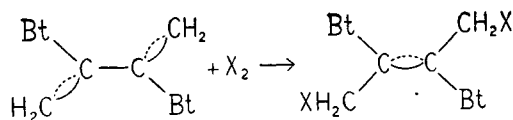


Fig. 9. Additie van  $X_2$  aan 2,3 ditertiobutylbutadieen.

Werd nu zwaveldioxyde (of maleinezuuranhydride) geaddieerd op dezelfde wijze als  $X_2$  in het boven genoemde geval, dan zou zich een cyclisch product vormen van een zeer onwaarschijnlijke structuur, die door het schema van fig. 10 kan worden voorgesteld.

Eigenberger<sup>12)</sup> kende aan het door hem verkregen isomeer van het isopreensulfon een dergelijke gewrongen configuratie toe, die echter reeds is weergelegd en dus niet meer in aanmerking behoeft te worden genomen; het is n.l. gebleken, dat deze isomerisatie neerkomt op een verplaatsing van de dubbele bin-

<sup>12)</sup> E. Eigenberger, J. prakt. Chem. [2] 129, 316(1931).

ding naar de zijde der alkylgroep<sup>13</sup>). Een dergelijke fumaroïde structuur — alleen denkbaar bij groote cycli — heeft men bij onverzadigde cyclische verbindingen nooit aangetroffen. Vervangt men in de boven ge-

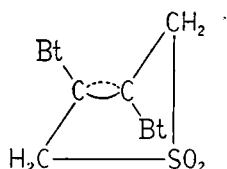


Fig. 10. Schematische voorstelling van een „trans”-butatieen-sulfon (zeer onwaarschijnlijke configuratie).

noemde voorstellingen de dubbele bindingen door dubbele elektronenparen, dan is het resultaat der additie hetzelfde.

Er behoeft nauwelijks op gewezen te worden, dat deze beschouwingen over de additie aan geconjugeerde dubbele bindingen speculatief zijn, daar zelfs bij één dubbele binding de additie niet volgens vaste regels geschiedt.

Voor het uitblijven der additie van zwaveldioxyde en maleinezuuranhydride houdt men dan echter nog de eerste twee verklaringen over, den relatief grooten afstand der methyleengroepen (en dubbele bindingen) en de versperring door de beide tertio-butylgroepen.

Ook is het niet waarschijnlijk, dat er ontstaat een normale vlakke ring (cis) van 5 of 6 atomen, met tertio-butylgroepen aan de dubbel gebonden koolstofatomen. Volgens het model kunnen deze volumineuze groepen nog wel geplaatst worden, maar ze zullen elkaar ongetwijfeld hinderen.

Overziet men de resultaten van dit onderzoek, dan blijkt de aard der reactie van natrium met pinacoline af te hangen van de al- of niet-aanwezigheid van water. In watervrije omgeving bewerkt natrium de condensatie van twee moleculen tot verbindingen met een asymmetrisch koolstofskelet. In tegenwoordigheid van water daarentegen wordt pinacoline, onder verdubbeling, gehydrateerd tot een pinacol.

Het schijnt zonderling, dat het optreden van een dezer twee mogelijke en geheel verschillende reacties de andere volkomen zou uitsluiten. Inderdaad gaf de tweede reactie (met water) een kleine hoeveelheid van een bijproduct, hetgeen door dehydratie overging in het asymmetrische butadieen, dat bij afwezigheid van water het hoofdproduct vormt<sup>14</sup>).

Het meest verrassende resultaat van dit onderzoek is, dat het bij de studie van de ontleding der diolen heeft geleid tot het 2,3-ditertio-butylbutadieen. Het enorme volumen van de naburige tertio-butylgroepen dringt aan deze koolwaterstof een structuur op, die haar ongeschikt maakt voor „cyclische additie”.

Groningen, Organ. Chem. Laboratorium der Rijks-universiteit.

577.1 : 061.2 (492)

# NEDERLANDSCHE VEREENIGING VOOR BIOCHEMIE. (SECTIE DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING).

Verslag over het jaar 1938 en de gehouden lezingen.

In het jaar 1938 is het aantal leden nog iets gestegen, n.l. van 155 tot 161, zoodat de positie van de vereeniging in quantitatieven zin bevredigend genoemd mag worden. Ook in qualitatieven zin was het afgelopen jaar gunstig te noemen. Wederom werden twee vergaderingen gehouden, die zich in een behoorlijk bezoek mochten verheugen, en waarvan de voordrachten, zooals uit de discussie bleek, vaak veel belangstelling wisten te wekken.

De vergaderingen werden gehouden op 4 Juni in het laboratorium voor medische chemie te Leiden en op 5 November in het histologisch laboratorium te Amsterdam.

Overdrukjes van de gehouden voordrachten zijn bij het jaarverslag gevoegd.

Het bestuur onderging de volgende wijzigingen: Prof. Dr. W. E. Ringer trad af, wegens het verstrijken vanden tweejaarlijkschen termijn en werd vervangen door Prof. Dr. F. Kögl. Voorts vertrokken Prof. Dr. I. Snapper en Dr. H. G. K. Westenbrink voor vrij langen tijd naar het buitenland, wat voor hen reden was, hun mandaat ter beschikking te stellen. Zij werden vervangen door Prof. Dr. S. van Creveld en Prof. Dr. H. J. C. Tendela, laatstgenoemde als afgevaardigde van het algemeen bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging. Bovendien, tezamen met Prof. Dr. J. Smit als voorzitter, en ondergeteekende als secretaris, vormen dus op het oogenblik het bestuur.

Een woord van dank past ook in dit verslag aan Dr. H. G. K. Westenbrink, die gedurende vele jaren zijn krachten aan onze vereeniging wijdde.

Ook dient vermeld, dat in den loop van dit jaar Prof. Sjollem, die indertijd den stoot gaf tot de oprichting van onze vereeniging, ter gelegenheid van zijn aftreden als hoogleeraar tot eerlid werd benoemd.

Het bestuur deed in dit jaar ernstige pogingen om te komen tot een fusie, of althans een nauwere samenwerking, met de andere twee vereenigingen, die gedeeltelijk het biochemisch gebied bestrijken, n.l. de Vereeniging voor Physiologie en Pharmacologie en de Stichting voor Biophysica. Hoewel ons streven naar één vereeniging voorloopig nog wel tot de idealen gerekend moet worden, werd zeker een basis tot nauwere samenwerking gelegd, zoodat moeilijkheden omtrent vergaderdata e.d. in de toekomst waarschijnlijk vermeden zullen kunnen worden.

In de vergadering op 5 Nov. 1938 te Amsterdam sprak Dr. I. Ruttink (Utrecht) over „Het verband tusschen structuur en pharmacologische werking van alkylderivaten uit de xanthinereeks”.

In deze voordracht werden in hoofdzaak nog niet gepubliceerde gegevens behandeld.

Onderzocht werden het 1,3,7-triaethylxanthine (homoloog van coffeine), 1,3-diaethylxanthine (homoloog van theophylline), 3,7-diaethylxanthine (homoloog van theobromine), 1,7-diaethylxanthine

<sup>13</sup>) H. J. Backer en J. Strating, Rec. trav. chim. 54, 618 (1935). E. de Roy van Zuydewijn, Rec. trav. chim. 56, 1053 (1937).

<sup>14</sup>) H. J. Backer, Rec. trav. chim. 57, 978 (1938).

(homoloog van paraxanthine), 3-mono-aethylxanthine, 7-mono-aethylxanthine (homoloog van heteroxanthine) en het xanthine zelf. Het 1-mono-aethylxanthine werd niet onderzocht. Verder werden behandeld de methylxanthinen: coffeine, theophylline en theobromine.

De aethylxanthinen werden gedeeltelijk bereid door alkyleering van de xanthine-kern (3-mono-; 3,7-di-; 1,7-di- en 1,3,7-triaethylxanthine) onder verschillende omstandigheden, gedeeltelijk met behulp van (gewijzigde) syntheses van Traube (1,3-di- en 7-mono-aethylxanthine).

Bij het onderzoek van de genoemde verbindingen op het hart van *Rana esculenta* (de waterkikker) bleek het lastig te zijn, een wetmatig verband tusschen structuur en inwerking op te stellen; de indruk werd echter verkregen, dat de aethylxanthinen sterker prikkelend werken dan de (overeenkomstige) methylxanthinen, met dien verstande echter, dat 1,3,7-triaethylxanthine sterk toxisch werkt. Ook de inwerking van deze xanthinederivaten op het volgens de methode van Langendorff geïsoleerde cavia-hart (hart van het Guineesche biggetje) werd onderzocht. Hoewel het cavia-hart wegens zijn onregelmatige werking (extra-systolie!) geen ideaal proefobject bleek te zijn, werd dit zoogdierhart gekozen, omdat te verwachten was, dat het door zijn kleinheid (nauwe coronairvaten!) weinig substantie zou vereischen. Zoowel op normale als op tevoren met chloraalhydraat vergiftigde harten werd de stimulerende werking der xanthine-verbindingen onderzocht. Hoewel het normale cavia-hart in situ ook zeer onregelmatig werkt\*), bleek de onregelmatigheid van de hartswerking sterk te verbeteren door het hart te doorstromen met oplossing van Locken-Ringer, die  $\frac{3}{4}$  van het normale  $\text{CaCl}_2$ -gehalte bevat (0.18 g per l in plaats van 0.24 g per l).

De resultaten van dit onderzoek waren meestal in overeenstemming met die van het onderzoek over de werking op esculenta-harten, terwijl ook hier de indruk werd verkregen, dat de aethylxanthinen over het algemeen sterker werken dan de overeenkomstige methylxanthinen. Zoo werkt 1,3,7-triaethylxanthine duidelijk sterker dan zijn lagere homoloog: coffeine. Theophylline en 1,3-diaethylxanthine werken echter ongeveer even sterk. Daarentegen werkt 3,7-diaethylxanthine veel sterker dan theobromine. 1,7-Diaethylxanthine werkt slecht, 3- en 7-mono-aethylxanthine werken zwak op gezonde, goed op met chloraalhydraat vergiftigde harten, terwijl met xanthine het omgekeerde het geval is. Deze feiten werden toegelicht door reproductie van verschillende mechanocardiogrammen van het cavia-hart.

Uit proeven over de diuretische werking van de xanthineverbindingen bij intacte konijnen, de wekkende werking, tegenover den normalen physiologischen slaap bij honden en de spierverskortende werking bij de kuitspier (*M. gastrocnemius*) van graskikkers (*Rana temporaria*) bleek unaniem, dat de aethylxanthinen sterker physiologisch werken dan de overeenkomstige methylxanthinen, terwijl de plaatsisomerie, die de relatieve sterkte van inwerking bij de methylxanthinen bepaalt, dezelfde rol speelt bij de aethylxanthinen. Bij het spieronderzoek bleek tevens, dat die alkylxanthinen, welke de sterkste spierverskorting veroorzaken, deze tot stand

doen komen in den relatief langsten tijd — m.a.w.: de diffusie + destructie van het sarkoplasma door de alkylxanthinen in de spier heeft steeds met dezelfde snelheid plaats.

Eerst kort geleden werd de inwerking van de genoemde xanthineverbindingen op de ademhaling van het met morfine verdoofde, overigens intacte konijn, onderzocht. Aan de hand van reproducties van curven, die het verloop van de ademfrequentie weergaven en van eenige grafieken werd aangetoond, dat ook hier de aethylxanthinen duidelijk werkzaam zijn dan de overeenkomstige methylxanthinen, terwijl de plaatsisomerie bij de aethylxanthinen dezelfde rol speelt als bij de methylxanthinen. Zoo werkt 1,3,7-triaethylxanthine enorm veel sterker dan coffeine; 1,3-diaethylxanthine werkt duidelijk sterker dan theophylline; theobromine werkt practisch niet, 3,7-diaethylxanthine daarentegen zeer merkbaar. 1,7-Diaethylxanthine werkt nauwelijks merkbaar en de lagere xanthineverbindingen bleken met de gevolgde methodiek in het geheel geen werking te ontplooiën. Tenslotte werd de mogelijkheid van therapeutische toepassing van verschillende der besproken verbindingen behandeld.

Samengevat, blijken dus de volgende regelmatigheden in het verband tusschen de structuur en de pharmacologische inwerking bij de besproken alkylxanthinen te bestaan:

a. De aethylverbindingen werken sterker dan de overeenkomstige methylverbindingen. Dit is een regel, die men veelal in de pharmacologie tegenkomt.

b. De plaatsisomerie speelt bij de aethylxanthinen dezelfde rol als bij de methylxanthinen. De isomerie als inwerking-bepalende factor moet een dieperen zin hebben. Van de dialkylxanthinen werken de 1,3-substituenten verreweg het sterkst.

c. Verder bleek ook de alkyleeringsgraad een belangrijke factor te zijn. Xanthine en de monoalkylxanthinen werken over het algemeen zwak. De dialkylxanthinen werken zeer duidelijk sterker, terwijl de trialkylxanthinen sterker werken dan de dialkylxanthinen. Dit is duidelijk bij de trialkylxanthinen t.o.v. de 1,7- en 3,7-dialkylxanthinen. Slechts de 1,3-dialkylderivaten werken soms zóó krachtig, dat zij even sterk of zelfs iets sterker werken dan de 1,3,7-trialkylverbindingen.

Over het algemeen gaan de genoemde regelmatigheden bij deze interessante groep van verbindingen op met een consequentie, die men zelden aantreft in de pharmacologie.

Dr. K. C. Winkler (Leiden) sprak over „Complexcoacervaten als modellen voor biologische membranen”.

#### I. Complexcoacervatie.

Voegt men twee tegengesteld geladen hydrophile solen bijeen, dan kan zich, eerst in druppeltjesvorm, dan als vloeibare laag een zeer kolloidrijke phase afscheiden: het complexcoacervaat<sup>1)</sup>.

Deze „ontmenging” ontstaat door een bijzonder mechanisme.

De deeltjes der oorspronkelijke solen trekken elkaar aan met een kracht  $\frac{e_1 \times e_2}{D d^2}$  de effectieve attractie,

<sup>1)</sup> H. G. Bungenberg de Jong, *Kolloid-Z.* 80, 221 (1937).

\*) Pratt, *J. Physiol.* 92, 268 (1938).

waarbij  $e$  de lading van een deeltje,  $d$  hun afstand en  $D$  de diëlectriciteitsconstante voorstelt.

De deeltjes zouden botsen en uitvlokken, indien niet op een bepaalden afstand een afstotende kracht evenwicht maakte. Deze kracht is de neiging der deeltjes om water te binden ( $h$  = hydratatie-eigening).

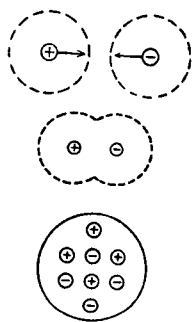


Fig. 1.

De deeltjes, op deze wijze tot op korten afstand van elkaar bijgedrongen, zullen een gedeelte van hun watermantels verliezen en zich met het resterende hydratatiewater afscheiden. Een door de ladingstegenstelling afgedwongen dehydratatie dus.

Uit de evenwichtsvoorwaarde,  $\frac{e_1 \times e_2}{h_1 + h_2} = d^2$ , volgen de eigenschappen van deze systemen:

1. In een bepaald systeem is  $d$  constant.
2. In een elektrisch veld kan men de deeltjes uit elkaar trekken (desintegratie).
3. De viscositeit van een complex met zijn evenwichtsvloeistof is kleiner dan de som der partiele solviscositeiten (dehydratatie).
4. Neutraalzouten verminderen de werking van de deeltjeslading naar buiten;  $e_1 \times e_2$  neemt af,  $d$  neemt toe. Tenslotte wordt het complex opgeheven. Hierbij treedt een valentiebundel op voor kationen zoowel als voor anionen.
5. De electrophoresesnelheid van een complex wordt door  $(+e_1) + (-e_2)$  bepaald; neutraalzouten met meerwaardig kation zullen vooral  $(-e_2)$  afschermen en dus positiveren. Zouten met meerwaardig anion negativeren. (Doorlopende valentiebundel).

Complexe systemen met analoge eigenschappen kan men ook krijgen met een polyvalent ion (ook lading en hydratatie) en één kolloïd (autocomplex-coacervatie).

## II. Permeabiliteitstheorieën.

A. 1. Zeeftheorie (Traube), permeabiliteit van een stof afhankelijk van porediameter en molecuulgrootte. Permeabiliteitsveranderingen moeten veranderingen van den porediameter zijn. 2. Electrolyt-permeabiliteit wordt bepaald door de lading ( $\zeta$ -potentiaal) van de porie (Michaelis).

B. Lipoidtheorie (Overton), permeabiliteit afhankelijk van de oplosbaarheid in de membraanlipoiden (parallel aan oplosbaarheid in oliën).

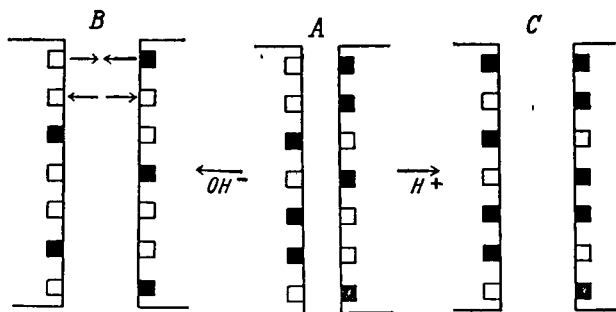
C. Synthese van A en B tot één model bleef steeds onbevredigend (Clowes, emulsietheorie; Nathanson, mozaiktheorie).

De theorie der complexsystemen (Bungenberg de Jong) is wel tot deze synthese in staat.

III. Complexen als model voor de poretheorie. Variabele porediameter<sup>2)</sup>.

<sup>2)</sup> K. C. Winkler, Diss. Leiden, 1938.

1. De constante afstand ( $d$ ) in een complex kan als pore worden opgevat.
2. Deze pore is geladen.
3. De lading en de diameter van de pore kunnen door de electrolytsamenstelling van het milieu worden



|                        |                        |                        |
|------------------------|------------------------|------------------------|
| 5 × attractie ) ruime  | maximale attractie     | 5 × attractie ) ruime  |
| 2 × afstooting ) porie | nauwste porie          | 2 × afstooting ) porie |
| negatieve membraan     | ongeladen membraan     | postieve membraan      |
| kationen selectief     | grootste stevigheid    | anionen selectief      |
| ← anionen verwijderen  | weinig permeabel       | ← anionen vernauwen    |
| kationen vernauwen →   | niet selectief         | kationen verwijderen → |
| antagonisme tusschen   | alle ionen verwijderen |                        |
| een en tweewaardige    |                        |                        |
| kationen               |                        |                        |

Fig. 2.

geregeld. In fig. 2 is dit voor een eiwit ter weerszijden en bij het I.E.P. schematisch voorgesteld.

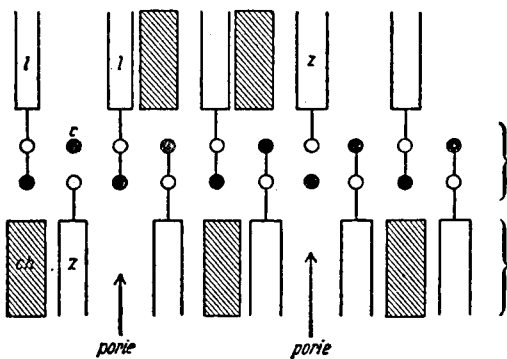
## IV. Lipoiden als complexdeelnemers.

De lange vetketens in het lecithinemolecule doen in complexen van deze stoffen een tweede attractiekracht optreden, n.l. de London-van der Waalsche krachten tusschen de paraffine-ketens. Dit ontstane koppel bewerkstelligt een richting der lecithinemoleculen (filmvorming). Organische stoffen zullen deze apolaire attractie versterken indien zij zelf paraffine-natuur hebben (krimping); dragen zij een of meer polaire groepen in hun molecule, dan zullen zij de attractie verminderen (zwellings<sup>3)</sup>).

De toenemende complex-neiging van lecithinesolen door sensibilisatie met cholesterine, trioleïne, etc. is eveneens aan deze van der Waalsche krachten toe te schrijven.

## V. Membraanmodel.

Complexen met lipoiden als component geven de mogelijkheid een membraanmodel te ontwerpen waar enerzijds het electrolyt-milieu bepalend is voor den



II = laag der complexbetrekkingen; zetel der selectiviteit, der pH en electrolytgevoeligheid, der elektrische regulatie der porenwijdte.  
I = laag der paraffineketens, regulatie der porenwijdte door organische stoffen.

Fig. 3.

$c$  =  $Ca^{++}$ -ion,  $l$  = lecithinemolecule,  $z$  = lipoidzuurmolecule,  $ch$  = sensibilisatormolecule (cholesterine).

<sup>3)</sup> H. G. Bungenberg de Jong en medewerkers, *Protoplasma* 28, 352, 498, 544 (1937); 30, 206 (1938).

porendiameter (laag II, fig. 3); anderzijds organische stoffen hun krimpde of zwellende werking op de laag van gerichte vetzuurketens kunnen ontplooiën.

Vanaf het oogenblik, dat men de intermoleculaire ruimte als porie opvat, is de tegenstelling lipoidtheorie—porentheorie vervallen, daar lipoidoplosbaarheid, ophooping tusschen de lipoidmoleculen, dat is . . . in de porie, beteekent. Het voorkomen van deze soort membranen is aan erythrocyten vastgesteld.

#### VI. Algemeene beteekenis.

Tal van hormonen, vitaminen en carcinogene stoffen, die in hun moleculebouw aan cholestherine herinneren, zullen de permeabiliteit sterk beïnvloeden.

De verandering der permeabiliteit, die hieruit resulteert, zal aanleiding geven tot verandering der celstofwisseling (membraan als materie-sluis; katalyse door regulatie van aan- en afvoer) en tot ionenverplaatsing (membraan als energie-sluis) en daarmee tot electricische prikkels, etc.

Dr. E. Hecht (Leiden), sprak over „Die Gerinnung des Blutes“; hij behandelde de ontwikkeling der bestaande theorieën en zijn eigen daarmee samenhangende onderzoekingen.

Ein von Virchow 1856 Fibrinogen benannter Eiweiskörper des Blutes wird auf eine vielumstrittene Weise in das Endprodukt der Gerinnung, in Fibrin umgewandelt. Alexander Schmidt, der Begründer der Lehre von der Blutgerinnung, entwickelt, gestützt und erweitert durch Arbeiten von Hammarsten, Fuld, Bordet, Morawitz u. a. die vielfach angegriffene, jedoch noch nicht weiter widerlegte Fermenttheorie. Nach dieser entsteht aus einer unwirksamen Vorstufe des Fibrinfermentes, dem Prothrombin unter Mitwirkung von löslichen Ca-Salzen und den thromboplastischen Substanzen (bzw. der Thrombokinasen) in der 1. Phase des Gerinnungsprozesses das Thrombin, das in der 2. Phase mit dem Fibrinogen das Gerinnungsendprodukt Fibrin bildet. In der 3. Phase erfolgt die Retraktion des Koagulums und die Auspressung des Serums. Von den zahlreichen Namen für die einzelnen Komponenten entsprechen einander annähernd Prothrombin (A. Schmidt), Thrombogen (Nolf, Morawitz), Serozym (Bordet) und Plasmozym (Fuld), ebenso die zymoplastischen Substanzen (A. Schmidt), Thrombozym (Nolf), Thrombokinasen (Morawitz) und Zytozym (Fuld). Der bedauerliche Mangel einer einheitlichen Nomenklatur erklärt sich daraus, dass jeder Forscher mit dem von ihm benannten Körper bestimmte Vorstellungen verbindet, dass jeder nach eigenen Versuchsanordnungen arbeitet und dass von einer wirklichen Reindarstellung der einzelnen Komponenten des Blutgerinnungsprozesses nicht die Rede sein kann, ganz abgesehen von methodischen Schwierigkeiten wie z. B. der reproduzierbaren Bestimmung der Blutgerinnungszeit. Diese Tatsachen beeinträchtigen eine rasche Entwicklung der Blutgerinnungsforschung.

Der Vortragende demonstriert seine nach Fischer modifizierte Methodik zur Bestimmung der Blutgerinnungszeit und erläutert anhand eines Rechenbeispiels, dass die von Fischer angegebene Ermittlung der „Gerinnungseinheiten“ zur Charakterisierung der Gerinnungsaktivität von Substanzen nicht beibehalten werden kann. Es wird auf Zusam-

menhänge zwischen den Selbstgerinnungszeiten der jeweils verwendeten Plasmen (die von Fall zu Fall variieren) und den durch Zusatz gleicher gerinnungsaktiver Substanzen erhaltenen zugehörigen Gerinnungszeiten hingewiesen; ebenso auf die Abhängigkeit der Gerinnungszeiten von analytisch fassbaren Einzelheiten der verwendeten Plasmen (ausführliche Veröffentlichung demnächst). Anhand graphischer Darstellungen wurden folgende Fälle demonstriert. An zwei Hühnerplasmen wurde die Einwirkung jeweils gleicher Mengen ein- und derselben eiweissfreien gerinnungsaktiven Substanz (aus Hirn) untersucht. Im Fall 1 wurde das Blut zur Plasmagewinnung dem Tier ohne besondere Vorbereitungen entnommen und enthielt 873 mg % Lipide und ca. 7 mg % P, im 2. Fall hatte das Tier drei Tage vor der Blutentnahme gehungert (458 mg % Lipide und ca. 16 mg % P). Im Fall 1 wurden mit verschiedenen Konzentrationen gerinnungsaktiver Substanz die besten Gerinnungszeiten mit unverdünntem 100 %-igen Plasma erhalten, weniger gute mit einem 75 %-igen Plasma (Zugabe von 25 % physiol. NaCl), noch schlechtere mit 50 %-igem Plasma (+ 50 % NaCl) während das 25 %-ige Plasma (enthält 75 % NaCl) nach 2200 Sekunden noch keine Gerinnung zeigte. Im Fall 2 wurde gerade die umgekehrte Reihenfolge erhalten: 25 %, 50 %, 75 % und 100 % Plasma (für 75 und 100 % Plasma in 2700 Sekunden noch keine Gerinnung). Es zeigt sich der starke Einfluss des Lipid- und Phosphatidgehaltes und des Verdünnungsgrades auf die Gerinnungszeiten in vitro; er müsste sich ohne Kompensationsmöglichkeiten unseres Organismus im Zusammenhang mit der Nahrungsaufnahme auch in vivo deutlich bemerkbar machen.

Untersucht man die beiden Plasmaverdünnungen mit ein und derselben gerinnungsaktiven, jedoch eiweisshaltigen Substanz, so kommen die vier Kurven für die Plasmakonzentrationen 100, 75, 50 und 25 % des Falles 1 absolut zur Deckung; im Fall 2 verbleiben bzgl. der Gerinnungszeiten im niedrigen Konzentrationsbereich noch unbedeutende, nicht kompensierte Schwankungen. Vielleicht sind die Plasmaeiweisse u. a. auch die Bürgen einer konstanten Blutgerinnungszeit.

Über die chemische Natur der gerinnungsaktiven Stoffe der Zellen liegen bzgl. ihrer Alkohol- und Wasserlöslichkeit, des Eiweissgehaltes und der Thermostabilität die widersprechendsten Angaben vor. A. Schmidt sprach 1892 bereits von der Bedeutung der Lipide für die Blutgerinnung, eine Auffassung, die zunehmend an Boden gewann. Schliesslich schlug Howell eine Brücke von den wasserlöslichen eiweisshaltigen und thermolabilen Stoffen (z. B. Thrombokinasen nach Morawitz) zu den thermostabilen alkohollöslichen Gerinnungsaktivatoren. Er nahm an, dass das thermostabile aktive Lipid mit einem Protein kombiniert ist. Bei 60° C koaguliert die Eiweisskomponente, das Lipid wird mitgerissen, ist jedoch mit Äther wieder extrahierbar und dann thermostabil. Endlich sprach die Howellsche Schule nach eingehenden Untersuchungen reines Kephalin als das gerinnungsaktive Prinzip an. Ausgedehnte eigene Nachprüfungen an verschiedenen Kephalinpräparaten aus Hirn ergaben u. a. als hervorstechendsten Befund, dass die Gerinnungsaktivität umso geringer ist, je höher der P-

gehalt und je höher dessen Wert: Amino N in Prozent des Gesamt N, m.a.W. die chemisch reinsten Kepheline haben die geringste Wirksamkeit. Aber auch andere Lipoide: Cholesterin, Cerebroside, Lezithin und Spaltungsprodukte wie Phosphatidsäuren, Glycerinphosphorsäure, Glyceride und Fettsäuren verschiedensten Sättigungsgrades sind unwirksam.

Gerinnungsaktive Präparate dieser Art koagulieren Fibrinogenlösungen, stabiler bei Anwesenheit von Ca. Man nimmt an, dass Blut durch Oxalatzugabe ungerinnbar wird, da die löslichen Ca-Salze dadurch gefällt werden und die Thrombinbildung daher nicht stattfinden kann; fertiges Thrombin hingegen vermag auch Oxalatplasma zu koagulieren. Die Rolle des Ca bei der Blutgerinnung ist jedoch nicht spezifisch und mehr oder weniger gut durch Sr, Ba, Mg und Mn zu ersetzen. Nach Oxalatzugabe wird auch eine Fibrinogenlösung, selbst für Alkohol oder Hitze ungerinnbar. Da nun aus Oxalatplasma nach Entfernen der oxalsäuren Salze durch Dialyse Thrombin hergestellt werden kann und sich weiter ein aus gewöhnlichem Plasma und ein aus Oxalatplasma hergestelltes Fibrin voneinander unterscheidet, liegt möglicherweise ein Angriff des Oxalats auf das Fibrinogen vor.

Das eiweisshaltige Thrombin, insbes. die Frage seiner Fermentnatur wurde ausführlich diskutiert. Die Negation der Katalysatoreigenschaften des Thrombins, ebenso der Nachweis von Eigenschaften, die für Fermente im allgemeinen atypisch sind, gelingt nicht zwingend genug, um die Fermentnatur des Thrombins einwandfrei zu widerlegen. Auf Grund eigener Beobachtungen kann der Standpunkt der unumgänglichen Notwendigkeit des Thrombins für die Gerinnung nicht verteidigt werden. Prinzipiell ist eine Gerinnung mit Fibrinogen als einzigem Eiweisskörper möglich und zudem kann nach Sano eine Fibrinogenlösung durch Thrombin koaguliert werden, selbst wenn beide Stoffe durch eine für Eiweiss undurchlässige Membran voneinander getrennt sind. Damit soll nun nicht bezweifelt werden, dass unser Organismus nicht doch über verschiedene Möglichkeiten einer Gerinnungsaktivierung verfügt.

Die vorübergehend verlassene Fermenttheorie der Blutgerinnung erfuhr in letzter Zeit eine Wiederbelebung durch die auch vom Vortragenden bestätigte Tatsache, dass Trypsin und andere Proteasen (z.B. Papayotin) die Gerinnung beschleunigen. Wöhlisch nimmt für die Umwandlung des Fibrinogens in Fibrin eine Denaturierungswirkung des Thrombins an, wie sie auch durch hohe Temperaturen, durch Berührung mit gewissen Membranen und durch hydrotrope Substanzen z.B. Harnstoff erfolgt. Eben diese Vielheit Faktoren gleicher Wirkung lässt aber wenigstens an der exklusiven Bedeutung des Thrombins zweifeln. Weiter liegen auch Beweise für das Vorhandensein fertiggebildeten Thrombins im zirkulierenden Blut vor, sodass das Flüssigbleiben im Gefässsystem durch die Thrombintheorie (nach der das Thrombin erst extravasal entsteht) nicht mehr zwingend erklärt werden kann. Vielleicht geben die jüngsten Arbeiten von Jorpes, die die Gefässwände als Produktionsstätte des gerinnungshindernden Heparins ansprechen, eine Erklärung für das intravasale Flüssigbleiben des Blutes und bestätigen gleichzeitig das 1772 von Hewson bereits beobachtete Phänomen, dass die Intima

grosser Venen eine antikoagulierende Wirkung auf das Blut ausübt.

Der Vortragende wies auf die praktische Verwendung gerinnungsaktiver Stoffe aus Hirn für die Zwecke der Gewebezüchtung in vitro hin. Er hat zusammen mit Gaillard die koagulierende Wirkung des Embryonalextraktes zur Gewinnung des Plasma-Kulturmediums durch die der genannten Substanz ersetzt. Dabei wurde ein geeignetes indifferentes Medium zum objektiven Studium des chemischen Zellstoffwechsels erhalten, das ebenso aufschlussreiche morphologische Untersuchungen (Differenzierungsprobleme) ermöglicht. Auch gelingt z.B. nunmehr in diesem Medium die Erhaltung des spezifischen Differenzierungszustandes von Hypophysegewebe, was in einem embryonalextraktthaltigen Medium nicht glückt (siehe Arbeiten von Gaillard u. Mitarb.).

Vor ungefähr einem Jahr ist es dem Vortragenden gelungen, aus ca. 1 Dutzend verschiedener pflanzlicher Materialien eiweissfreie gerinnungsaktive Substanzen zu gewinnen, die, von divergierenden Eigenschaften abgesehen, Stoffen tierischer Herkunft an Wirksamkeit überlegen sind. Einer derselben hat Eingang in die Klinik gefunden und sich als Haemostypticum, insbes. in Fällen pathologisch verlängerter Blutgerinnungszeiten (Haemophilie) in Holland (vergl. Tordoir) und international vorzüglich bewährt. Es wurde allgemeinverständlich der Symptomenkomplex der Haemophilie und die Leistungen und Möglichkeiten des Versuchspräparates demonstriert, ebenso auf Beobachtungen hingewiesen, die Angriffspunkte für eine aussichtsreiche Weiterarbeit darstellen. Aus äusseren Gründen musste auf weitergehende Details verzichtet werden.

Dr. L. H. C. Perquin (Delft), deed een mededeeling over „Stofwisseling bepalende factoren bij *Aspergillus niger*“.

Zooals reeds jaren lang bekend is, vormt *Aspergillus niger* somtijds producten als citroenzuur, gluconzuur en oxaalzuur en wel als gevolg van het feit, dat afwijkingen in het normale stofwisselingsproces van de schimmel optreden, zoodat onder deze voorwaarden geen volledige verbranding van de ademhalingssubstraten tot koolzuur en water plaats heeft.

Door tal van onderzoekers, waarbij in de eerste plaats Molliard moet worden genoemd, is nu aangetoond, dat in vele gevallen de onvolledigheid van een oxydatieproces wordt bepaald door de uitwendige voorwaarden en wel zoo, dat cellen, welke onder bepaalde voorwaarden het dissimilatiesubstraat volledig verbranden, onder andere voorwaarden onvolledige oxydatieproducten ophoopen. Molliard is er in een uitgebreid onderzoek in geslaagd, uit suiker en een aantal anorganische verbindingen een harmonisch voedingsmedium samen te stellen, waarin zuurvorming door *Aspergillus niger* uit de aanwezige suiker geheel achterwege blijft. Anderzijds bleek het echter mogelijk, door verlaging in het medium van het gehalte aan K of aan P of aan N of aan verschillende dezer elementen te zamen, denzelfden stam van de schimmel gluconzuur of citroenzuur of oxaalzuur te doen produceeren.

Dit resultaat brengt echter de consequentie met zich mede, dat de gebruikelijke methode van onder-

zoek — in stilstaande cultuur met oppervlaktegroei — ontoereikend is voor het verkrijgen van een inzicht in de schimmelstofwisseling. Wij hebben namelijk in een (veelal dik) myceliumdek, dat op een vloeistofmedium is gegroeid, rekening te houden met de aanwezigheid van zich onder heterogene en daarbij voortdurend wisselende voorwaarden bevindende cellen van heterogenen oorsprong. De met de alom gebruikte methodiek verkregen uitkomst is dan ook de resultante van de stofwisselingsprocessen van een zoowel in aantal als in kwaliteit voortdurend aan wijzigingen onderhevig geweest zijnde cel-populatie, welke daarbij onder voortdurend zich wijzigende uitwendige voorwaarden heeft verkeer.

De bij het eigen onderzoek gebruikte methodiek kwam aan de hier in het kort geschetste bezwaren in belangrijke mate tegemoet, in zooverre het bestudeerde schimmelcelmateriaal, enerzijds onder homogene voorwaarden tot stand was gekomen, anderzijds onder nauwkeurig bekende, eveneens homogene voorwaarden werd onderzocht. De hiertoe gebruikte schudmethode maakte het mogelijk de fase, waarin de productie van het mycelium plaats heeft, de groeifase, scherp te scheiden van de onderzoeksphase, waarin de dissimilatorische eigenschappen van het gepreformeerde schimmelmateriaal, onder voorwaarden, welke groei praktisch uitsluiten, worden bestudeerd.

De ervaringen, met deze methode van onderzoek opgedaan, hebben nu geleerd, dat de in de onderzoeksphase heerscheende voorwaarden (invloed van de zuurstofspanning, van de  $p_H$ , van de aan- of afwezigheid der minerale bestanddelen, N, P, K en Mg) van invloed zijn op de richting, welke het dissimilatorisch proces van éézelfde homogene celsuspensie van *Aspergillus niger* neemt. Belangrijk is echter vooral, dat duidelijk naar voren is gekomen, dat de factoren, welke hun invloed doen gelden bij het tot stand komen van mycelia van *Aspergillus niger* van essentiele betekenis zijn voor de eigenschappen dier mycelia. In tal van gevallen kon namelijk worden vastgesteld, dat op uiteenlopende wijzen tot stand gekomen mycelia onder volmaakt identieke voorwaarden een uiteenlopende oxydatieve dissimilatie van hetzelfde substraat bewerken.

Zodoende kon een nadere analyse van de tot dusver kortweg als uitwendige voorwaarden aangeduide factoren, welke de stofwisseling van *Aspergillus niger* bepalen, worden gegeven. Meer in het bijzonder leidt deze op experimentele gegevens gebaseerde analyse tot de overtuiging, dat het niet alleen de uitwendige voorwaarden zijn, welke beslissen over de richting der dissimilatorische omzettingen door de genoemde schimmelsoort, maar daarentegen de fluctuaties in het samenstel der in de cel aanwezige bio-katalysatoren.

De capaciteiten der in de groeifase gevormde bio-katalysatoren zijn t.o.v. elkaar verschoven al naar gelang de in deze groeiperiode heerscheende voorwaarden. Bij de cellen, welke in staat zijn veel gluconzuur te produceren, hebben wij te maken met een kwantitatieve verschuiving van de capaciteiten van „glucose-oxydase” en de katalysatorsystemen der phosphoryleerende glycolyse ten gunste van het eerstgenoemde systeem. De citroenzuurvormende cellen zijn gekenmerkt door een kwantitatieve verschuiving van de capaciteiten van een als „citro-glucose-oxydase” aan te duiden enzymstelsel en de katalysatorsystemen der phosphoryleerende glycolyse ten gunste van het eerstgenoemde systeem.

lysatorsystemen der phosphoryleerende glycolyse ten gunste van het eerstgenoemde systeem.

G. A. OVERBEEK, Secr.

541.126 : 623.748

## CHEMISCHE BESCHERMING TEGEN AANVALLEN DOOR VLIEGTUIGEN

I.

door

W. P. JORISSEN.

Het belang van versperringen, bevestigd aan vliegers of aan met waterstof gevulde ballons, wordt hoe langer hoe meer ingezien. Hangende op een veranderlijke hoogte en verbonden met over den grond beweegbare inrichtingen, zal het net van, ook overdag moeilijk zichtbare, metalen draden een ernstige bedreiging kunnen vormen voor vliegtuigen.

De toepassing van dit verdedigingsmiddel is welbekend; ook in Duitschland is het, gedurende de crisis van September 1938, reeds gebruikt, o.a. ter bescherming van de Leuna-fabrieken. Oefeningen in en om Berlijn staan op het programma.

Deze belemmering van vliegtuigaanvallen, welke de burgerbevolking bedreigen, brengt in herinnering een mededeeling, voorkomend in de Daily Express van 30 Juni 1931. Zij was afkomstig van den Berlijnschen correspondent van dat blad en luidde als volgt:

“German chemists have made a sensational new war gas discovery. It is a gas which, it is claimed, can bring down airplanes by stopping their motors if their engines suck in the smallest portion.

The invention sounds as fantastic as the much-talked-of “death ray”, and were it not that the claim comes from distinguished experts it would probably be dismissed as a dream.

Its discoverer is the German scientist Professor Karl Hofmann, head of the chemical department of the Berlin Institute of Technology.

Chemical experts at the institute maintain that the mysterious chemical may be the most sensational discovery of recent times, with the possibility of having a far-reaching effect on modern warfare.

“We have been working for many years on this problem, and have just completed the first successful trials”, said Professor Hofmann to-day.

“The problem which the new gas has solved is the interception of the explosive reactions created immediately after combustion sets in. Not only can explosions be made impossible by this chemical, but their speed can be slowed down to a mere puff”.

Professor Hofmann declined to reveal the exact character of the gas, but stated that its chief constituent was ethylated iodine.

By putting up a wall of this gas, it is believed it will be possible to hold off an enemy air fleet.

“The moment at minute particle of this gas enters an engine it is brought to a standstill, and the airplane is forced to descend”, he said. “Our trials have proved that by mixing this gas with another light gas such as hydrogen the erection of such a barrier wall is possible”.

The fact that Germany is forbidden to have mili-

tary airplanes under the provisions of the Treaty of Versailles has resulted in German scientists engaging in tremendous research and experimenting to discover a means of adequately defending the Reich from aerial weapons which other European possess."

Dat Prof. Hofmann in het den correspondent van de Daily Express toegestane interview slechts weinig over zijn proeven mededeelde, is begrijpelijk; ook dat hij het dure aethyljodide noemde, terwijl er goedkoopere, even krachtig werkende, stoffen zijn. De opmerking, dat menging van het explosie-verhinderende gas met een licht gas, zooals waterstof, de totstandbrenging van een barrière mogelijk maakt, moet men niet te woordelijk opvatten. Men zal toch de werking van den doover niet gaan verminderen (of misschien zelfs opheffen) door toevoeging van een brandbaar gas. Eerder mag men vermoeden, dat met waterstof gevulde ballons het toestel omhoog moesten brengen, dat voor de verspreiding van het doovend werkende gas of gasmengsel diende.

Daar ik zelf reeds sedert 1918 bezig was met onderzoekingen over het verhinderen van explosieve reacties, o.a. door dampen van organische en anorganische stoffen<sup>1)</sup>, vroeg ik aan Prof. Hofmann, of reeds een publicatie van zijn hand over dit onderwerp was verschenen.

Eenige maanden later (15 October 1931) schreef Privatdozent Dr. Ulrich Hofmann mij:

„Im Auftrag von Herrn Geheimrat Hofmann möchte ich Ihnen mitteilen, das die Untersuchungen von Herrn Geheimrat Hofmann, über die in der Presse teilweise in sehr übertriebener Weise berichtet wurde, nur eine Bestätigung Ihrer Ergebnisse und der von C. Moureu enthalten und nichts besonderes Neues ergaben.

Entschuldigen Sie bitte, dass die Beantwortung Ihres Schreibens durch die Hochschulferien eine so lange Verzögerung erfuhr."

Naar aanleiding van dit antwoord wendde ik mij tot professor Ch. Dufraisse te Parijs, vele jaren medewerker van wijlen Prof. Moureu, onder overlegging van een copie van Dr. Hofmann's brief. Het antwoord (31 October 1931) luidde, voor zoover het op mijn vraag betrekking had:

„Vous demandez si Moureu avait fait des recherches sur les réactions explosives? Il n'a, effectivement, pas entrepris de travaux sur les réactions explosives proprement dites, domaine que vous explorez avec un si rare bonheur, mais peut-être avez-vous su qu'il s'était occupé du problème des moteurs à combustion interne, toujours du point de vue des actions anti- en prooxygènes."

Een verhandeling van Dufraisse en Chaux, waarvan ik tegelijkertijd een overdrukje ontving<sup>2)</sup>, heeft dan ook in hoofdzaak betrekking op een verklaring van het „kloppen" van motoren en de overeen-

komst tusschen de werking van antiklopmiddelen en die van de „antioxygènes" van Moureu en Dufraisse.

De niet-gepubliceerde proeven van een mijner medewerkers en mij over den invloed van eenige dampen op explosiemotoren, werden geruimen tijd onderbroken door andere onderzoekingen. Deze, welke eveneens de verhindering van explosieve reacties beoogden, waren beter uitvoerbaar in onze afdeling en konden toch later een toepassing vinden bij het tot stilstand brengen van motoren.

Zij zijn of worden voortgezet niet alleen met dampen, maar ook met doovende stofwolken en nevels.

Onder de door Moureu en Dufraisse onderzochte stoffen, die vertragend werken op de oxydatie van tal van stoffen door vrije zuurstof<sup>3)</sup>, komen er n.l. verscheidene voor, bruikbaar om in fijn verdeelden toestand explosies te belemmeren of onmogelijk te maken.

Ook bij de nevelvormers is voor dit doel bruikbaar materiaal aanwezig.

Dat bovengenoemde aan ballons bevestigde versperringen kunnen dienen voor het op het juiste tijdstip in de omgevende lucht brengen van dampen, stofwolken en nevels, die schadelijk zijn voor vliegtuigen en hun bemanning, ligt voor de hand.

Leiden, Laboratorium voor anorganische en fysieke chemie der Universiteit, Maart 1939.

## BOEKAANKONDIGINGEN.

66.02(021)

Dr. A. J. Kieser, Handbuch der chemisch-technischen Apparate, maschinellen Hilfsmittel und Werkstoffe. Lieferung 13, pp. 1155—1250, J. Springer, Berlin, 1938, 16 × 24 cm, RM. 8.50.

Deze aflevering behandelt de alliages van nikkel en in het bijzonder de speciale gelegeerde staalsoorten met hun eigenschappen, vooral in corrodeerende media en bij hoge temperaturen. Men treft er voorts de beschrijving aan van warmte-uitwisselaars, ovens, toestellen voor pH-meting, persen en toestellen voor monsterneming.

De uitvoering is als die der vorige afleveringen en valt zeer te prijzen.

H. A. J. Pieters.

541.1(075)

Dr. H. Ulich, ord. Professor für physikalische Chemie und Leiter des Instituts für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Aachen, Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie, unter Mitarbeit von Dr. K. Cruse, Assistent am Institut. Verlag Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig, 1938. XVI + 315 pp., 79 fig., 15 × 24 cm, geb. RM. 12.—.

Deze uitmuntende inleiding in de fysische chemie brengt de stof in de gebruikelijke volgorde: een inleidend hoofdstuk over de aggregaattoestanden, het tweede behandelt de chemische thermodynamica, het derde de reactiesnelheid en het laatste den atoom- en molecuul-

<sup>1)</sup> Grootendeels gepubliceerd in het Chem. Weekblad, het Rec. trav. chim. en eenige dissertaties.

<sup>2)</sup> Ch. Dufraisse et R. Chaux, L'autoxydation et le fonctionnement des moteurs à combustion interne; son importance du point de vue de la sécurité aérienne; antioxygènes et prooxygènes (communication présentée au premier congrès international de la sécurité aérienne, Paris 1930; édité par le journal „Les Ailes", Paris).

Zie ook o.a.: Ch. Moureu Ch. Dufraisse et R. Chaux, Considérations sur le mode d'action des antidétonants; Chimie et Industrie 17, No. 4 (1927).

<sup>3)</sup> Zie de verhandelingen van Moureu en Dufraisse over „Autoxydation et action antioxygène" in de Compt. rend. 174, 258 (1922), 175, 127 (1922), 176, 624, 797 (1923), 178, 824, 1497, 1861 (1924), 179, 237 (1924), Rec. trav. chim. 43, 645 (1924), Chem. Revs. 3, 113 (1926), Compt. rend. 182, 949 (1926).

bouw. De schrijver is er in bijzondere mate in geslaagd, te geven, wat de chemicus voor praktisch gebruik behoeft. Zoo staat, evenals in de bekende Chemische Thermodynamik van denzelfden schrijver, in de thermodynamica het uitvoeren van berekeningen op den voorgrond, waarbij een tabel de vormingswarmte en entropie van een aantal stoffen geeft; in het laatste hoofdstuk vindt men zeer vele eigenschappen — optische, magnetische, elektrische — behandeld, welke de chemische binding en constitutievragen beheerschen, waarbij op bewonderenswaardig korte en heldere wijze de moderne opvattingen gegeven worden. Wiskundige afleidingen ontbreken; ook de golfmechanica blijft geheel buiten beschouwing. Aan het eind van elke paragraaf vindt men eenvoudige vraagstukken en goede literatuuropgaven.

De schrijvers zijn uitstekend in hun doel geslaagd, in kort bestek een „vielseitiges, anwendbares und modernes Wissen“ te verschaffen aan allen, die met physische chemie te maken hebben.

Ten slotte eenige aanmerkingen. De bewering (pag. 86), dat de thermodynamische behandeling van chemische problemen zich kan bepalen tot *isotherme* omzettingen — dat een uitbreiding tot niet-isotherme processen hiervoor „eine überflüssige Belastung wäre“ —, moet tot verkeerd begrip voeren. Immers de verandering van den reactie-arbeid met  $T$  is slechts via niet-isotherme processen te vinden. In verband hiermede verkrijgt hier ook de invoering van den integreerenden noemer niet den gewenschten nadruk noch doorzichtigheid. Mede op dit punt voelt men het in het kader van dit boek een gemis, dat de schrijver gemeend heeft bekendheid met de tweede Hoofdwet voorop te kunnen stellen. Een aantal thermodynamische berekeningen wordt belast met correcties voor de s.w. der reagerende stoffen, terwijl de „nulde benadering“ (verwaarloozing der s.w.) — naar men kan voorzien — tot practisch hetzelfde resultaat voert. Dat  $PbJ_2$ , in een lagenstructuur kristalliseert, kan niet verklaard worden uit de coördinatie van het kation — pag. 278 — doch vindt zijn oorzaak in de polariseerbaarheid van het anion. De nieuwe waarde van het getal van Avogadro is  $6,031 \cdot 10^{23}$  (i.p.v.  $6,064 \cdot 10^{23}$ ).

J. M. Bijvoet.

\* \* \*

665.112.2(022)

C. H. Lea, B.Sc., Ph. D., Rancidity in Edible Fats. Department of Scientific and Industrial Research. Food Investigation, Special report No. 46. H. M. Stationery Office, London, 1938, 15 × 25 cm, 230 pp., 38 figuren, 51 tabellen, 3 s. 6 d.

De problemen, welke zich voordoen bij het rans worden van vetten en oliën, vinden den laatsten tijd groote belangstelling. Het is echter moeilijk om een juist inzicht te krijgen in den huidige stand dezer onderzoekingen. Hierbij komt nog, dat vele artikelen in moeilijk toegankelijke tijdschriften worden gepubliceerd.

Lea heeft een zeer verdienstelijk werk gedaan, door met behulp van 500 artikelen een overzicht te geven, waarin het bederf van vetten door inwerking van microorganismen en door zuurstof zeer uitvoerig en degelijk wordt behandeld. Uiteraard is meer aandacht geschonken aan Amerikaanse en Engelse publicaties dan aan Duitsche, doch de Nederlandsche lezer krijgt hierdoor een zeer welkome aanvulling van de nieuwere onderzoekingen: in de eerste plaats over het werk van Lea zelf en van Mattill en medewerkers over de inhibitoren, stoffen, welke het bederf aanmerkelijk vertragen.

Voor hen, die alleen een vluchtig inzicht willen krijgen over het rans worden, is dit overzicht niet het aangewezen boek, doch indien men reeds eenigszins op de hoogte is, bevat dit rapport een schat van gegevens.

E. L. Krugers Dagneaux.

## CHEMISCHE KRINGEN.

*Chemische Kring Eindhoven, den Bosch e.o.* In de vergadering van 24 Maart j.l. sprak Dr. J. F. Reith (Rijks-instituut voor de Volksgezondheid, Utrecht) over „*De halogenen in de biochemie*“. Voor een uittreksel van deze lezing zij men verwezen naar No. 52 (blz. 906) van Chem. Weekblad 1938. Na afloop volgde een uitgebreide discussie.

Op 21 April a.s. spreekt Drs. A. H. W. Aten Jr. over „*Scheiding van isotopen*“. Deze zal worden gehouden in Hotel Schimmelpenninck, Stationsplein, Eindhoven.

\* \* \*

*Haagsche Chemische Kring.* Vergadering op Dinsdag 18 April 1939, des avonds te 8 uur, in Diligentia, Lange Voorhout 5. Dr. M. Tausk, directeur der N.V. Organon, spreekt over „*Enkele nieuwe aanwinsten van het hormoon-onderzoek*“. Introductie tot deze vergadering aan te vragen aan de 2e secretaresse, mejuffrouw Ir. C. S. van Gemerden, Laan van Meerdervoort 13, den Haag.

\* \* \*

*Chemische Kring „Limburg“.* In de vergadering van 10 Maart j.l. hield Dr. G. A. van Klinkenberg (Oss) een lezing over „*Chemische structuur en physiologische werking*“.

Op het gebied der hormonen en vitaminen is in de afgelopen jaren een intensieve studie gemaakt van den invloed, dien een verandering in de structuur van een stof op zijn physiologische werking heeft. Men is daarbij vaak op groote moeilijkheden gestuit, daar niet alleen de structuur, maar ook de biologische werking dikwijls zeer gecompliceerd blijkt te zijn, zoodat een nauwkeurige definitie der gebruikte „eenheden“ noodzakelijk is. Alle factoren, die invloed op de werkzaamheid van een praeparaat kunnen uitoefenen, zooals de individuele gevoeligheid der proefdieren, hun voeding, leeftijd en ras, de invloed van klimaat en jaargetijde, de wijze van toediening der praeparaten, het verband tusschen dosis en effect, alsmede de duur van de werking, dienen in rekening te worden gebracht. Bovendien moet men rekenen met de mogelijkheid, dat de stof in het organisme een verandering ondergaat, of dat de waargenomen werking secundair is, d.w.z. veroorzaakt wordt door een andere stof, die onder invloed van het toegediende praeparaat door een der endocrine klieren wordt afgescheiden. Dit wordt met enkele voorbeelden duidelijk gemaakt.

Ten slotte wordt aan de hand van reeksen van stoffen, afgeleid van cholesterine, de invloed van een structuurverandering op den aard van de werking gedemonstreerd, waarbij blijkt, dat de werking vaak aan een bepaalde sterische configuratie gebonden is. Hoewel bepaalde atoomgroepen dus een zekere specificatie vertoonen, moet men op dit gebied steeds rekening houden met de mogelijkheid van verrassende uitzonderingen, hetgeen uit de ontdekking van de oestrogene werking, van sommige stilbeenderivaten is gebleken.

De lezing werd toegelicht door een serie lantaarnplaatjes. Na beëindiging van zijn lezing, beantwoordde de spreker de hem gestelde vragen. Namens de aanwezigen dankte de voorzitter Dr. van Klinkenberg voor de interessante en duidelijke voordracht.

\* \* \*

*Twentsche Chemische Kring.* Op 16 Febr. 1939 hield Dr. Ir. H. van der Veen een lezing over „*De corrosie van metalen en de bescherming hiertegen*“. Spreker bepaalde zich in hoofdzaak tot ijzer en tot de corrosie bij gewone temperatuur, waarbij steeds vocht nodig is. De aantasting kan zijn plaatselijk („*pitting*“) of over het gehele oppervlak, wat meestal optreedt bij ijzer in de atmosfeer. Bij een relatieve vochtigheid kleiner dan 50 % treedt roest niet op, tussen 50 en 70 % weinig, maar boven 70 % heeft met grote snelheid roestvorming plaats. Ammoniumsulfaat en  $SO_2$  in de atmosfeer versnellen het roesten sterk,  $CO_2$  niet. De meer of minder beschermende laag, die de corrosieproducten op het ijzer vormen, speelt ook een rol.

Bij ijzer in de bodem heeft meestal „*pitting*“ plaats. De corrosie wordt beheerst door de eigenschappen van de bodem; gietijzer en staal worden in gelijk bodem-milieu even sterk aangetast. Spreker stond vervolgens stil bij de biochemische processen, die  $FeS$  als corrosieproduct doen ontstaan (sulfaat-reductie) en de funeste invloed van wisselende grondwaterstand op ijzeren buizen, waarbij zij nu eens in het water, dan weer boven liggen en waarbij, als er geen  $CaCO_3$  in de bodem is, uit het  $FeS$  zuur reagerende ijzersulfaten ontstaan.

Toegelicht door lantaarnplaatjes en foto's, werden de verschillende keuringsmethoden voor beschermende lagen (steen-

kolenteerpek, asfaltbitumen, al of niet geblazen) op buizen besproken; met een transportabel toestel kunnen de buizen in de seuf gecontroleerd worden.

De corrosiecommissie is tot de conclusie gekomen, dat de walshuid van constructiewerk volkomen verwijderd moet worden (zandstraal) vóór het schilderen, wil dit laatste werkelijk een beschermende werking hebben.

Spreker besprak vervolgens de proeven, die genomen worden op verschillende plaatsen in Nederland met ijzeren proefplaten, welke met verschillende verven geschilderd zijn, zowel boven als onder op het horizontale deel als op een schuin vlak. De proeven zijn nog niet lang genoeg aan de gang om over de dekverven een oordeel uit te kunnen spreken, maar het resultaat met de grondverven (zonder dekverf er over) is, dat de plaats in Nederland, dus de aard van de atmosfeer, van veel meer invloed is dan het fabriekaat. De ondervlakken van de proefplaten worden steeds het sterkst aangetast.

Van veel belang is de dikte van de verflaag; een te gemakkelijk uitstrijkbaar verf kan aanleiding geven tot een te dunne verflaag en daardoor onvoldoende bescherming.

Door de griep waren slechts weinig leden aanwezig, maar de gestelde vragen toonden aan, dat de aanwezigen met zeer veel belangstelling naar de lezing geluisterd hadden.

### PERSONALIA, ENZ.<sup>1)</sup>

Aan de Universiteit van Amsterdam is bevorderd tot doctor in de wis- en natuurkunde, op proefschrift „Metingen van het radongehalte in de atmosfeer”, de heer L. J. L. Deij, geboren te Sloten (N.-H.).

Aan de Universiteit te Leiden is bevorderd tot doctor in de wis- en natuurkunde, op proefschrift „Grenzen van explosiegebeden”, de heer A. J. Dijkstra, geboren te Rotterdam.

Aan de Universiteit van Amsterdam is geslaagd voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak pharmacie, de heer J. Krijnen.

Aan de Universiteit te Leiden zijn geslaagd: voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak pharmacie, de dames F. G. Bakker en N. Hoedemaker, voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde E de heer W. U. Auer en voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde L mejuffrouw H. M. van Gerven en de heer L. Frankenhuis.

Aan de Universiteit te Utrecht zijn geslaagd voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak pharmacie, de heeren A. Stuurman en J. K. A. van der Woude.

Aan de Universiteit te Utrecht zijn geslaagd voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak chemie, de heeren C. J. J. Ninck Blok, J. Hamaker, B. Verkaaik en E. Dyvene de Wit.

*Wij ontvingen* \*): Verslag van de bevindingen van den Provinciaal Keuringsdienst (Leeuwarden) over het jaar 1938. Jaarverslag 1938, van de Vereniging van Vernis- en Verf-fabrikanten en handelaren in Nederland. Jaarverslag van de Technische Tarwe-Commissie over 1938. Nederlandsch Instituut voor Efficiency (korte mededeelingen, December 1938). Prijslijst van Polak & Schwarz's Essencefabrieken Januari—Maart 1939. Industrial Britain, January and February 1939. Overdrukken uit het Maandschrift van het Centraal Bureau voor de Statistiek: Aardewerkfabrieken 1937, Fabrieken van band, veters, e.d., 1937.

Naar het A. I. D. verneemt, verkeerden de plannen van de Oost-Borneo-Maatschappij voor winning en verwerking van nikkelertsen op Zuid-Oost Celebes in een vergevorderd stadium.

De Tagung der Nordwestdeutschen Chemiedozenten in Rostock is uitgesteld tot 4—6 Augustus. Men kan zich nog aanmelden tot 15 Mei a.s.

### TER BESPREKING ONTVANGEN BOEKEN.

(aanvragen te richten tot de redactie).

G. Egloff, Physical constants of hydrocarbons. I: Paraffins, oletins, acetylenes and other aliphatic hydrocarbons. New-York, Reinhold Publ. Corp., 1939, 403 pp., 15 × 23 cm, 9 dollars.

E. Dreher, Zur Chemie der Kunststoffe. J. F. Lehmanns Verlag, München-Berlin, 107 pp., 15 × 23 cm, RM. 4.05, geb. RM. 4.80.

W. Junk, C. Oppenheimer, W. Weisbach, Tabulae biologicae, vol. XVII, pars 1. Uitgeverij Dr. W. Junk, Den Haag, 1938, 1939.

J. Dhavernas, Histoire du nickel. Le nickel dans l'industrie. Editions du Centre d'Information du Nickel, Paris IXe, 1938, 21 × 27 cm, 70 pp., 40 fig.

W. Jander, Lehrbuch für das anorganisch-chemische Praktikum (Mit Ausnahme der quantitativen Analyse). S. Hirzel, Leipzig, 1939, 14 × 21 cm, 415 pp., 39 Abb., geb. RM. 8.—.

F. Gstirner, Chemische Vitamin-Bestimmungsmethoden für das chemische, physiologische und klinische Laboratorium. Ferdinand Enke, Stuttgart, 1939, 17 × 25 cm, 138 pp., 22 Abb., 36 Tabellen, RM. 10.50, geb. RM. 12.— (—25%).

J. A. Prins, Grondbeginselen van de hedendaagse natuurkunde, tweede druk. J. B. Wolters N.V., Groningen-Batavia, 1939, 13 × 20 cm, 296 pp., f 5.90.

H. Vogel, Die Technik der Bierhefe-Verwertung. Ferdinand Enke, Stuttgart, 1939, 17 × 25 cm, 95 pp., 11 Abb., 2 Tabellen, RM. 6.90 (—25%).

J. Doeksen, Verslagen van de Technische Tarwe Commissie. XII. De tarwegalmuggen *Contarinia tritici* Kirby en *Sitodiplosis mosellana* Géhin (diptera; cecidomyidae) in Nederland. Drukkerij Gebr. Hoitsema, Groningen 1938, 16 × 24 cm, 52 pp.

Th. K. Sherwood and Ch. E. Reed, Applied mathematics in chemical engineering; McGraw-Hill Publ. Co., London, 1939, 403 pp., 15 × 23 cm, 24 s.

### CORRESPONDENTIE ENZ.

J. te A. Waarschijnlijk kan ter vergelijking dienen: A. D. Singh, A survey of sulphur dioxide pollution in Chicago and vicinity; Circular No. 36 van het Engineering Experiment Station, University of Illinois, Urbana (Ill.), U.S.A. Deze publicatie is gratis verkrijgbaar.

J. te B. (Nederl.-Indië). De kosten voor het ontvangen per luchtpost van verschillende rubrieken van het Chem. Weekblad (voor en achter in de afl. voorkomende) op zeer dun papier (gewicht, met inbegrip van de enveloppe, 10 gram) bedragen ± f 6.— per jaar. Er is geen bezwaar tegen, dat U die kosten te zamen draagt met alle belangstellende chemici in Uw woonplaats.

In welke bibliotheek hier te lande is aanwezig het tijdschrift „Fire” 31 (1938)?

*Recensie-exemplaren.* Met het oog op de leden in Nederl.-Indië (zie ook de mededeeling op blz. 34, 1e kolom, bovenaan) wordt, vier weken na de vermelding der titels in het Chem. Weekblad, beslist, aan welke aanvragers de boeken worden gezonden.

*Inzendingen uit Nederl.-Indië*, waarvan de correctie aan de Redactie wordt overgelaten, worden *spoedig* geplaatst. De datum van afzending dient zooveel mogelijk als maatstaf voor de volgorde van opneming.

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

<sup>1)</sup> Berichten voor deze rubriek zijn steeds welkom.

\*) De hier opgenomen publicaties worden gaarne aan belangstellenden afgestaan.

- Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas. De Februari-afllevering bevat de volgende verhandelingen (pp. 125—228):*
- J. Böeseken et L. G. Smitt, Sur l'oxydation du dihydroxy-1,8-naphtalène et de son éther monométhylé par l'acide persulfurique.
- K. F. Waldkötter, The interaction of di-( $\beta$ -hydroxyethyl)-amine, methylamine and ethylamine on halogenonitrobenzenes.
- J. J. Hermans, The influence of an ultrasonic field on the rate of coagulation of negative AgI-sols by electrolytes.
- J. J. Hermans, Orthokinetic coagulation due to oscillations.
- J. D. Fast, The preparation of pure titanium iodides.
- J. M. van der Zanden, Polymerisation von Aethylchavicol: 1,6-Di-p.aethoxyphenylhexen-1.
- C. H. MacGillavry, H. Nijveld, S. Dierdorp und J. Karsten, Die Krystallstruktur von  $\text{NH}_4\text{CdCl}_3$  und  $\text{RbCdCl}_3$ .
- E. H. Vogelenzang, The influence of zinc on the reaction between iodine and insulin.
- Th. M. Meyer and D. R. Koolhaas, New constituents of Derris root I.
- I. J. Rinkes, Über die Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure auf 3,6-Dinitro-5-brompseudocumen. 2. Mittheilung.

*De Maart-afllevering bevat de volgende verhandelingen (pp. 229—328):*

- J. M. Stevels, New aspects on the cohesion of simple compounds. I en II.
- W. Werker, Die Krystallstruktur des  $\text{Rb}_2\text{SnJ}_6$  und  $\text{Cs}_2\text{SnJ}_6$ .
- J. J. Hermans, The diffusion potentials in electrolytic mixtures. III. A theory for small potential gradient; extreme values in the concentrations.
- J. A. A. Ketelaar, A quantum mechanical discussion of the carbon-chlorine bond in the chlorine substitution derivatives of ethene and benzene.
- E. D. G. Frahm und D. R. Koolhaas, Das Öl von Aleurites trisperma.
- A. Emmerie and Chr. Engel, Colorimetric determination of tocopherol (Vitamin E). II. Adsorption experiments.
- A. Emmerie, Separation of lactoflavin (vitamin  $\text{B}_2$ ) and lactoflavin phosphate.
- B. Boonstra, Über den Einfluss kathodischer und anodischer Polarisation auf die Lösungsgeschwindigkeit der Metalle.
- H. H. Hodgson, Studies in diazo-chemistry. A reply to H. A. J. Schoutissen.
- H. A. J. Schoutissen, The tetrazotisation of o-diaminobenzene. A reply to Herbert H. Hodgson.
- J. A. A. Ketelaar, A quantum mechanical discussion of the dipole moments of monochlorobenzene and of vinylchloride.
- R. Oppenauer, Zur Kenntnis der Metallketyle; die Umsetzung mit Carbonylgruppen.

*Leden der Nederlandsche Chemische Vereeniging betalen f 6.— (buitengewone leden f 4.—) voor een geheel jaargang van het Recueil. (De gewone abonnementsprijs is voor Nederland f 15.—, voor het buitenland f 16.50).*

#### VRAAG EN AANBOD \*).

Correspondentie wordt over deze rubriek niet gevoerd: de Redactie zendt alleen brieven door, waarvoor men porto insluit.

##### Ter overneming gevraagd:

- Een teviscosimeter volgens Engler.
- Een laboratoriumautoclaaf (klein model) voor ongeveer 10 at.
- Een laboratoriumweegschaal.
- Een goede refractometer (Abbe).
- Chem. Weekblad, 1932 t/m 1937.
- Ind. Eng. Chem., 1933 t/m 1937.
- Chem. Abstracts, 1934 t/m 1937.
- Z. angew. Chem. 1933 t/m 1937.

##### Ter overneming aangeboden:

- Laboratoriumtafel  $0.9 \times 2$  m, met gasaansluiting.
- Vacuumpomp met electromotor.
- Kleine handcentrifuge.
- Pyrex- en Jena-kolven, inh. 5 l.
- A. Smits, Théorie de l'allotropie, 1923, 523 pp.
- H. A. Kramers und H. Holst, Das Atom und die Bohrsche Theorie seines Baues, 1925, 192 pp.
- M. François, Manipulations de chimie analytique appliquée, 1924, 308 pp.
- W. Spring, Oeuvres complètes, 2 dln. (1914 en 1923), 1860 pp.

\*) Wie uitvoerigere mededeeling wenscht, plaatse een advertentie.

- F. M. Jaeger, Inleiding tot de studie der kristalkunde, 1924, 459 pp.
- A. Smits, The theory of allotropy, 1922, 397 pp.
- F. H. Loring, The chemical elements, 1923, 171 pp.
- W. Roth, Die Entwicklung der Chemie zur Wissenschaft, 1922, 32 pp.
- F. A. Mason, Introduction to the literature of chemistry, 1925, 41 pp.
- H. W. Schimpf, Qual. chem. analysis of inorgan. and organ. substances, 1924, 201 pp.

*De opgaaft van het aangeboden en gevraagde wordt tweemaal geplaatst. Wenscht men daarna nog plaatsing, dan is daarvoor een nieuwe opgaaft noodig. Men wordt dringend verzocht, dadelijk kennis te geven, indien plaatsing niet meer noodig is*

#### Economische Berichten.

Nadere inlichtingen verstrekt het Bureau der Vereeniging van de Nederlandsche Chemische Industrie, Laan Copes van Cattenburch 16, Den Haag <sup>1)</sup>.

##### Bohemen en Moravië.\*

*Verdragsverhouding met het buitenland.* Het zich in liquidatie bevindende Tsjechische ministerie van buitenlandsche zaken heeft aan de buitenlandsche diplomatieke en consulaire vertegenwoordigingen doen weten, dat verdragen en overeenkomsten van economischen aard van het voormalige Tsjechoslowakije met het buitenland tot nader order van kracht blijven.

*Deviezenmaatregelen.* Met ingang van 20 Maart 1939 af is het deviezenverkeer tusschen Bohemen en Moravië eenzijdig en het buitenland en het Deutsche Rijk anderzijds als volgt geregeld. Voor elken uitvoer van betaalmiddelen, goud en andere edele metalen als ook van waardepapieren uit de gebieden Bohemen en Moravië naar het buitenland is steeds een vergunning vereischt van de Nationale Bank te Praag.

Die vergunning is niet vereischt in het reizigersverkeer bij uitvoer van Deutsche munten tot en met een bedrag van 10 Rijksmarken of bij uitvoer van Tsjecho-Slowaaksche munten en biljetten tot en met een gezamenlijk bedrag van 100 Kronen per maand. In het kleine grensverkeer mag zonder vergunning 3 Rijksmark aan Deutsche munten worden meegenomen, of 30 Kronen per dag Tsjecho-Slowaaksche munten en bankbiljetten tot ten hoogste 300 Kronen per maand.

Ook de invoer uit het buitenland van alle soorten Deutsche en Tsjecho-Slowaaksche betaalmiddelen in de gebieden Bohemen en Moravië is slechts met vergunning van de Nationale Bank te Praag toegestaan. In het reizigersverkeer mag evenwel zonder vergunning tot en met een bedrag van 10 RM. aan Deutsche munten worden ingevoerd, of aan Tsjecho-Slowaaksche munten en biljetten 100 Kronen per dag.

##### Brazilië.\*

*Verhooging van de deviezenbelasting.* Gelijk bekend, legt de Braziliaansche regeering bij aankoop van deviezen, bestemd voor de betaling van den invoer in Brazilië ofwel ter betaling van vrachten voor den export, een belasting van 3%. Deze is sedert 24 Maart j.l. op 5% gebracht. De belasting van 6%, welke tot dusverre gold bij aankoop van deviezen, bestemd voor alle overige remises naar het buitenland, is terzelfder tijd verhoogd tot 10%.

##### Frankrijk.

*Uitvoerverbod voor cobalt en harsproducten.* Volgens decreet van den minister van handel, gepubliceerd in het „Journal Officiel“ dd. 26-3-1939, is de uitvoer van cobalt (post 232) met ingang van dienzelfden dag verboden. Het verbod strekt zich zelfs uit tot die producten, waarvoor reeds een uitvoervergunning verstrekt was. Slechts in heel bijzondere gevallen zal de minister van handel dispensatie van dit verbod kunnen verleenen.

Voorts is ingevolge een decreet van den minister van landbouw de uitvoer van terpentijn (post 116) alsmede van ruwe hars, colophonium, harspek en andere harsproducten (post 115) verboden. Voor deze producten zal de minister van landbouw eveneens slechts in bijzondere gevallen een uitvoervergunning afgeven.

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