

# 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. G. C. A. van Dorp, Dr. C. Groeneveld,  
Dr. Ir. J. A. M. van Liempt en Dr. T. van der Linden.

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

INHOUD: Mededeelingen van het Secretariaat. — Analyst-examen. — Gereduceerde contributie. — Contributie 1939. — Aangeboden betrekkingen, werk, subsidies enz. — Gevraagde betrekkingen. — Volontairsplaatsen. — Dr. E. C. Noyons, Onderzoekingen over de quantitative bepaling van kreatinine en kreatine. I. — J. E. de Groot, Dr. C. J. van Hulssen en Dr. D. Koolhaas. Ilesmannaanmeel. — Chemische Kringen. — Persoonalia, enz. — Ter bespreking ontvangen boeken. — Correspondenties, enz. — Vraag en aanbod. — Economische berichten.

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

Te Amsterdam is overleden Dr. A. G. Boer, scheikundige der 'N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken, wonende te Bussum, lid der Nederl. Chem. Vereeniging.

Te Hoozeveen is op 42-jarigen leeftijd overleden Ir. E. C. S. Kipperman, lid der Nederl. Chem. Vereeniging.

## Nieuwe leden.

De in het Chemisch Weekblad van 3 December 1938 onder 71—74 genoemde candidaat-leden zijn thans aangenomen als gewone of buitengewone leden.

## Candidaat-leden:

- 98: Horsting (drs. C. W.), Utrecht, W. Barentzstraat 102; voorgesteld door Dr. A. L. Th. Moesveld te Hilversum en Dr. K. Piepenbroek te Utrecht.  
99: Harsveldt (A.), chem. cand., Rijswijk (Z.-H.), Nassaukade 18; voorgesteld door Dr. J. van Alphen en drs. F. G. Frielink, beiden te Leiden.

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

- Blz. 35: Cysouw (Dr. H. A.), Alkmaar, Bergerweg 85, leeraar R. H. B. S.  
" 40: Ensing (Ir. A. J.), Batavia-C., Java (N. O.-I.), Spoorweglaan 9.  
" 41: Frölke (Ir. J. A. H. M.), Dolok Ilir, Serbelawan, S. O. K. (N. O.-I.).  
" 49: Holleman (Dr. L. W. J.), Buitenzorg, Java (N. O.-I.), Verlengde Treubweg 3.  
" 50: Hoskam (Mej. E. G.), chem. cand., Leiden, Rijnsburgerweg 77 b.  
" 53: Jonker (drs. E. W.), Amsterdam-O., Oosterpark 40 huis.  
" 54: Kats (Ir. J. A. van), den Haag, Copernicusstraat 126, ass. anorg. chemie.  
" 56: Klijnstra (Ir. G. D. A.), Dordrecht, Aert de Gelderstraat 13, bedrijfsing. b. d. Ver. Oliefabr. Zwijndrecht.  
" 58: Kreuk (Drs. L. J. de), Oudekerk a. d. Amstel, Amsteldijk N 49, ass. bedrijfsl. N.V. Nederl. Springst.fabr.  
" 62: Ludert (Ir. J. R. A.), Amersfoort, Groote Koppel 1, scheik. Phoenix Brouwerij.

- Blz. 69: Oatfield (Mr. H.), Reed College, Chemistry Department, Portland, Oregon (U. S. A.).  
" 82: Steensma (Dr. F. A.), Amsterdam-Z., Apollolaan 73.  
" 83: Strating (Dr. J.), Groningen, Dillenburglaan 8, cons. a. d. R. U.  
" 86: Veen (Dr. D. v. d.), Sappemeer, Borgercompagniestraat 48.  
" 94: Wijbrans (Ir. F. W. R.), s. f. Kentjong bij Parea, Kediri (N. O.-I.).

\* \* \*

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

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

## Algemeen Analyst-examen, 1<sup>e</sup> gedeelte. (Diploma A. en B.)

Het schriftelijk gedeelte van dit examen zal op **Vrijdag 17 Februari a.s., des morgens van 10u.15 tot 12u.15 en des namiddags van 2 tot 4 uur**, plaats vinden te Amsterdam, Groningen, Nijmegen, Rotterdam en Utrecht.

Aan allen, die zich voor dit examen hebben aangemeld, is schriftelijk bericht gezonden met vermelding van de plaats, waar de betrokken candida(a)t(e) dit schriftelijk examen zal kunnen afleggen. Dengenen, die zich aangemeld hebben en een dergelijk bericht nog niet hebben ontvangen, wordt dringend verzocht hiervan aanstonds het Secretariaat der Centrale Commissie voor het Analyst-examen, Willem Witsenplein 6, 's-Gravenhage, in kennis te stellen.

## Gereduceerde contributie.

Krachtens besluit van de Algemeene Vergadering kan het Algemeen Bestuur de contributie voor 1939 van gewone leden, op hun verzoek, als volgt vaststellen:

- a. voor hen, die op 1 Januari *ongetrouwd* zijn:  
bij een **totaal-inkomen** kleiner dan f 1500.— op . . . f 5.—  
" " " " van f 1500.— tot beneden  
f 1800.— op . . . " 10.—

Onder *inkomen* wordt hierbij verstaan het zuivere inkomen naar den laatst bekende aanslag in de Rijksinkomstenbelasting, behoudens sindsdien ingetreden belangrijke wijzigingen.

- b. voor hen, die op 1 Januari *getrouwd* zijn:  
bij een **totaal-gezins-inkomen** kleiner dan f 2000.— op f 5.—  
" f 2000.— " van f 2000.— tot beneden  
" f 3000.— op . . . " 10.—

Onder *gezinsinkomen* wordt hierbij verstaan het gezamenlijke inkomen van het lid, echtgenoot(e) en inwonende kinderen, die eigen inkomsten hebben.

De reductie moet *vóór 1 Maart a.s.* (door hen, die in den loop van het vereenigingsjaar als lid toetreden, binnen een maand nadat zij de kennisgeving van inschrijving hebben ontvangen) worden aangevraagd door middel van een formulier, dat op verzoek door het Secretariaat wordt toegezonden (**OOK DOOR**



543.86 : 612.461.26

# ONDERZOEKINGEN OVER DE QUANTITATIEVE BEPALING VAN KREATININE EN KREATINE, I.

Bepaling in urine,

door

E. C. NOYONS.

*Algemene inleiding:* In alkalische oplossing geeft pikrinezuur met kreatinine een rode kleur, die gedurende 30 minuten stabiel zou zijn<sup>1)</sup>. Behalve pikrinezuur geven amino-dinitrophenol en diamino-nitrophenol dezelfde kleur met deze verbinding onder overigens dezelfde omstandigheden<sup>2)</sup>; ook nitrosalicylzuur en nitrosulfanilzuur vertonen deze eigenschap<sup>3)</sup>, naast andere nog niet nader onderzochte, aromatische nitroverbindingen.

Volgens Greenwald<sup>4)</sup> is de omzetting volledig in de verhouding van 2.5 mol. pikrinezuur op 1 mol. kreatinine; zij berust op de reductie van genoemd zuur tot pikraminezuur, alhoewel tegelijkertijd gevormde kreatininepikraten een alleszins belangrijke rol in de kleurontwikkeling spelen.

Daar de kreatine op deze wijze niet reageert, zet men haar in de bepalingen eerst door verhitten met zoutzuur in kreatinine om, b.v. door 15 min. met zoutzuur te verhitten bij 135° of gedurende 30 min. bij 117—120°; klaarblijkelijk is het indampen van een kreatine-houdende oplossing met zoutzuur ook reeds voldoende om een volledige omzetting te bereiken, zoals ons en anderen is gebleken (zie later). De reeds aanwezige en nieuw gevormde kreatinine schijnt bij genoemde temperaturen stabiel te zijn<sup>5)</sup>.

In de oorspronkelijke methode wordt de reductiekleur<sup>6)</sup> in een gewone colorimeter vergeleken met een 0.5 normaal oplossing van kaliumbichromaet, onder zorgvuldig gekozen omstandigheden, of met de kleur, verkregen door met een standaard-oplossing van kreatinine dezelfde reactie uit te voeren.

Over de voorwaarden en omstandigheden, waaronder de vermelde reactie het best verloopt, is het aantal mededelingen in de literatuur zeer groot<sup>7)</sup>.

Bij gebruik van een Stufophotometer voor de kleurmeting kunnen standaard-oplossingen achterwege blijven, als men tevoren een ijkcurve heeft vervaardigd<sup>8)</sup>.

Hetzelfde euvel, dat ook zooveel andere bepalingen van verbindingen in biologisch materiaal aankleeft, is het feit, dat ook andere stoffen, tegelijkertijd in de te onderzoeken vloeistof aanwezig, dezelfde reactie

geven als de kreatinine, die men bepalen wil<sup>9)</sup>.

Terwijl urinezuur, purineverbindingen, ureum en aminozuren naast kreatinine de genoemde reactie niet zouden vertonen, weet men, dat verbindingen als zwavelwaterstof en acetylazijnzuur dit wel doen; de reductie wordt eveneens beïnvloed door aceton en glucose, terwijl kreatine in bepaalde reactie-omstandigheden op de lange duur ook van invloed is.  $\beta$ -Oxyboterzuur schijnt niet, laevuline-zuur wel te storen; citroenzuur en wijnsteenzuur reageren niet, echter di-oxyaceton, glyoxaal en methylglyoxaal wel; ketosen storen sterker dan aldosen.

Andere waarnemingen leren, dat nog onbekende verbindingen in de „reststikstof” niet verwaarloosd mogen worden; een nader onderzoek hierover ware nog steeds gewenst.

De storingen, door bovengenoemde stoffen veroorzaakt, kunnen, wat de verkregen kleurintensiteit betreft, zowel positief als negatief zijn; bij al deze hangt het niet alleen af van de storende verbinding zelf, doch ook van de  $p_H$ , de alkaliconcentratie en de temperatuur, wier invloed in het geheel niet verwaarloosd mag worden<sup>10)</sup>.

Voorafgaande extractie van de urine met aether, speciaal bij de indirecte bepaling van de kreatine, schijnt de resultaten van de bepaling niet te beïnvloeden<sup>11)</sup>; op deze wijze tracht men een groot deel der storende verbindingen tijdig te verwijderen<sup>12)</sup>.

Bij de omzetting van kreatine in kreatinine, door verhitting met zoutzuur, worden de hoeveelheden kreatinine en „totaal-kreatinine” dikwijls te hoog gevonden, doordat bij deze behandeling met zuur in de urine stoffen kunnen ontstaan, die eveneens pikrinezuur reduceren<sup>13)</sup>.

Volgens Linneweh<sup>14)</sup> zou 80 % der als kreatinine bepaalde stof in aether oplosbaar zijn; dit zou een der oorzaken zijn, waarom te hoge waarden gevonden worden, daar kreatinine zelf in aether onoplosbaar is. Waarschijnlijk zijn het dioxyphenolen, die deze fout veroorzaken en in 10 % der urines zouden worden aangetroffen.

De reagentia, in gebruik bij genoemde reactie, kunnen zelf ook van invloed zijn op de uitkomsten der bepaling, o.a. de hoeveelheden loog, die bij de reactie worden toegepast (zie later).

Naast de loogconcentratie is de zuiverheid van het gebruikte pikrinezuur een factor van groot gewicht; indien dit niet geheel zuiver is, kunnen belangrijke afwijkingen geconstateerd worden. In dit geval geeft het pikrinezuur zelf, zoals uit resultaten van ons eigen onderzoek ten duidelijkste is gebleken, ook zonder dat kreatinine aanwezig is, met natronloog een oranje-bruine verkleuring<sup>15)</sup>.

Van groot belang is dit, indien men bij de meting

<sup>1)</sup> M. Jaffé, Z. physiol. Chem. 10, 391 (1886).

<sup>2)</sup> A. C. Chapman, Analyst 34, 475 (1909); Chem. News 100, 175 (1909).

<sup>3)</sup> E. C. Noyons eigen waarneming.

<sup>4)</sup> L. Greenwald, J. Gross, J. Biol. Chem. 59, 601 (1924).

<sup>5)</sup> G. Benedict, V. Myers, Am. J. Physiol. 18, 397 (1907).

<sup>6)</sup> O. Folin, Z. physiol. Chem. 41, 223 (1904); J. Biol. Chem. 17, 463 (1914).

<sup>7)</sup> O. Hehner, Pharm. J. 78, 683 (1907); A. Emmett, J. Biol. Chem. 3, 491 (1907); E. Mellanby, Am. J. Physiol. 36, 447 (1907); F. Cook, J. Am. Chem. Soc. 31, 673 (1909).

<sup>8)</sup> H. Lieb, M. Zacherl, Z. physiol. Chem. 223, 169 (1934); 232, 41 (1935); H. Riffart, H. Keller, Z. Unters. Lebensm. 68, 168 (1934); O. Folin, Z. physiol. Chem. 228, 268 (1934).

<sup>9)</sup> A. Hunter, W. Campbell, J. Biol. Chem. 32, 195 (1917).

<sup>10)</sup> Graham, Poulton, Proc. Roy. Soc. 14, 205 (1913); van Hoogenhuyze, Verploegh, Z. physiol. Chem. 46, 415 (1905); 71, 161 (1908); Klercker, Biochem. Z. 3, 45 (1907); Krause J. Exper. Physiol. 3, 289 (1910); Wolf, Oesterberger, Am. J. Physiol. 28, 71 (1911); Rose J. Biol. Chem. 12, 73 (1912); Morris, J. Biol. Chem. 21, 201 (1915).

<sup>11)</sup> S. Stelzer, Klin. Woch. schr. 13 1580 (1934).

<sup>12)</sup> J. Feigl, Biochem. Z. 81, 14 (1917).

<sup>13)</sup> D. Wilson, E. Plas, J. Biol. Chem. 29, 413 (1917); J. Greenwald, G. Mc. Guire, J. Biol. Chem. 34, 103 (1918); W. Denis, J. Biol. Chem. 35, 513 (1918).

<sup>14)</sup> Linneweh, Klin. Woch. schr. 1, 589 (1934).

<sup>15)</sup> J. Feigl, Biochem. Z. 84, 264 (1917).

van een Stufo gebruik maakt, daar men tevoren een ijkkurve vervaardigen moet met behulp van standaard-kreatinine-oplossingen; de reiniging van het pikrinezuur is daarom dikwerf in de literatuur een punt van discussie geweest<sup>16)</sup>.

**Zuivering van het pikrinezuur:** In een Erlenmeyer van een liter brengt men 600 cm<sup>3</sup> aqua bidest. en 25 g watervrij natriumcarbonaat (p. anal.); nadat deze oplossing tot het kookpunt is verhit, voegt men telkens kleine hoeveelheden van 50 g technisch pikrinezuur toe en verwijdt na afloop het gevormde koolzuurgas door koken. Hierna wordt de vloeistof heet gefiltreerd en het natriumpikraat door snel afkoelen en schudden tot kristallisatie gebracht. Het afgescheiden zout zuigt men op een gehard filter tot bijna droog af en brengt de kristallen dan over in een porseleinen schaal; na fijn maken van de massa voegt men 220 cm<sup>3</sup> 12 % NaOH-oplossing toe, mengt alles duchtig en zuigt weer op een gehard filter tot bijna droog af.

Het nog vochtige kristalpoeder wordt nu overgebracht in een bekerglas van 1 liter, waarna er onder heftig roeren en schudden 300 cm<sup>3</sup> zoutzuur 10 % aan toegevoegd wordt, er voor zorg dragende, dat al het pikraat in het vrije zuur wordt omgezet. Het neerslag brengt men nu weer op een gehard filter onder scherp afzuigen en wast het dan driemaal telkens met 50 cm<sup>3</sup> ijskoud aqua bidest.

Het aldus gezuiverde pikrinezuur droogt men bij 100° en kristalliseert het dan tenminste tweemaal uit zuivere, kokende ijsazijn om.

Zodanig gereinigd pikrinezuur vertoont met zuivere, 10 % NaOH-oplossing, die zoveel mogelijk carbonaat-vrij behoort te zijn, met filter S<sub>53</sub> in de Stufo geen absorptie.

**Reiniging van het kreatininepreparaat:** 500 mg kreatinine-„Merck” worden opgelost in 10 cm<sup>3</sup> aqua bidest. en 1 cm<sup>3</sup> 5 % zwavelzuur wordt toegevoegd; nadat alles in oplossing is gegaan, voegt men er 15 cm<sup>3</sup> van een verzadigde, gefiltreerde rufiaanzuur-oplossing aan toe en zet de vloeistof, waarin spontaan een roodbruin neerslag ontstaat, voor 3 dagen in de ijskast.

Het neerslag wordt scherp op een glasfilter (G3) afgezogen en daarna door oplossen in heet aqua bidest. tweemaal omgekristalliseerd.

De bruine, glanzende, rhombische plaatjes van het mono-rufiaanaat van kreatinine worden nu in weinig aqua bidest. opgelost onder toevoeging van een weinig ammoniak. Het rufiaanzuur wordt met fijngepoederd baryt neergeslagen en afgefiltreerd, het nog in oplossing zijnde bariumhydroxyde door inleiden van koolzuurgas afgescheiden en de opnieuw gefiltreerde oplossing op een waterbad drooggedampt.

De rest wordt in aqua bidest. opgenomen, van de bariumcarbonaatresten afgefiltreerd en het filtraat opnieuw drooggedampt. De in het schaalje achterblijvende stof is zuiver kreatinine, hetgeen wij door een micro-stikstofbepaling controleerden<sup>22)</sup>.

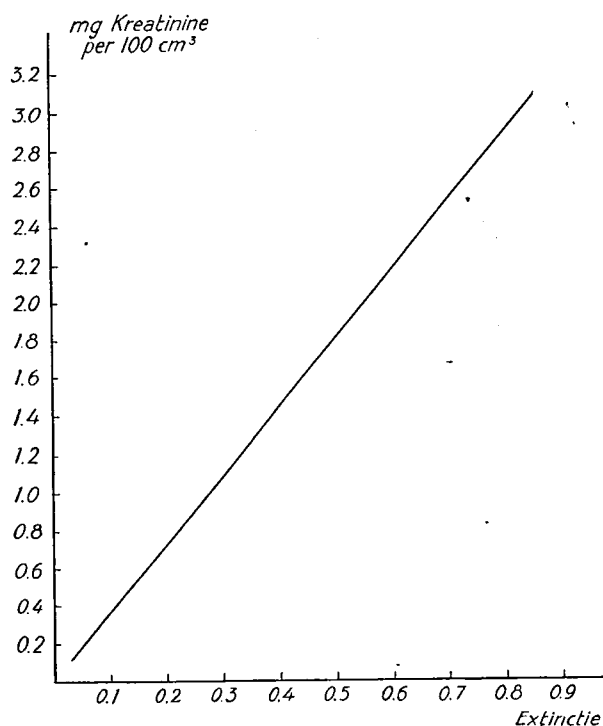
#### Ijkkurve voor kreatinine-bepalingen:

Oplossingen: a. 20 mg gedroogd en op bovenstaande wijze gezuiverd kreatinine (Merck) oplossen

tot 100 cm<sup>3</sup> in aqua bidest.; hiervan worden verdunningen bereid. b. Verzadigde pikrinezuur-oplossing in water (12—13 g gezuiverd pikrinezuur worden opgelost in 1 liter aqua bidest., onder verwarmen en daarna in een bruine fles gefiltreerd). c. 10 %-ige zuivere, liefst koolzuurvrije natronloog.

**Methode:** Tien verdunningen worden bereid, nl. van 1 tot 10 cm<sup>3</sup> van a worden verdund tot 10 cm<sup>3</sup>.

4 cm<sup>3</sup> verdunning pipetteert men in 12 cm<sup>3</sup> verzadigde pikrinezuur-oplossing; aan 10 cm<sup>3</sup> van dit mengsel wordt toegevoegd 0.5 cm<sup>3</sup> 10 %-ige NaOH-oplossing. Na 30 minuten wordt in de Stufo in een cuvet van 30 mm met filter S<sub>53</sub> tegen een blanco vergeleken. Met de curve, die op deze wijze verkregen wordt, kan de concentratie van onbekende kreatinine-oplossingen worden bepaald.



Daar men het er over eens is, dat de Jaffé-reactie voor biologische vloeistoffen als reagens op kreatinine niet specifiek is, hebben wij ons de vraag gesteld, of het niet mogelijk zou zijn de kreatinine uit de urine te verwijderen en na zuivering te bepalen. Dit zou kunnen geschieden door:

I. extractie van de kreatinine door vloeistoffen, die niet met water mengbaar zijn; II. adsorptie aan vaste stoffen, die kreatinine wel, andere verbindingen niet binden; III. neerslaan van de kreatinine met een andere stof.

**I. Extractie van kreatinine:** Wanneer men zuivere oplossingen van kreatinine behandelt met iso-butanol of iso-pentanol, door gewoon uitschudden of warm extraheren in een extractie-apparaat, gaat de genoemde stof in de alcohol over. Om de kreatinine in deze oplossing te bepalen, worden 10 cm<sup>3</sup> geschud met 10 cm<sup>3</sup> van een mengsel van 15 cm<sup>3</sup> pikrinezuur-oplossing, 5 cm<sup>3</sup> aqua bidest., 10 cm<sup>3</sup> NaOH-oplossing van 10 %, waarna de extinctie in de Stufo in een cuvet van 30 mm na 30 min wordt bepaald.

<sup>16)</sup> McCrudden, Sargent, J. Biol. Chem. 16, 527 (1916); O. Folin, L. Doisy, J. Biol. Chem. 28, 349 (1916); 17, 487 (1914); 26, 473 (1916).

| 10 cm <sup>3</sup> butanol-oplossing bevatte: | teruggevonden: |
|-----------------------------------------------|----------------|
| 0.02 mg                                       | 0.014 mg       |
| 0.04 "                                        | 0.048 "        |
| 0.06 "                                        | 0.056 "        |
| 0.08 "                                        | 0.075 "        |
| 0.10 "                                        | 0.095 "        |

(blanco-waarde werd in rekening gebracht).

De extractie met isobutanol hebben wij ook toegepast op urine; het is wel mogelijk, op deze wijze het overgrote deel van de kreatinine uit de urine te winnen, doch quantitatief gelukte ons dit niet, zelfs niet, wanneer warme extractie gedurende 12 uur werd toegepast. Bovendien werden behalve kreatinine ook andere stoffen, die de reactie-Jaffé geven, uit de urine geëxtraheerd.

II. *Adsorptie van de kreatinine*: Daar het verschil maakt, of men de adsorbentia in neutraal of in zuur milieu laat werken, hebben wij twee oplossingen van kreatinine bereid: 1) 20 mg kreatinine in 100 cm<sup>3</sup> aqua bidest., 2) 20 mg kreatinine in 100 cm<sup>3</sup> 0.25 % zoutzuur.

Aan 10 cm<sup>3</sup> van deze oplossingen voegden wij toe 0.4 g van onderstaande adsorbentia; na een tijd van heftig schudden, om de adsorptie zo volledig mogelijk te doen verlopen, werd afgefiltreerd, 5 cm<sup>3</sup> filtraat verdund tot 100 cm<sup>3</sup> en hierin op de gewone wijze de reactie van Jaffé uitgevoerd.

| Adsorbens:      | Neutraal milieu<br>mg kreatinine | Zuur milieu<br>mg kreatinine |
|-----------------|----------------------------------|------------------------------|
| Kaoline         | 18.8 mg                          | 17.4 mg                      |
| Acid-clay       | 0.0 "                            | 0.0 "                        |
| Aluminium-oxyde | 17.6 "                           | 19.2 "                       |
| Silicagel       | 17.6 "                           | 15.0 "                       |
| Bleekaarde      | 9.5 "                            | 0.8 "                        |
| Floridin XXF    | 12.3 "                           | 0.5 "                        |
| Floridin XS     | 15.3 "                           | 3.6 "                        |
| Permutiet       | 18.8 "                           | 17.4 "                       |

Acid-clay blijkt dus al de kreatinine te verwijderen; in het algemeen wordt uit zure oplossingen de kreatinine door adsorbentia beter verwijderd dan uit neutrale, terwijl in alkalische omgeving de genoemde stoffen totaal niet adsorberend blijken te werken.

Chromogenen kunnen veelal verwijderd worden uit een onzuivere kreatinine-oplossing door behandeling met Lloyd's reagens<sup>17)</sup>, terwijl kreatinine (en ook kreatine) hierdoor niet weggenomen worden; ook niet door aluminiumoxyde<sup>18)</sup>, permutiet<sup>19)</sup> of basisch loodacetaat, waardoor men eventueel in staat is deze adsorbentia voor een voorlopige zuivering toe te passen. Het ligt voor de hand te veronderstellen, dat eluatie van de kreatinine van het adsorbens uit te voeren zal zijn met alkalisch reagerende vloeistoffen; ook anderen hebben zich met dit probleem bezig gehouden, waardoor zij in staat waren uiterst kleine hoeveelheden kreatinine te bepalen<sup>20)</sup>.

Wij hebben getracht de acid-clay door wassen te reinigen en door navolgende eluatie de kreatinine te bepalen.

a. *Reiniging van de acid-clay*: Van een oplossing van 20 mg kreatinine in 100 cm<sup>3</sup> 0.25 % zoutzuur werden 10 cm<sup>3</sup> geschud met 0.5 g acid-clay, het mengsel gecentrifugeerd, de bovenstaande vloeistof voorzichtig afgeschonken en het adsorbens tweemaal met telkens 3 cm<sup>3</sup> aqua bidest. gewassen door opwarrelen met een capillair. Na herhaald centrifugeren werd elke maal 1 cm<sup>3</sup> van het waswater verdund tot 25 cm<sup>3</sup> en hiervan op de bekende wijze de eventueel aanwezige kreatinine bepaald. In het waswater werd geen kreatinine aangetroffen, hetgeen het besluit wetigt, dat reiniging van de acid-clay met water te verantwoorden is.

b. *Eluatie van de kreatinine*: Indien de gereinigde kreatinine-houdende acid-clay wordt behandeld met telkens 10 cm<sup>3</sup> 1 %-ige ammonia en dit ammoniakalische eluaat daarna wordt aangevuld tot 100 cm<sup>3</sup>, dan vindt men de oorspronkelijk genomen hoeveelheden kreatinine practisch geheel terug.

| kreatinine<br>in oplossing | kreatinine<br>teruggevonden |
|----------------------------|-----------------------------|
| 5.0 mg                     | 4.85 mg                     |
| 10.0 "                     | 9.91 "                      |
| 15.0 "                     | 14.47 "                     |
| 20.0 "                     | 19.68 "                     |

Wanneer men in plaats van ammonia een oplossing van 1 % NaOH bij de eluatie gebruikt, dan vindt men de volgende uitkomsten:

| kreatinine<br>in oplossing | kreatinine<br>teruggevonden |
|----------------------------|-----------------------------|
| 5.0 mg                     | 4.87 mg                     |
| 10.0 "                     | 9.74 "                      |
| 15.0 "                     | 14.83 "                     |
| 20.0 "                     | 18.85 "                     |

Bij deze proeven bleek het volgende: De eluatie-vloeistof met NaOH is geheel helder na centrifugeren, die met ammonia niet. De blanco van acid-clay met ammonia is veel hoger dan die met natronloog, bij welke laatste practisch geen extinctie in de Jaffé-reactie wordt waargenomen. De centrifugeertijd in een NaOH-houdende vloeistof voor het acid-clay is veel geringer dan wanneer de vloeistof ammonia bevat.

Verschillende vragen rijzen:

1. Kan kreatine door indampen met zoutzuur volledig in kreatinine worden omgezet?

20 mg kreatine (Merck) werden opgelost tot 100 cm<sup>3</sup>; 10 cm<sup>3</sup> van deze oplossing werden overgebracht in een wijde buis en in een kokend waterbad drooggedampt met 1 cm<sup>3</sup> zoutzuur; de droge rest werd opgenomen in water en quantitatief overgebracht in een maatkolf van 100 cm<sup>3</sup>. Van het verkregen filtraat werd op de gewone wijze het kreatinine-gehalte bepaald.

| kreatine<br>per 100 cm <sup>3</sup> | gevonden<br>kreatinine<br>per 100 cm <sup>3</sup> | daaruit berekend<br>kreatine<br>per 100 cm <sup>3</sup> |
|-------------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| 20 mg                               | 17.2 mg                                           | 20.6 mg                                                 |
| 20 "                                | 17.1 "                                            | 19.9 "                                                  |
| 20 "                                | 16.7 "                                            | 19.4 "                                                  |
| 20 "                                | 17.4 "                                            | 20.2 "                                                  |
| 20 "                                | 17.0 "                                            | 19.6 "                                                  |

(mg kreatine = 1.16 maal mg kreatinine.)

<sup>17)</sup> W. Zimmermann, Z. physiol. Chem. 233, 257 (1935); 245, 247 (1937).

<sup>18)</sup> E. Remy, Z. Unters. Lebensm. 74, 383 (1937).

<sup>19)</sup> C. J. Weber, J. Biol. Chem. 114, 67 (1936); M. Bodansky, J. Biol. Chem. 109, 615 (1935). Zie ook: L. Zeichmeister, L. von Cholnoky, Die Chromatographische Adsorptionsmethode: W. Koschura, Z. physiol. Chem. 239, 89 (1936); 240, 127 (1936); D. Ackermann, H. Fuchs, Z. physiol. Chem. 240, 198 (1936); C. J. Weber, Proc. Soc. Exp. Biol. Med. 32, 172 (1934); K. Thomas, A. Akoa, Japan J. Bioch. 25, 339 (1937).

<sup>20)</sup> H. Borsook, J. Biol. Chem. 110, 481 (1935); R. Fischer, A. Wilhelmi, Biochem. J. 31, 1131 (1937).

Dampt men een kreatine-oplossing in met zoutzure alcohol i.p.v. met gewoon zoutzuur, dan vindt men veel te hoge waarden.

2. Wanneer de kreatine door indampen met zoutzuur omgezet is in kreatinine, kan deze stof dan door adsorptie aan acid-clay quantitatief worden gewonnen?

Van een oplossing van 20 mg kreatine in 100 cm<sup>3</sup> werden 10 cm<sup>3</sup> met zoutzuur drooggedampt, de rest in water opgenomen en behandeld met 0.5 g acid-clay. Na uitwassen met water werd met NaOH gelueerd en verder op de bekende wijze de kreatinine bepaald.

| kreatine<br>per 100 cm <sup>3</sup> | gevonden<br>kreatinine<br>per 100 cm <sup>3</sup> | berekend<br>kreatine<br>per 100 cm <sup>3</sup> |
|-------------------------------------|---------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| 20 mg                               | 18.0 mg                                           | 20.8 mg                                         |
| 20 "                                | 17.8 "                                            | 20.7 "                                          |
| 20 "                                | 17.6 "                                            | 20.4 "                                          |
| 20 "                                | 17.0 "                                            | 19.6 "                                          |
| 20 "                                | 17.6 "                                            | 20.5 "                                          |

3. Wordt alleen kreatinine aan acid-clay ge-adsorbeerd of ondergaat ook kreatine deze adsorptie?

Van een oplossing van 20 mg kreatine in 100 cm<sup>3</sup> werden 10 cm<sup>3</sup> behandeld met 0.5 g acid-clay en in de bovenstaande vloeistoffen (na centrifugeren), na behandeling in de hitte met zoutzuur, de kreatinine bepaald.

| kreatine<br>per 100 cm <sup>3</sup> | Teruggevonden kreatine<br>per 100 cm <sup>3</sup> |
|-------------------------------------|---------------------------------------------------|
| 20 mg                               | 19.4 mg                                           |
| 20 "                                | 19.2 "                                            |
| 20 "                                | 19.8 "                                            |
| 20 "                                | 19.8 "                                            |

Kreatine wordt dus door acid-clay niet geadsorbeerd, in tegenstelling met kreatinine; op deze wijze is het dus mogelijk kreatinine van kreatine af te scheiden en beide afzonderlijk te bepalen.

4. Kunnen mengsels van kreatinine en kreatine langs deze weg worden bepaald; stemt n.l. het gevonden totale kreatinine-gehalte met de gewogen hoeveelheden overeen?

Van de volgende mengsels:

|                      |                     |                     |
|----------------------|---------------------|---------------------|
| 1. 20 mg kreatine en | 0 mg kreatinine per | 100 cm <sup>3</sup> |
| 2. 15 " " en         | 5 " " "             | 100 "               |
| 3. 10 " " en         | 10 " " "            | 100 "               |
| 4. 5 " " en          | 15 " " "            | 100 "               |
| 5. 0 " " en          | 20 " " "            | 100 "               |

werden telkens 10 cm<sup>3</sup> in een waterbad met 1 cm<sup>3</sup> 25 %-ig zoutzuur drooggedampt, de rest in water opgenomen en aangevuld tot 100 cm<sup>3</sup>. Van deze oplossing werd het kreatinine-gehalte bepaald.

|    | Berekend kreatinine | Gevonden kreatinine |
|----|---------------------|---------------------|
| 1. | 17.2 mg             | 17.2 mg             |
| 2. | 17.9 "              | 17.9 "              |
| 3. | 18.4 "              | 18.6 "              |
| 4. | 19.2 "              | 19.3 "              |
| 5. | 20.2 "              | 20.2 "              |

**Voorschrift voor een bepaling van kreatine en kreatinine in urine.** Reagentia: acid-clay; natronloog 1 %; zoutzuur 25 %; pikrinezuur (12—13 g zeer zuiver pikrinezuur, opgelost in 1 liter aqua bidest. onder verwarmen; na afkoeling in een bruine fles gefiltreerd; deze oplossing is ongeveer 3 weken houdbaar; natronloog 10 %; aqua bidest.

a. **Kreatinine-bepaling.** Aan 1 cm<sup>3</sup> urine (eventueel gefiltreerd en zo mogelijk vrij van pathologische bestanddelen voegt men 9 cm<sup>3</sup> aqua bidest. toe in een centrifugeerbuis met stop en daarna 0.5 g acid-clay. Nu wordt 2 min heftig geschud en daarna ongeveer 15 min gecentrifugeerd. De bovenstaande vloeistof wordt voorzichtig afgeschonken en de acid-clay tweemaal met 3 cm<sup>3</sup> aqua bidest. gewassen onder opwarrelen met een capillair en herhaald centrifugeren. Nadat de laatste hoeveelheid waswater is afgeschonken, voegt men toe 10 cm<sup>3</sup> 1 %-ige NaOH-oplossing, schudt flink en centrifugeert 5 min; deze bewerking wordt nog tweemaal herhaald en het eluaat telkens overgebracht in een maatkolf van 100 cm<sup>3</sup>. Na neutralisatie met 25 % zoutzuur wordt tot de maatstreep aangevuld en gemengd. 2.5 cm<sup>3</sup> van de vloeistof mengt men met 7.5 cm<sup>3</sup> pikrinezuur-oplossing in een kolffje en voegt hieraan precies 0.5 cm<sup>3</sup> 10 %-ige NaOH-oplossing toe. Na 30 min wordt in de Stufu in een 30 mm cuvet met filter S<sub>53</sub> tegen een blanco vergeleken en de concentratie aan kreatinine met behulp van de curve bepaald.

De gevonden hoeveelheid kreatinine met behulp van de kurve geldt voor 100 cm<sup>3</sup> eluaat; dus de concentratie in de urine (mg per 100 cm<sup>3</sup>) is te vinden door het gevonden getal met 100 te vermenigvuldigen.

b. **Kreatinine uit kreatine gevormd plus oorspronkelijke kreatinine.** 1 cm<sup>3</sup> van dezelfde urine dampt men in een waterbad in een niet te wijde buis onder toevoeging van 0.1 cm<sup>3</sup> 25 %-ig zoutzuur droog. De rest wordt opgenomen in water en overgespoeld in een centrifugeerbuis tot een eindvolume van 10 cm<sup>3</sup>. Aan deze vloeistof voegt men 0.5 g acid-clay toe en handelt verder volkomen gelijk als onder a voor kreatinine beschreven werd.

c. **Kreatinebepaling.** Vermindert men het onder b gevonden kreatininegehalte met het onder a gevonden kreatinine-gehalte en vermenigvuldigt men deze waarde met 1.16, dan vindt men de hoeveelheid kreatine, die in 100 cm<sup>3</sup> urine aanwezig was.

Het verdient aanbeveling de urine voor het begin van de analyse met zuivere aether uit te schudden en wel 50 cm<sup>3</sup> urine tweemaal met telkens 10 cm<sup>3</sup> aether.

#### Onderzochte urines:

| Contrôle-methode<br>(Lieb-Zacherl) |                   | Nieuwe methode<br>(acid-clay) |                   |
|------------------------------------|-------------------|-------------------------------|-------------------|
| kreatinine (a)                     | totaal kreatinine | kreatinine (a)                | totaal kreatinine |
| 30.7 mg                            | 39.3 mg           | 27.7 mg                       | 30.2 mg           |
| 102.7 "                            | 108.4 "           | 92.0 "                        | 93.8 "            |
| 195.1 "                            | 200.5 "           | 197.3 "                       | 199.8 "           |
| 100.9 "                            | 101.2 "           | 96.2 "                        | 96.6 "            |
| 101.9 "                            | 106.5 "           | 100.7 "                       | 101.3 "           |
| 91.5 "                             | 94.7 "            | 90.8 "                        | 91.7 "            |
| 101.1 "                            | 109.9 "           | 93.4 "                        | 95.4 "            |
| 68.3 "                             | 69.8 "            | 62.2 "                        | 62.8 "            |
| 88.3 "                             | 90.5 "            | 82.7 "                        | 83.0 "            |

In het algemeen zijn de gevonden hoeveelheden kreatinine in de onderzochte urines volgens de acid-clay-methode lager dan die met de direct-stufen-fotometrische methode van Lieb-Zacherl gevonden. Met onze bepalingswijze worden blijkbaar minder storende stoffen bepaald.

De onder b bepaalde hoeveelheid kreatinine is volgens Lieb-Zacherl veel groter dan volgens

de acid-clay-methode; klaarblijkelijk worden tijdens de behandeling met zoutzuur minder storende verbindingen gevormd dan met de autoclaaf-methode het geval is. Bovendien blijkt het acid-clay selectief te adsorberen, waardoor een scheiding bewerkstelligd wordt tussen de kreatinine en enige andere eveneens de reactie-Jaffé gevende stoffen.

*Contrôle van de acid-clay-methode:* a. Wordt een bepaalde hoeveelheid kreatinine, die aan een afgemeten hoeveelheid urine wordt toegevoegd, met de boven beschreven werkwijze quantitatief teruggevonden?

Aan 50 cm<sup>3</sup> urine werden resp. toegevoegd 10 cm<sup>3</sup> aqua bidest. en resp. 5, 8, 10, 13 en 15 mg kreatinine.

| kreatinine toegevoegd | vlg. Lieb-Zacherl kreatinine | vlg. eigen methode kreatinine |
|-----------------------|------------------------------|-------------------------------|
| 5 mg                  | 7.9 mg                       | 4.9 mg                        |
| 8 "                   | 11.2 "                       | 7.6 "                         |
| 10 "                  | 12.7 "                       | 10.2 "                        |
| 13 "                  | 14.6 "                       | 13.7 "                        |
| 15 "                  | 15.9 "                       | 15.1 "                        |

De toegevoegde hoeveelheid kreatinine wordt met de acid-clay-methode practisch geheel teruggevonden.

b. Is de hoeveelheid loog, toegevoegd bij de kleur-reactie van Jaffé op kreatinine, van invloed op de uitkomsten der bepaling?

| Hoeveelheid NaOH-opl. 10 % | Gevonden per 100 cm <sup>3</sup> kreatinine            |
|----------------------------|--------------------------------------------------------|
| 0.3 cm <sup>3</sup>        | 1.05 mg                                                |
| 1.0 "                      | 1.10 "                                                 |
| 1.5 "                      | 1.06 "                                                 |
| 2.0 "                      | 1.16 "                                                 |
| 2.5 "                      | 1.42 "                                                 |
| 0.5 " (normaal)            | 1.06 " (klopt met de ingewogen hoeveelheid vlg. kurve) |

Hoe meer loog bij de bepaling wordt toegepast, des te hoger wordt het gevonden kreatinine-gehalte!

III. *Neerslaan van de kreatinine.* Mengt men een kreatinine-oplossing met een phosphorwolframzuur-oplossing van 2.5 tot 25 %, dan ontstaat er bij een verdunning van 1 op 25000 nog een duidelijk wit neerslag, dat goed oplosbaar is in aceton<sup>21)</sup>. Met behulp van dit reagens zou het mogelijk kunnen zijn de in bepaalde vloeistoffen aanwezige kreatinine neer te slaan en op indirecte wijze te bepalen.

Men zou dit kunnen bereiken door: 1e. de kreatinine uit het gereinigde neerslag te bevrijden en dan volgens Jaffé te bepalen; 2e. het gevormde neerslag na reiniging te wegen en door omrekening hiervan het kreatininegehalte te bepalen; 3e. het phosphorwolframzuur in een gekleurde verbinding om te zetten en deze dan colorimetrisch te bepalen.

Bij ons onderzoek hebben wij ons in de eerste plaats de vraag gesteld, of kreatinine quantitatief door phosphorwolframzuur wordt neergeslagen en in de tweede plaats, op welke wijze het afgefilterde kreatinine-neerslag gezuiverd moet worden, wil men hierop tevens een gravimetrische bepalingswijze van de kreatinine kunnen baseren.

Van het gezuiverde kreatininepreparaat werd een oplossing bereid van 25 mg in 25 cm<sup>3</sup> aqua bidest.

Respectievelijk pipetteerden wij in bekersglasjes 2, 5, 7 en 10 cm<sup>3</sup> van deze oplossing af en vulden met aqua bidest. tot 10 cm<sup>3</sup> aan. Aan deze vloeistoffen voegden wij 2 cm<sup>3</sup> phosphorwolframzuuroplossing (10 %) toe. Na de vloeistoffen 6 uur te hebben laten staan bij kamertemperatuur, werd het neerslag door Jena-glasfilterkroezen (G<sub>4</sub>) afgefilterd, op diverse wijzen gewassen en het gewicht er van nauwkeurig bepaald.

De resultaten zijn in de volgende tabel neergelegd:

| aanwezig mg kreatine | <sup>a</sup> gewicht neerslag na wassen met 30 cm <sup>3</sup> aqua dest. 18° | <sup>b</sup> gewicht neerslag na wassen met 30 cm <sup>3</sup> aqua dest. 0° | <sup>c</sup> gewicht neerslag na wassen met 30 cm <sup>3</sup> verz. neerslag-oplossing |
|----------------------|-------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|
| 2 mg                 | 18.03 mg                                                                      | 18.17 mg                                                                     | 18.33 mg                                                                                |
| 5 "                  | 45.01 "                                                                       | 45.34 "                                                                      | 45.62 "                                                                                 |
| 7 "                  | 61.82 "                                                                       | 62.04 "                                                                      | 64.08 "                                                                                 |
| 10 "                 | 89.88 "                                                                       | 90.71 "                                                                      | 91.71 "                                                                                 |

Wassen van het neerslag met water van kamertemperatuur, zowel als met door ijs gekoeld water, levert dus verliezen op, die, alhoewel de uitkomsten onderling overeenstemmen wat betreft de aanwezige kreatinine-hoeveelheid, natuurlijk afhankelijk zijn van de gebruikte hoeveelheid waswater.

Reinigt men het neerslag met een verzadigde oplossing van hetzelfde neerslag bij de bepalingstemperatuur, dan zijn de gevonden gewichten maximaal en veranderen ook niet meer bij gebruik van meer reinigingsvloeistof.

Uit de gewichten van reeks c is de volgende factor te berekenen: gewicht kreatinine = 0.1093 × gewicht neerslag.

Deze gravimetrische bepalingsmethode is natuurlijk alleen te gebruiken voor zuivere kreatinine-oplossingen, daar andere stoffen de oplosbaarheid van het phosphorwolframzuur-neerslag sterk kunnen beïnvloeden, zoals bij andere gravimetrische bepalingen dikwijls wordt waargenomen.

Dat de kreatinine uit de bovengenoemde oplossingen quantitatief neerslaat, blijkt hieruit, dat in de filtraten respectievelijk met de pikrinezuur-methode de volgende hoeveelheden kreatinine nog als overgebleven werden aangetroffen.

| oorspronkelijk | nog overgebleven | in %  |
|----------------|------------------|-------|
| 2 mg           | 0.022 mg         | 1.1 % |
| 5 "            | 0.040 "          | 0.8 % |
| 7 "            | 0.049 "          | 0.7 % |
| 10 "           | 0.090 "          | 0.9 % |

Kreatinine wordt op bovengenoemde wijze met phosphorwolframzuur alleen quantitatief uit een oplossing neergeslagen, indien de oplossing zuur reageert; uit alkalische of neutrale oplossingen gelukt de precipitatie in het geheel niet.

Wij hebben nu nagegaan of deze kreatinine-verwijdering door phosphorwolframzuur eveneens toe te passen is op urine.

De „ware” hoeveelheid kreatinine zou dan te vinden zijn door de „totale” hoeveelheid kreatinine te verminderen met die hoeveelheid (een fictieve), welke overblijft, nadat de werkelijke aanwezige kreatinine met phosphorwolframzuur is neergeslagen.

<sup>21)</sup> Demjanowski, Z. physiol. Chem. 83, 212 (1912); Hoppe-Seyler-Thiefelder, 161, Wechsler, Z. physiol. Chem. 73, 138 (1911).

In een maatkolf van 100 cm<sup>3</sup> werden gebracht:  
1e. 1 cm<sup>3</sup> 25 % zoutzuur en verder urine tot 100 cm<sup>3</sup>;  
2e. 1 cm<sup>3</sup> zoutzuur en 10 mg kreatinine en verder urine tot 100 cm<sup>3</sup>.

Na filtratie werd in 1 en 2 de kreatinine bepaald en wel volgens de acid-clay-methode en direct volgens de reactie-Jaffé. In bovengenoemde urineverduunningen werd nu de kreatinine neergeslagen met 10 % phosphorwolframzuur en in het filtraat de kreatinine bepaald volgens de acid-clay-methode en de directe pikrinezuur-methode.

| Acid-clay     |                          | direct Jaffé  |                          |
|---------------|--------------------------|---------------|--------------------------|
| oplossing (1) | oplossing (2) kreatinine | oplossing (1) | oplossing (2) kreatinine |
| 109 mg        | 120 mg                   | 110 mg        | 121 mg                   |
| 61 "          | 70 "                     | 63 "          | 74 "                     |
| 115 "         | 126 "                    | 116 "         | 127 "                    |
| a             | b                        | c             | d                        |

| Acid-clay                            |                          | direct Jaffé  |                          |
|--------------------------------------|--------------------------|---------------|--------------------------|
| oplossing (1)                        | oplossing (2) kreatinine | oplossing (1) | oplossing (2) kreatinine |
| met phosphorwolframzuur neergeslagen |                          |               |                          |
| 45 mg                                | 46 mg                    | 46 mg         | 46 mg                    |
| 11 "                                 | 10 "                     | 10 mg         | 10 mg                    |
| 24 "                                 | 26 "                     | 23 mg         | 24 mg                    |
| e                                    | f                        | g             | h                        |

Gevonden wordt dus als verschil tussen a en b (10 mg afgewogen) resp. 11, 9 en 11 mg; als verschil tussen c en d (10 mg afgewogen) resp. 11, 11 en 11 mg; als verschil tussen c en g resp. 64, 53 en 93 mg, dat zijn de werkelijke hoeveelheden kreatinine in 100 cm<sup>3</sup> urine; als verschil tussen d en h resp. 75, 64 en 103 mg. Deze getallen zijn resp. 11, 11 en 10 mg groter dan de verschillen tussen c en g (afgewogen 10 mg).

De ware hoeveelheid kreatinine verschilt dus aanmerkelijk van de hoeveelheid kreatinine, die men met de gebruikelijke methodes in urine vindt.

| kreatinine gevonden | Ware hoeveelheid kreatinine |
|---------------------|-----------------------------|
| 110 mg              | 64 mg                       |
| 63 "                | 53 "                        |
| 116 "               | 93 "                        |

#### Bepaling van kreatinine en kreatine in urine.

Oplossingen: 1. zoutzuur 25 %; 2. phosphorwolframzuur 5 %; 3. pikrinezuuroplossing verzadigd; 4. natronloog 10 %.

A. *Methode voor kreatinine*: In een droge maatkolf van 100 cm<sup>3</sup> brengt men 1 cm<sup>3</sup> (1) en vult aan tot de streep met gefiltreerde urine. Na mengen

wordt zo nodig nog eens gefiltreerd: a. Aan 10 cm<sup>3</sup> van deze verdunning voegt men 5 cm<sup>3</sup> (2) toe, mengt, laat 3 uur staan en filtreert. b. Aan 10 cm<sup>3</sup> van dezelfde verdunning voegt men 5 cm<sup>3</sup> aq. bidest. toe.

Van het filtraat van a en b zelf neemt men 1.5 cm<sup>3</sup> (correspondeert met 1 cm<sup>3</sup> urine), brengt deze over in een maatkolf van 100 cm<sup>3</sup> en vult met aq. bidest. tot de maatstreep aan.

Van beide verdunningen pipetteert men 2.5 cm<sup>3</sup> in 7.5 cm<sup>3</sup> oplossing (3) en voegt dan 0.5 cm<sup>3</sup> (4) toe. Na 30 min. wordt in de Stufo vergeleken tegen een blanco met filter S<sub>53</sub> in een 30 mm cuvet. Uit de verkregen extincties worden de kreatininegehalten in een ijkcurve opgezocht.

Het verschil van deze twee waarden levert de ware hoeveelheid kreatinine per 100 cm<sup>3</sup> urine.

B. *Methode voor kreatinine + kreatine*: 10 cm<sup>3</sup> gefiltreerd urine worden in een niet te wijde buis drooggedampt na toevoeging van 1 cm<sup>3</sup> (1); de droogrest wordt in precies 10 cm<sup>3</sup> aq. bidest. (waarvan per 100 cm<sup>3</sup> 1 cm<sup>3</sup> zoutzuur is toegevoegd) opgenomen en verder behandeld als boven voor a en b beschreven. Het verschil van bepaling B en A levert de hoeveelheid kreatine (uitgedrukt als kreatinine).

*Samenvatting.* Nagegaan werd aan welke voorwaarden een bepaling van kreatinine in zuivere oplossing moet voldoen, wil men met behulp van de reactie van Jaffé betrouwbare resultaten verkrijgen. Hiervoor is het niet voldoende het gegeven voorschrift nauwkeurig te volgen; er moet tevens voor zorg gedragen worden, dat de gebruikte chemicaliën zeer zuiver zijn en bij het maken van de ijkcurve kreatinine wordt gebruikt, dat zo zuiver mogelijk is. De kreatinine van de handel mag hiervoor niet zonder meer worden toegepast.

Met behulp van een methode, gebaseerd op de adsorptie van kreatinine aan acid-clay, voor urine uitgewerkt, worden lagere waarden gevonden dan met die, welke de kreatinine direct in de urine bepalen.

Bepaalt men door neerslaan met phosphorwolframzuur het „ware” kreatininegehalte in urine langs indirecte weg, dan zijn de gevonden waarden nog veel lager.

Hetgeen men met phosphorwolframzuur uit de onderzochte urine verwijderd, is, naar ons gebleken is, practisch alleen kreatinine; slechts een zeer klein deel der andere chromogenen worden op deze wijze uit de urine neergeslagen.

De bepalingsmethode met 3.5-dinitrobenzoëzuur van Langley en Evans<sup>23)</sup> is te veel afhankelijk van bijkomstige factoren om voor een snelle, klinische methode in aanmerking te komen.

Mej. H. Mühling dank ik zeer voor hare gewaardeerde medewerking, bij dit onderzoek verleend.

Eindhoven, Laboratorium R.K. Binnen-Ziekenhuis (Geneesheer-directeur Dr. T. J. J. H. Meuwissen).

<sup>22)</sup> Zimmermann, Z. physiol. Chem. 188, 180 (1930); 189, 155 (1930). Deze noot behoort bij blz. 64.

<sup>23)</sup> Langley en Evans, J. Biolog. Chem. 115, 333 (1936).

664.279.9

## ILESMANNAANMEEL

door

J. E. DE GROOT, C. J. VAN HULSEN  
en D. R. KOOLHAAS.

*Inleiding.* Het ilesmannaanmeel<sup>1)</sup> wordt bereid uit den gedroogden knol van verschillende soorten uit het geslacht *Amorphophallus* (fam. Araceae). De soorten van dit geslacht zijn alle overblijvende kruiden met een onderaardschen knol, welke in den bloeitijd een gesteelde bloeikolf, in de bladperiode meestal een enkel blad dragen. Beide perioden, elk door een tijdperk van rust gevolgd, wisselen met elkaar af. Bij jonge of zwakke planten blijft de bloei-periode vaak uit. Tijdens de vruchtzetting wordt de knol gedeeltelijk uitgezogen, terwijl in de daarop volgende bladperiode er zich één of meer nieuwe knollen op ontwikkelen en de oude knol allengs verdwijnt. Blijft de bloei-periode uit, dan wordt toch in elke bladperiode een nieuwe knol boven op den ouden gevormd.

Vermeerdering kan plaats hebben door broedknollen, welke tijdens de bladperiode op den moederknol ontstaan, door broedknollen, welke zich op de bladeren ontwikkelen (bij *Amorphophallus onco-phyllus*), door het uitloopen van meerdere oogen op den knol of door zaden.

Op Java komen *Amorphophallus*-soorten<sup>2)</sup> vrij algemeen voor, de voornaamste hiervan zijn:

1. *Amorphophallus campanulatus*  
var. *hortensis*, alleen aangeplant (jav. soeweg),  
var. *silvestris* in het wild (jav. Badoer, iles-iles, kembang banga, waloer, Soend. ileus, sobek).
2. *Amorphophallus oncophyllus* (Jav.: badoer. Soend.: atjoeng).
3. *Amorphophallus variabilis* (Jav.: iles-iles. Soend.: ileus.  
Mad.: kembang bangke, lorkong).
4. *Amorphophallus spectabilis* (Soend.: atjoeng).
5. *Amorphophallus Decus silvae*.
6. *Amorphophallus Muellieri*.

Van de in Nederlandsch-Indië groeiende *Amorphophallus*-knollen worden die van *Amorph. campanulatus* var. *hortensis* (soeweg) hier wel aangeplant en als voedsel gebruikt, maar alleen in belangrijke mate, wanneer door misoogst voedselgebrek ontstaat. De in het wild voorkomende soorten zijn minder goed eetbaar door het voorkomen van groote hoeveelheden raphiden (kristalnaalden van oxaalzure kalk).

Sedert eenige jaren heeft er een stijgende export naar Japan plaats, zooals uit onderstaande tabel blijkt.

Geëxporteerd worden feitelijk alleen de schijfjes van *Amorph. variabilis*.

Uitvoer van iles-iles uit Java.

|      |           |    |   |         |
|------|-----------|----|---|---------|
| 1933 | 212.732   | kg | f | 17.232  |
| 1934 | 537.600   | "  | " | 65.713  |
| 1935 | 579.280   | "  | " | 48.756  |
| 1936 | 1.940.745 | "  | " | 135.650 |
| 1937 | 696.561   | "  | " | 48.465  |

<sup>1)</sup> Na overleg met de verschillende instanties werd ter onderscheiding van het Japansche konjaku, aan het Ned.-Indische product den naam *iles-mannaanmeel* gegeven. Het Javaansche woord iles beteekent fijnmalen of fijnstampen.

Onder iles-meel verstaat men den ongezuiverden gedroogden gemalen *Amorphophallus*knol.

<sup>2)</sup> C. A. Backer geeft in „De Tropische Natuur” 1920 een beschrijving van verscheidene *Amorphallus*-soorten.



foto Ir. P. H. M. Tromp.

*Amorphophallus variabilis*.

Links twee knollen met blad, rechts met bloem.

De linksche knol met het grootste blad is te vroeg geoogst, zoodat de knol<sup>3)</sup> nog niet volgroeid is.

De voornaamste uitvoerhavens zijn Soerabaia, Tegal, Probolinggo, Cheribon, Semarang, Panaroe-kan, Pasoeroean en Tjilatjap.

In Japan wordt voornamelijk *Amorphophallus* Rivieri geteeld. De knol wordt na een tweejarige groeiperiode geoogst, in schijfjes gesneden en gedroogd. Uit dit materiaal wordt door een gecombineerd stamp-wan-proces, waarbij zetmeel, celwanden, kristalnaaldjes e.d. zooveel mogelijk worden verwijderd, een product verkregen, dat bekend staat onder den naam konjaku. Behalve de knollen van *Amorph. Rivieri* werd gedurende de laatste jaren ook het Javaansche product tot konjaku verwerkt, blijkbaar om een te kort op eenvoudige wijze aan te vullen.

In Japan wordt het konjaku voornamelijk als voedsel gebruikt, maar hiernaast wordt het ook gebezigd voor industriële doeleinden.

Het waardevolle bestanddeel van de knollen is een

<sup>3)</sup> De knollen kunnen veel grooter worden, ongeveer 20 cm middellijn.

mannaan, dat er in vrij groote hoeveelheden in voorkomt.

Het mannaangehalte van konjakumeel (viscosimetricisch bepaald) bedraagt ongeveer 60 % (op droge stof).

Het mannaangehalte van de Indische knollen is als volgt:

|                 |                                             |
|-----------------|---------------------------------------------|
| A. variabilis   | ongeveer 14 0/0 (variëert 6.7 0/0—21.6 0/0) |
| A. campanulatus | " 5 0/0                                     |
| A. oncophyllus  | " 35 0/0 (variëert 24.4 0/0—52.4 0/0)       |
| A. spectabilis  | " 30 0/0                                    |
| A. decus silvae | " 9 0/0                                     |
| A. muelleri     | " 14 0/0                                    |

Het onderzoek naar de cultuur van *Amorphophallus*, de samenstelling van den knol en de bereiding van het ilesmannaanmeel uit de knollen werden in het programma van de Commissie van Advies inzake de Bevordering van de Cultuur van Handelsgewassen opgenomen; de verschillende vraagstukken worden in onderlinge samenwerking door verschillende instanties van het Departement van Economische Zaken<sup>4)</sup> bestudeerd.

Doel van deze mededeeling is mede de aandacht van belanghebbenden op dit Ned.-Indische product te vestigen.

**Eigenschappen en samenstelling.** Het meel, verkregen uit de knollen van *Amorphophallus*, bestaat voor een groot deel uit mannaan.

Mannaan is een polysaccharide, dat evenals zetmeel en cellulose opgebouwd is uit eenvoudige suikers. De bouwstenen bestaan echter niet uit glucose, maar in hoofdzaak uit mannose al dan niet gecombineerd in bepaalde verhouding met glucose, galactose of fructose.

De laatste jaren zijn de verschillende mannanen vrij volledig onderzocht en is in vele gevallen de constitutie opgehelderd.

Het steennootmannaan, hetwelk bleek te zijn opgebouwd uit mannose, is onderzocht door F. Klages<sup>5)</sup> en te onderscheiden in een mannaan A en een mannaan B, waarvan de samenstelling gelijk is, maar de eigenschappen als viscositeit en oplosbaarheid verschillend zijn, wat toegeschreven wordt aan het hooger moleculairgewicht van het laatstgenoemde. Ook het Salep-mannaan (*Tubera Salep*), dat onderzocht is door F. Klages en R. Nieman<sup>6)</sup>, is slechts opgebouwd uit mannose-moleculen, maar wijkt in zijn fysisch-chemische eigenschappen weer van de heide steennootmannanen af.

Naast mannanen opgebouwd uit mannose-moleculen komen echter ook gluco-mannanen voor, dus stoffen waarvan de bouwstenen bestaan uit glucose en mannose in een bepaalde verhouding. Voorbeelden hiervan zijn het mannaan uit gist<sup>7)</sup> en dat van de *Amorphophallus*-soorten.

Het laatstgenoemde konjak-mannaan is zeer goed bestudeerd door T. Ohtsuki en Nishida<sup>8)</sup> en

is opgebouwd uit 1 mol. glucose met 2 mol. mannose. Ook röntgenografisch<sup>9)</sup> werd het bestaan van macromoleculen opgebouwd uit 3 hexose-moleculen zeer aannemelijk gemaakt. Ook hier treden weer twee vormen op, n.l.  $\alpha$ -konjakmannaan en  $\beta$ -konjakmannaan met verschillende fysisch-chemische eigenschappen. Nog andere mannanen zijn onderzocht en volledigheidshalve verwijzen wij naar de aangehaalde literatuur<sup>10)</sup>.

**Analysemethoden.** De bepalingen van het mannaangehalte<sup>11)</sup> gebeuren in het algemeen door hydrolyse van de stof, waarna het mannosegehalte bepaald wordt met phenylhydrazine; de concentratie der gebruikte zuren en de tijd welke noodig is voor de volledige versuikering, zijn hierbij uit den aard der zaak van belang.

Deze analyse-methode vereischt echter verscheidene dagen, wat in verband met de vele monsters voor selectie-doeleinden of anderszins een zeer kostbare personeelsbezetting noodig maakt. Bovendien geeft het aldus bepaalde mannaangehalte niet voldoende het beeld van de kwaliteit van het onderzochte meel.

Het mannosegehalte, verkregen door hydrolyse van het mannaan, laat ons slechts het mannaangehalte berekenen maar zegt ons niets omtrent de lengte van het mannaanmolecule, terwijl dit laatste wel de fysisch-chemische eigenschappen bepaalt.

Bij het bewaren van een monster konjaku-meel of ilesmannaanmeel verandert n.l. de oplosbaarheid en de viscositeit van de oplossing, terwijl ook de oproomcapaciteit bij het gebruik in rubberlatex<sup>12)</sup>, één der toepassingen van konjaku-meel<sup>13)</sup>, verband houdend met de molecuulgrootte van het oproommiddel<sup>14)</sup>, afneemt; daarnaast blijft het gehalte aan gebonden mannose, uitgedrukt als mannaan (bepaald volgens de hydrazine methode) echter constant.

Dit achteruitgaan van het product is reeds eerder opgemerkt bij een monster Salep-mannaan<sup>15)</sup>, wat toegeschreven werd aan verhoornen der oppervlakte, waardoor het zwellingsvermogen en de extraheerbaarheid met water verloren gaan. De enzymatische afbraak<sup>16)</sup> speelt een groote rol bij het bewaren, want bij zuiver mannaan, veranderen bij het bewaren de fysisch-chemische eigenschappen niet of in veel mindere mate.

Daar dus de visceuze eigenschappen van het mannaan een betere maat voor de kwaliteit in verband met de toepassing van het konjakumeel schijnen te zijn en tevens een correlatie tusschen het „werkzame” mannaangehalte en de viscositeit werd gevonden, werd door één van ons (de Groot) een methode

<sup>9)</sup> I. Sakurada und K. Hutino, Z. physik. Chem. B 21, 18 (1933).

<sup>10)</sup> Zie ook: G. Klein, Handbuch der Pflanzenanalyse, 3e band I 1932; K. Täufel und H. Thaler, Z. Unters. Lebensm. 69 (1935); T. Ohtsuki, Acta Phytochim. Japan 10, 1 (1937); 10, 29 (1937).

<sup>11)</sup> Handbuch der Pflanzenanalyse Bd. III/I en Bd. II 1932; K. Nishida, enz. Cellulose Ind. 11, 49 (1935); E. Hägglund, enz., Papierfabrikant 34 (1936).

<sup>12)</sup> C. F. Vester, Archief Rubbercultures Ned. Indië, 2 Sept. 1938.

<sup>13)</sup> Ned. Octrooi No. 37288.

<sup>14)</sup> Baker, Trans. Inst. Rubber Ind. 13, 70 (1937).

<sup>15)</sup> F. Klages und R. Niemann, Ann. 523, 231 (1936).

<sup>16)</sup> W. Grassmann enz., Ann. 502, 20 (1933).

Zie ook: De mededeelingen over konjakmannaan, salepmannaan, enz.

<sup>4)</sup> Een mededeeling over de bereiding van het iles-mannaanmeel verscheen van de hand van J. van der Scheer in het Econom. Weekblad, 22 Juli 1938, 7e jaargang No. 29, terwijl een mededeeling over het botanisch onderzoek later zal verschijnen.

<sup>5)</sup> F. Klages, Ann. 509, 159 (1934); Ann. 512, 185 (1936).

<sup>6)</sup> F. Klages und R. Niemann, Ann. 512, 224 (1936).

<sup>7)</sup> W. Meijers und A. Spreng, H.S. 55, 48 (1908); Haworth, J. Chem. Soc. 1937, 784.

<sup>8)</sup> T. Ohtsuki en Nishida, Acta Phytochim. Japan 4, 1 (1928); (zie ook) H. Pringsheim, Die Polysaccharide, 3. Aufl. 1931, Springer, Berlin.

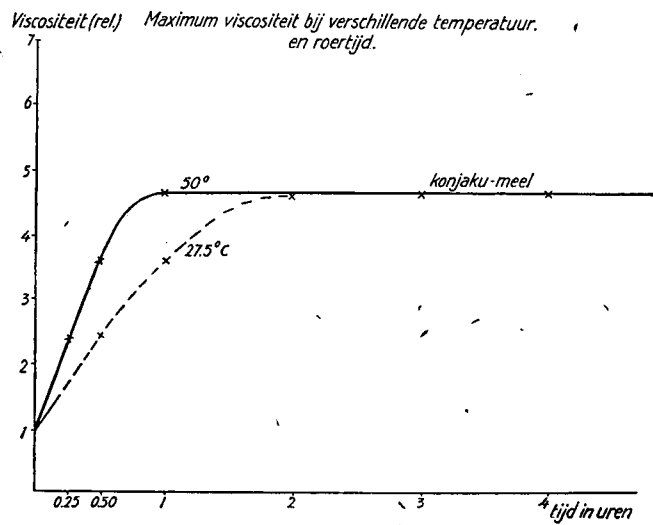
uitgewerkt om dit mannaangehalte langs viscosimetrischen weg te bepalen.

Bij het zoeken naar een goede bepalingsmethode werd het volgende gevonden:

De hoogste viscositeit van een oplossing van konjakumeel in water van een bepaalde concentratie werd verkregen bij een temperatuur van  $\pm 27.5^\circ$  na 2 uur roeren en bij  $50^\circ$  na 1 uur roeren. De viscositeitsbepaling werd uitgevoerd bij  $27.5^\circ$  C, met behulp van een Engle-*r*-viscosimeter.

Het bleek, dat de maximumwaarden der viscositeiten van de bij  $27.5^\circ$  C en bij  $50^\circ$  C bereide oplossingen op dezelfde hoogte lagen.

Het oplossen bij kooktemperatuur gaf een lagere viscositeit; klaarblijkelijk heeft daarbij een verandering van het mannaan plaats.



Curve 1.

De Amorphophallus-knollen waren in verschen toestand niet te verwerken en werden daarom eerst in schijfjes gesneden en gedroogd, meestal in een luchtstroom van  $40-45^\circ$  C.

Bij fijngemalen gedroogde Amorphophallus-knollen bleek de fijnheid voor het oplossen in water zeer belangrijk te zijn. Met een kruisslagmolen, voorzien van een zeef van 0.8 mm, werd een fijnheid verkregen, waarbij de oplosbaarheid en viscositeit maximaal zijn.

Bij deze fijngemaakte gedroogde knollen wordt echter de maximum viscositeit niet na 1 uur roeren bij  $50^\circ$  C bereikt, maar door de moeilijker ontsluiting van de mannaanhoudende cellen is 2 uren roeren bij  $55^\circ$  C noodzakelijk.

Daar in den Amorphophallus-knol naast mannaanhoudende cellen nog zetmeelhoudende cellen voorkomen, mag de temperatuur van het water niet hoger dan  $55^\circ$  C zijn, aangezien anders ook het zetmeel gaat verstijfselen en mede de viscositeit beïnvloedt.

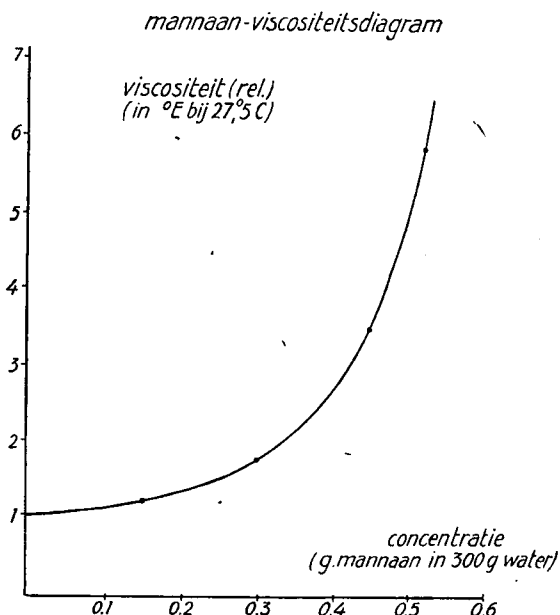
De oplossing, welke verkregen werd, was niet helder, maar bevatte nog vele vezeldeeltjes en celwandresten. Door te coleeren werd een voldoende heldere oplossing verkregen, welke geen moeilijkheden opleverde bij de viscositeitsbepaling in den Engle-*r*-viscosimeter.

Bij de bepaling van de viscositeit van oplossingen in verschillende concentraties werd in een concentratie-viscositeit-diagram een vloeiende curve ver-

kregen, welke bij lage concentratie vlak verloopt, maar bij hogere concentratie zeer sterk oploopt.

Bepalen we nu van een goed monster konjakumeel het mannaangehalte met de phenylhydrazine-methode en verder de concentratie-viscositeits-kromme, dan kunnen we hieruit ook de mannaan-viscositeits-kromme samenstellen.

Wordt dus van een willekeurig Amorphophallus-meel de viscositeit bepaald, dan kunnen we uit de mannaan-viscositeits-kromme de hoeveelheid mannaan, welke dat meel bevat aflezen, waarbij voorloopig wordt aangenomen, dat de oplosbaarheid van het mannaan onafhankelijk is van de samenstelling van het meel, hetgeen niet geheel juist is. Wij zullen trachten hiervoor een gestandaardiseerd mannaan te bereiden en hiermede de kromme samenstellen.



Curve 2.

Zuiver mannaan zou de grootste viscositeit moeten hebben en daartoe hebben wij mannaan bereid en hiervan de viscositeit vergeleken met die van konjaku-meel en Bittchu-poeder<sup>17)</sup>. In onderstaande tabel zijn de relatieve viscositeiten vergeleken (deze metingen zijn uitgevoerd met een Ostwald-viscosimeter bij  $27.5^\circ$  C).

| Stof             | % Opl. | Chemisch bepaald mannaangehalte % | Relatieve viscositeit |
|------------------|--------|-----------------------------------|-----------------------|
| Mannaan . . . .  | 0.23   | 63.4                              | 7.7                   |
| Bittchu-poeder . | 0.23   | 50.1                              | 4.9                   |
| Konjaku-meel . . | 0.23   | 54.7                              | 2.7                   |

De waarde 7.7 voor mannaan werd herhaaldelijk gevonden. Wij bereidden echter ook een product, waarvan de relatieve viscositeit van 0.16 % oplossing reeds 8.4 bedroeg.

Ook de oproomcapaciteit<sup>18)</sup> van zuiver mannaan in rubberlatex was ten opzichte van die van konjakumeel zeer gunstig.

Om een mannaan met een dergelijk hoge viscosi-

<sup>17)</sup> Naam voor goed soort konjakumeel.

<sup>18)</sup> De oproomproeven werden welwillend door het Proefstation West-Java uitgevoerd.

teit te bereiden moesten bepaalde voorzorgen in acht worden genomen en het was niet mogelijk bij herhaalde bereidingen, producten te verkrijgen met dezelfde visceuze eigenschappen. Daarom werd bij de analyse-methode als basis voor de bepalingen voorloopig een goed en vers monster konjaku-meel genomen, waarvan dus het mannaangehalte met de phenylhydrazine-methode werd bepaald en tevens de viscositeit werd gemeten.

Als resultaat verkregen we de volgende analyse-methode.

Van het door den kruisslagmolen (zeef 0.8 mm) verpoederde meel wordt een bepaalde hoeveelheid (1 à 2 gram) afgewogen, 300 g gedestilleerd water toegevoegd en in een waterbad van 55° C gedurende 2 uren geroerd. Hierna wordt zooveel water toegevoegd als verdampt is, de oplossing gecolecteerd en gekoeld tot de temperatuur 27.5° C bedraagt. In een Engler-viscosimeter wordt de uitstroomingstijd bepaald en uitgedrukt als relatieve viscositeit in graden-Engler (°E) bij 27.5° C. Uit de mannaan-viscositeitsgrafiek wordt het mannaangehalte afgelezen. Valt de viscositeit in het vlakke gedeelte of is de oplossing te visceus, dan wordt de concentratie verhoogd of verlaagd, zoodat de viscositeit in het steile gedeelte van de kromme valt, waarbij een verschil in de duplo-bepalingen slechts een gering verschil in het mannaangehalte veroorzaakt.

Door het vochtgehalte van het meel volgens de xylolmethode met het toestel van Aufhäuser<sup>19)</sup> te bepalen, kunnen we dus het mannaangehalte op de droge stof berekenen.

Het watergehalte van mannaan is van grooten invloed op de viscositeit, droogt men te scherp dan schijnt de kolloïdale structuur zoodanig te worden beïnvloed, dat de viscositeit geringer wordt. Ook de  $p_H$  is van invloed op de viscositeit; een toenemende  $p_H$  heeft een afnemen van de viscositeit tengevolge; dit kan van belang zijn in verband met de oproomende werking in rubberlatex, waarbij ammonia aanwezig is; terwijl ook een uitvlokkende werking van mannaanoplossingen op suspensies, bij tegenwoordigheid van zeer verdunde loog plaats heeft.

Bij voorloopige proeven over de samenstelling en de eigenschappen vonden wij reeds een groote overeenkomst bij het mannaan bereid uit konjaku-meel (*A. rivieri*) en dat uit ilesmannaanmeel (*A. oncophyllus*); beiden zijn gluco-mannanen met ongeveer gelijke viscositeit, terwijl het mannaan uit *A. variabilis*, hoewel een gluco-mannaan, minder visceus bleek te zijn. Het onderzoek hierover zal nog worden voortgezet.

*Opmerkingen over de gebruikte methode.* Bij de bepaling van het mannaangehalte met bovenbeschreven methode werd dus gebruik gemaakt van de eigenschap „viscositeit”.

Een zekere voorzichtigheid is echter geboden bij het begrip viscositeit bij hoog moleculaire oplossingen, waartoe ook het mannaan behoort. Bij een „ware” oplossing zal in den regel aan de wet van Poiseuille worden voldaan, n.l. dat de gevonden viscositeit onafhankelijk is van den druk waarmee de vloeistof door een capillair stroomt, maar bij hoog moleculaire oplossingen, zooals cellulose, zetmeel en het reeds genoemde mannaan, zal deze

wet niet van kracht zijn en zeker niet bij hoog geconcentreerde oplossingen.

Volgens Staudinger<sup>20)</sup> en medewerkers is er een verband tusschen de lengte der macro-moleculen en de viscositeit. Wij meenen dan ook te mogen aannemen, dat ook bij zeer visceuze mannaanoplossingen lange moleculen aanwezig zijn en dat een oplossing van dezelfde concentratie, welke weinig visceus is, zeer korte moleculen bevat.

Deze kortere moleculen zouden dus ook voorkomen in de door enzymen afgebroken mannaan-oplossingen of opl. van ilesmannaanmeel en daardoor het geringe visceuze effect veroorzaken.

Voor de viscositeitsmetingen van mannaan maakten wij gebruik van den viscosimeter van Ostwald, omdat deze voor exacte metingen zeker de voorkeur verdient. Echter werden reeds door Ir. Halebijn<sup>21)</sup> de voordeelen van den Engler-viscosimeter bij viscositeitsmetingen van stijfsel uiteengezet, welke eenvoudig van constructie is, gemakkelijk te reinigen, en minder breekbaar is, wat in vele fabrieks-laboratoria een voordeel zal zijn. Een nadeel blijft de geringere nauwkeurigheid door het optreden van wervelingen bij het uitstroomen der oplossingen. Bij de bepalingen van het mannaangehalte van een duizendtal monsters in ons laboratorium bereikten wij echter met den Engler-viscosimeter voldoende nauwkeurigheid en meenden wij dezen wel te mogen toepassen.

Natuurlijk zijn de metingen met den Engler-viscosimeter niet te vergelijken met die welke wij met den Ostwald deden, om de reeds genoemde bezwaren.

*Bereiding van mannaan.* Voor de bereiding van zuiver mannaan uit konjaku-meel is in de literatuur een methode beschreven door Torao Ohtsuki<sup>22)</sup>, waarbij het konjaku-meel wordt opgelost in water door verwarming op een waterbad en na coleeren neergeslagen met alcohol. Dit wordt eenige malen herhaald, waardoor een wit poeder wordt verkregen, dat tamelijk moeilijk oplosbaar is in warm water. Deze stof, een gluco-mannaan, is opgebouwd uit mannose en glucose in een verhouding 2:1.

Daar de oplosbaarheid van een op zoodanige wijze bereid mannaan zeer slecht was, (bij 2 uur roeren bij  $\pm 50^\circ \text{C}$ ) en dus ook de viscositeit soms gering bleek te zijn, werd uitgezien naar een andere bereidingswijze. Bovendien is het waarschijnlijk, dat bij het oplossen van mannaan bij  $\pm 100^\circ \text{C}$ , al veranderingen plaats vinden in het mannaanmolecule, waardoor de viscositeit, welke afhankelijk is van de structuur der deeltjes, wordt beïnvloed.

Een mannaan van zeer goede kwaliteit werd op de volgende manier verkregen.

Konjaku-meel of ilesmannaanmeel werd eenige uren geroerd met water bij hoogstens 55° C. Er ontstond een zeer visceuze kolloïdale oplossing, welke werd gecolecteerd. Met alcohol werd hieruit het mannaan neergeslagen en deze bewerking, oplossen en weer neerslaan, tweemaal of driemaal herhaald. Vervolgens werd aan de stof door suspendeeren in absolute alcohol en aether zooveel mogelijk water

<sup>20)</sup> H. Staudinger, „Ueber hochpolymere Verbindungen”, Chem. Ztg. 62, 113 (1938).

<sup>21)</sup> E. K. E. Halebijn, Meded. v. h. Dep. v. Landb. Nijverh. en Handel, Afd. Nijverheid 1930.

<sup>22)</sup> T. Ohtsuki, Acta Phytochim. Japan 4, 1 (1928).

<sup>19)</sup> Aufhäuser, Chem. Ztg. 46, 1149 (1922).

onttrokken. Tenslotte werd gefiltreerd en gedroogd.

Er werden witte of grauwe producten verkregen, welke vrij van zetmeel of reduceerende suikers waren en bij hydrolyse met 5 % HCl reduceerende suikers gaven, waarvan met phenylhydrazine het mannose-phenylhydrazon in de koude neersloeg en na verwarmen het glucose-osazon uitkristalliseerde.

De eigenschappen van de verschillende mannanen zijn in onderstaande tabel samengevat.

|                                                        | Watergeh. % | Aschgeh. op droge stof % | Ber. als red. suikers (glucose) na hydrolyse op droge stof % | Mannose vgl. hydrazine methode op droge stof | Rel. viscositeit in Ostwald-viscosimeter 0.23 % opl. bij 27.5° C. |
|--------------------------------------------------------|-------------|--------------------------|--------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| mannaan uit konjaku-meel . . . . .                     | 10.58       | 1.26                     | 87.—                                                         | 63.4                                         | 7.7                                                               |
| mannaan uit ilesmannaanmeel (A. oncophyllus) . . . . . | 12.59       | 1.26                     | 93.5                                                         | 59.8                                         | 7.8                                                               |
| mannaan uit A variabilis . . . . .                     | 6.61        | 0.77                     | 93.3                                                         | 63.6                                         | 3.3                                                               |

Om voorloopig een indruk te krijgen waardoor het mannaan gemakkelijk ontleedt, deden wij reeds enkele proeven. Het bleek, dat een zuivere mannaan-oplossing onder toluol bewaard, sterk in viscositeit afneemt door wat perssap van Amorphophallus-knollen toe te voegen. Uit een aldus verkregen oplossing werd met alcohol een product neergeslagen, dat wat samenstelling aangaat veel overeenkomst vertoonde met mannaan, maar dat slechts een geringe viscositeit bezat. Werden schijfjes van verse knollen onmiddellijk na het snijden in kokenden methylalcohol gebracht, dan kon na malen en drogen een meel verkregen worden dat zeer visceuze oplossingen gaf, terwijl ook het mannaan hieruit bereid uitstekende eigenschappen vertoonde. Hoogstwaarschijnlijk hebben wij hier dus te maken met een afbraak van groote mannaanmoleculen onder invloed van enzymen tot kleinere brokstukken, welke veel minder visceuze oplossingen geven en zou hiermede tevens de reeds beschreven achteruitgang in viscositeit bij het bewaren van monsters konjaku- en ilesmannaan-meel te verklaren zijn. Wij hopen later in een mededeeling over de samenstelling van Amorphophallusknollen hierop terug te komen.

**Toepassingen.** De toepassingen van het meel uit de Amorphophallussoorten zijn velerlei. Jean Motte<sup>23)</sup> geeft hierover een uitgebreide beschrijving en deelt de toepassingen in drie groepen in.

A. Toepassingen, welke berusten op de „lijm“-eigenschappen van het meel.

1e. Hieronder valt dan ten eerste het gebruik als voedingsmiddel, waarbij niet zoozeer de smaak dan wel de consistentie of het gelatineachtige uiterlijk van belang is.

2e. Als cultuurbodem in plaats van agar-agar of gelatine.

3e. Als lijm, waarbij het een voordeel heeft boven zetmeel, omdat het bij lage temperatuur zijn eigenschappen behoudt en bovendien insectenwerend is.

4e. Voor papierfabricatie.

5e. Voor het apprêteren van weefsels.

B. Toepassingen, welke berusten op de resistentie tegen water, wanneer het eenmaal gedroogd is, dus voor het impermeabel maken van stoffen of papier.

C. Toepassingen berustend op de chemische constitutie van mannaan, waardoor het evenals cellulose toepassing vindt bij de bereiding van celluloid, explosieven, cosmetica, schoonheidscrèmes, etc.

Van de nieuwere toepassingen van het meel vermelden we een onderzoek van Okazawa<sup>24)</sup> over de uitvlokkende werking op klei-suspensies, waarbij een 0.0025 % oplossing nog uitvlokkende werking heeft bij tegenwoordigheid van 0.002 n NaOH en veel beter uitvlokt dan gelatine, caseïne, albumine en zetmeel.

Een zeer recente mededeeling van Dr. F. K. Th. van Iterson<sup>25)</sup> over de zuivering van afvalwater bij de steenkoolindustrie, waarbij het gaat om uit dit water de nog bruikbare colloïdale kooldeeltjes uit te vlokken tot een vaste massa met zoo laag mogelijk watergehalte, schept nieuwe mogelijkheden voor den afzet van Amorphophallus-meel, daar dit het grootste uitvlokkend vermogen heeft en beter werkt dan bijv. geprepareerd aardappelzetmeel.

Het is nog niet zeker, dat voor alle toepassingen een viscosimetrisch bepaald hoog mannaangehalte noodzakelijk is.

**Samenvatting.** Een overzicht werd gegeven over het voorkomen en den uitvoer van de knollen van Amorphophallussoorten (fam. Araceae) voorkomende in Ned.-Indië.

De eigenschappen en samenstelling van het meel bereid uit Amorphophallus oncophyllus, hetwelk den naam ilesmannaanmeel werd gegeven ter onderscheiding van het Japansche konjaku, werden nagegaan, waarbij bleek, dat het hoofdbestanddeel van dit meel mannaan is.

Mannaan uit A. oncophyllus en A. variabilis werd bereid en hiervan vastgesteld, dat het ook glucomannanen zijn, evenals het mannaan uit konjaku-meel.

De verschillende onderzoekingen over de eigenschappen van mannaan werden besproken.

De methoden, welke dienen om de hoeveelheid mannaan te bepalen, werden getoetst, waarbij bleek, dat voor de beoordeeling van het mannaan de hydrazine-methode alleen een onvoldoend beeld geeft van de kwaliteit van deze stof.

Een nieuwe bepalingmethode werd uitgewerkt, welke gebaseerd werd op de visceuze eigenschappen van een oplossing van het meel in water; door de viscositeit en de concentratie van een monster te bepalen kan het percentage mannaan uit een grafiek worden afgelezen.

Enige toepassingen van het ilesmannaanmeel werden genoemd, waaruit blijkt, dat het vele mogelijkheden biedt en misschien een belangrijk exportproduct voor Ned.-Indië zal kunnen worden.

**Buitenzorg.** Laboratorium voor scheikundig onderzoek.

<sup>24)</sup> T. Okazawa en T. Sano, Bull. Inst. Phys. Chem. Research Tokyo 8, 46, 55 (1929).

<sup>25)</sup> F. K. Th. van Iterson, Proc. Akad. Wetenschappen Amsterdam 41, 81 (1938).

<sup>23)</sup> I. Motte, Ann. Mus. Col. Marseille (4) 10, 40 (1932).

## CHEMISCHE KRINGEN.

*Arnhemse -Chemische Kring.* Vergadering op Dinsdag 7 Februari 1939 in het gebouw der Volksuniversiteit, Rijnstraat 43, Arnhem, des avonds te 20 uur. Dr. A. van Wijk (Eindhoven) spreekt over „Bronnen voor ultraviolette stralen en haar toepassingen” (met demonstraties). Deze lezing wordt den leden aangeboden door het Natuurkundig Genootschap „Wessel Knoops”.

\* \* \*

*Chemische Kring Breda.* In de vergadering van 10 Januari l.l. werden eerst de huishoudelijke zaken, die in verband staan met de jaarwisseling, afgehandeld. Als voorzitter werd gekozen Dr. Ir. P. H. Hermans.

Daarna verkreeg Dr. G. A. van Klinkenberg (Oss) het woord over: „Chemische structuur en physiologische werking”.

Dit vraagstuk staat op het oogenblik in het brandpunt van de belangstelling en interesseert zoowel chemici als biologen, medici en de leiders der pharmaceutische industrie. Spr. wil zich beperken tot enkele voorbeelden uit het gebied der vitaminen en hormonen, omdat op dit gebied, zoowel van de structuur als van de werking der stoffen tamelijk veel bekend is. Zoowel bij de structuurbepaling als bij de biologische ijking staat men voor groote moeilijkheden. Een zeer nauwkeurige specificatie van de „eenheid” van werking is noodig, om de resultaten van verschillende onderzoekers met elkaar te kunnen vergelijken. Men dient niet alleen te letten op het maximale effect, doch ook op de wijze van doseeren en op het verloop van de werking met den tijd (derivaten met geprotraheerde werking). De doseeringen van op hetzelfde effect te onderzoeken stoffen moeten vergelijkbaar zijn en binnen de grenzen der chemisch aantoonbare verontreiniging vallen.

Van een groot aantal werkzame stoffen hangt de structuur samen met die der sterinen. Reeksen van stoffen met oestrogene en androgene werking worden besproken, waarbij blijkt, dat stoffen met gelijke werking wel bepaalde overeenkomstige structuur-eigenaardigheden vertoonen, doch dat men daarnaast allerlei veranderingen in het molecule kan aanbrengen, zonder dat de specifieke werking verloren gaat.

De door Dodds en Lawson ontdekte stilbeenderivaten met sterke oestrogene werking vallen echter geheel buiten de reeks en toonen aan, dat ons op dit gebied nog allerlei verrassingen te wachten kunnen staan.

De rustige en duidelijke voordracht werd gevolgd door een uitgebreide, soms zeer filosofisch georiënteerde discussie.

Dinsdag 28 Februari a.s. zal voor den Kring spreken Dr. N. W. H. Addink (Eindhoven), over: „Fluorescentieverschijnselen”.

\* \* \*

*Chemische Kring Eindhoven, den Bosch e.o.* In de vergadering van 20 Januari j.l. sprak Dr. J. ter Berg (Eindhoven) over: „De toepassing van Röntgen-analyse bij structuur-chemische vraagstukken”. Spr. begon met een korte uiteenzetting over den gebruikelijken gang van een Röntgenografisch onderzoek. Hij wees er op, dat juist het gedeelte van een volledige Röntgenanalyse, hetwelk het moeilijkst is en den meesten tijd eischt, voor het bepalen van de molecuulstructuur achterwege kan blijven.

De röntgenografische methode stelt ons daarom in staat op snelle en vaak eenvoudige wijze belangrijke inlichtingen omtrent den molecuulbouw te verkrijgen, waarbij verder nog de grootere zekerheid ten opzichte van de gebruikelijke chemische werkwijzen moet worden genoemd. Bij deze chemische methoden n.l. moet worden ondersteld, dat tijdens de reacties geen relatieve verplaatsing van de atomen of atoomgroepen optreedt, hetgeen practisch nooit bewezen wordt en daardoor oorzaak kan zijn van foutieve conclusies betreffende den molecuulbouw.

Een en ander werd verduidelijkt aan enkele organische en anorganische verbindingen, waarbij nog speciale aandacht besteed werd aan den bouw van den cyclohexaanring.

Ten slotte maakte spr. nog melding van een Röntgen-analytische methode, die door Terpstra en van Weerden is toegepast bij de behandeling van het benzolprobleem.

Er volgde een levendige gedachtenwisseling.

## PERSONALIA, ENZ.

W. Reinders. Prof. dr. W. Reinders, hoogleeraar in de physische scheikunde aan de Technische Hoogeschool te Delft, heeft met ingang van den cursus 1939—1940 ontslag verzocht.

Prof. Reinders is 2 Augustus 1874 te Warfum (Gr.) geboren. Hij bezocht de 3-jarige H.B.S. te Wageningen en deed in 1892 toelatingsexamen voor de Universiteit. Hij studeerde van 1893 tot 1899 aan de Universiteit van Amsterdam, waar voornamelijk Lobry de Bruyn en Bakhuis Roozeboom op zijn vorming invloed hadden. Bij laatstgenoemde promoveerde hij op 21 September 1899 op een proefschrift, getiteld „Mengkristallen van kwikjodid en kwikbromid”. Zijn eerste stap op het terrein van de heterogene evenwichten was daarmede gezet. Wel verre van zijn vorming hiermede als geëindigd te beschouwen, begaf hij zich onmiddellijk na zijn promotie op een „Wanderreise” in klassieke stijl. Van October tot December 1899 was hij werkzaam op het laboratorium der Engelsche munt onder leiding van Robert Austen, waar hij gelegenheid vond de toepassing der fasenleer op de metaalallies te bestudeeren onder een der grootste pioniers. Zijn onderzoekingen over het stelsel Sn—Sb zijn hier aangevangen. Van Londen ging hij naar Zürich, waar hij bij Richard Lorenz werkte en vandaar weer naar het laboratorium te Leipzig, dat onder Wih. Ostwald toentertijd als het Mekka der physische chemie mocht worden beschouwd. Zijn werken met Bredig is uit deze periode voortgekomen.

Dr. Reinders werd in 1900 leeraar te Veendam, een jaar later, te Breda, in 1907 hoogleeraar te Delft in de anorganische en physische scheikunde. Sindsdien is zijn werken gewijd geweest aan de theoretische vorming van de a.s. scheikundig- en mijn-ingenieurs. In zijn publicaties toonde zich een uitgesproken voorkeur voor de behandeling van problemen van technische betekenis. Zijn werken heeft zich daarbij gekenmerkt door een groote mate van verscheidenheid. Naast zijn fasen-theoretische onderzoekingen, die zich in de laatste jaren veel hebben bewogen op het terrein der metallurgie van koper, lood en ijzer, dienen vooral te worden genoemd zijn bemoeiingen inzake fotochemie en kolloïdchemie, waarvoor hij in Delft groote belangstelling wist op te wekken.

Het stijgend aantal studenten maakte het hem onmogelijk zoowel de anorganische als physische chemie te blijven doceeren, reden waarom hij bij Kon. besluit van 11 November 1920 werd ontheven van het onderwijs in de anorganische chemie. Hij heeft in de Nederl. Chemische Vereeniging en haar organisaties belangrijk werk verricht en ook in andere vereenigingen stelde hij zijn kennis en werkkraft in dienst van het openbare leven.

(N.R.Ct.)

\* \* \*

Aan de Universiteit van Amsterdam is bevorderd tot doctor in de wis- en natuurkunde, op proefschrift „De tintometer van Lovibond voor pharmaceutisch onderzoek”, de heer J. van As, geboren te Rotterdam.

\* \* \*

Aan de Universiteit van Amsterdam is geslaagd voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak chemie, de heer H. Krabbe.

\* \* \*

Aan de Universiteit te Leiden is geslaagd voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak pharmacie, mejuffrouw C. L. van den Handel en zijn bevorderd tot apotheker mejuffrouw A. D. S. Adolfs en de heeren W. Bertels, O. B. H. Dezentje, H. A. Hooftman, H. C. Nanning, R. J. Sanders en Yap Kie Tjing.

\* \* \*

Aan de Universiteit te Utrecht is met lof bevorderd tot doctor in de wis- en natuurkunde, op proefschrift „Monomoleculaire lagen: structuur en chemische reacties”, de heer E. Havinga, geboren te Amersfoort.

\* \* \*

Aan de Universiteit te Utrecht zijn geslaagd voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak chemie, mejuffrouw C. Prins en de heer J. C. M. D. Verschure.

\* \* \*

Aan de Universiteit te Utrecht zijn bevorderd tot apotheker mejuffrouw E. A. Kapteijn en de heeren R. P. E. E. M. Beljaers, A. J. van den Bergh en D. J. ten Bosch.

\* \* \*

In de vergadering van 28 Januari 1939 der afdeling natuurkunde van de Kon. Nederl. Akademie van Wetenschappen te Amsterdam heeft Prof. Dr. F. Kögl, mede namens mejuffrouw H. Erxleben, een mededeeling gedaan over de aetiologie van den groei der tumoren. Er kon aangetoond worden, dat in de tumorcellen proteïnen voorkomen, welke in stereochemisch opzicht afwijken van de normale proteïnen. De cellen van tumoren

zullen dienovereenkomstig o.a. enzymen bevatten, welke in de normale cellen niet aanwezig zijn. Door de nieuwe resultaten kan het verschijnsel van den autonomen groei worden verklaard.

\* \* \*

In de vergadering der eerste afdeling van het Genootschap ter bevordering van natuur-, genees- en heilkunde te Amsterdam, gehouden op 20 Januari 1939, heeft Prof. Dr. Ir. J. Böeseken (Delft) gesproken over „De structuur van enkele alifatische ringen”.

\* \* \*

Voor de *Philosophische Faculteit der Leidsche Studenten* heeft op 26 Januari j.l. Prof. M. Delépine (Parijs) gesproken over „Recherches sur l'hydrogénation au moyen du nickel-Raney”.

\* \* \*

Prof. M. Delépine, hoogleeraar aan het Collège de France te Parijs, heeft Vrijdagmiddag 27 Januari voor de Natuurphilosophische Faculteitsvereniging te Groningen een voordracht gehouden over „*Autoxydation des corps sulfurés*”.

Alle verbindingen met zwavel, dubbel gebonden aan koolstof of phosphor, worden bij kamertemperatuur door de lucht geoxydeerd. Er ontstaan nevels en een lichtverschijnsel. Deze autoxydatie tast echter slechts een gering deel van de zwavelverbinding aan, ook indien er voldoende lucht aanwezig is. Het onderzoek heeft waarschijnlijk gemaakt, dat de zwavelverbinding als antioxygeen werkt en hierdoor zichzelf beschermt.

De interessante door proeven toegelichte voordracht werd door een groot aantal chemici bijgewoond. Er volgde een discussie.

\* \* \*

Bij beschikking van den minister van economische zaken is, met ingang van 1 April 1939, benoemd tot voorzitter van het Zuivelkwaliteitsbureau onder rijkstoezicht te Amsterdam Dr. J. J. L. van Rijn ('s-Gravenhage).

\* \* \*

Sedert 1 Febr. j.l. is Ir. F. G. Halang als scheikundige werkzaam bij de N.V. Werkspoor te Amsterdam.

\* \* \*

Dr. Ir. A. W. Joh. Mayer is benoemd tot gasspecialist bij den luchtbeschermingsdienst te Voorburg.

\* \* \*

Te Schoonhoven is benoemd tot leeraar in de natuur- en scheikunde aan de Rijks vak- en kunstnijverheidsschool voor goud- en zilversmeden de heer Th. H. M. Malingré aldaar.

\* \* \*

*Inventarisatie van natuurwetenschappelijke, medische en technische tijdschriften.* Aan het verslag van de werkzaamheden van het Nederlandsch Instituut voor Documentatie en Registratuur over de maanden October, November en December 1938 ontleenen wij, dat in de *cartotheek* thans zijn opgenomen de gegevens van 159 instellingen, terwijl van 96 het materiaal is binnengekomen, doch nog niet verwerkt. Van 67 instellingen moeten de gegevens nog worden ontvangen, waaronder verscheidene laboratoria van de Universiteiten te Amsterdam, Groningen en Leiden en de Landbouwhoogeschool te Wageningen en eenige klinieken.

Inlichtingen, ook inzake fotocopieën, vrage men aan het bureau, Willem Witsenplein 6, 's-Gravenhage.

\* \* \*

Naar „De Telegraaf” mededeelt, zou men aan de Technische Hoogeschool te Bandoeng overwegen, de gelegenheid te scheppen voor de opleiding van „chemotechnische” ingenieurs, in verband met de toeneming der industrialisatie in Nederl. Indië. De opleiding zou vooral het oog houden op de practijk.

## TER BESPREKING ONTVANGEN BOEKEN.

(aanvragen te richten tot de redactie).

A. J. Ansley, *Introduction to laboratory technique*, MacMillan & Co., Ltd., London, 1938, 15 × 23 cm, 313 pp., 121 fig., 12 s. 6 d. net.

The advancement of science. Edited by the British Association for the Advancement of Science, London, 1938, 14 × 22 cm, 262 pp., 3 s. 6 d.

K. H. Bauer, *Chemische Reaktionen des deutschen Arzneibuches*

6. I. Teil. Th. Steinkopff, Dresden-Leipzig, 1938, 15 × 22 cm, 50 pp., Ausland: RM. 1.88.

W. Benade, Moore, Schlamme, Erden (Peloide). *Ihre Naturgeschichte sowie ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften und Wirkungen*. Th. Steinkopff, Dresden-Leipzig, 1938, 15 × 22 cm, 148 pp., 30 Abb., Ausland: RM. 6.75.

Sydney T. Bowden, *The phase rule and phase reactions, theoretical and practical*. MacMillan & Co., Ltd., London, 1938, 15 × 23 cm, 303 pp., 164 fig., 10 s. net.

J. C. Crowther, *Science and life*. Victor Gollancz Ltd., London, 1938, 11 × 19 cm, 96 pp., 1 s. 6 d.

G. Hengst, *Der Anstrichgrund. Das Berufswesen des Maler- und Lackiererhandwerks*, Bd. I. Verlag Georg D. W. Gallwey, München, 1938, 13 × 21 cm, 252 pp., 109 Abb., RM. 5.50, geb. RM. 6.50.

A. Jacquet, *Aciers, fers, fontes*. I en II, 3de druk. Dunod Editeur, Paris, 1938, 14 × 21 cm, 205 en 213 pp., 160 en 133 fig.

E. Köhler, *Die wichtigsten Kartoffelkrankheiten und ihre Bekämpfung*. Reichsnährstand Verlags-ges.m.b.H., Berlin N. 4, 1937, 16 × 24 cm, 64 pp., 31 Abb., 1 farbige Tafel.

J. Kuprianoff, *Die feste Kohlensäure (Trockeneis)*. F. Enke, Stuttgart, 1939, 16 × 25 cm, 102 pp., 20 Abb., 19 Tabb., RM. 8.—.

W. Leonhardt, *Wehrchemie. Gegenwarts- und Zukunftsaufgaben des chemischen Unterrichts*. Moritz Diesterweg, Frankfurt a/M., 1938, 16 × 24 cm, 158 pp., 30 Abb., geb. RM. 4.40.

R. Otto, K. Felix, F. Laibach, *Chemie und Physiologie des Eiweisses*. Th. Steinkopff, Dresden-Leipzig, 1938, 16 × 23 cm, 203 pp., 1 Abb., Ausland: RM. 6.75.

R. B. Pilcher, *The profession of chemistry*. 4de druk. Edited by the Institute of Chemistry of Great Britain and Ireland, London, 1938, 14 × 22 cm, 108 pp.

Prof. Gaetano Qualgliariello, *Lezioni di chimica biologica*. G. U. F. Mussolini, Napoli, 1938, 1938, 17 × 25 cm, 390 pp.

E. G. Richardson, *Physical science in modern life*. The English University Press, London, 1938, 14 × 20 cm, 256 pp., 60 fig., 8 s. 6 d. net.

*Sampling and analysis of carbon and alloy steels. Methods of the chemists of the subsidiary companies of the United States Steel Corporation as revised to 1937*. Reinhold Publ. Corp. New-York, 1938, 16 × 24 cm, 356 pp., 20 fig., \$ 4.50.

A. A. J. de Sigmond, *The principles of soil science*. Translated from the Hungarian. Thomas Murby & Co., London, E.C. 4, 1938, 16 × 24 cm, 362 pp., 22 s. 6 d. net.

A. J. Staverman, *Cohaesie-krachten in vloeibare mengsels*. H. J. Paris, Amsterdam, 1938, 16 × 25 cm, 155 pp., f 2.40.

*La technique des industries du pétrole*. Science et Industrie, Paris, 1938, 24 × 32 cm., 192 pp., frs. 45.—.

*La technique des industries chimiques*. Science et Industrie, Paris, 1938, 24 × 32 cm, 258 pp., frs. 65.—.

R. Weihrich, *Die chemische Analyse in der Stahlindustrie*. 2. Auflage. F. Enke, Stuttgart, 1939, 16 × 24 cm, 208 pp., 23 Abb., 3 Tabb., RM. 18.—, geb. RM. 19.60.

## CORRESPONDENTIE ENZ.

*Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas*. De Januari-afllevering 1939 bevat de volgende verhandelingen (pp. 1—124):

J. Böeseken, *L'action du 1,8-dihydroxynaphtalène sur la conductibilité électrique de l'acide borique*.

Peter P. T. Sah and Lung-Hsiang Chang, *m-Bromobenzazide as a reagent for the identification of amines*.

Peter P. T. Sah and Kak Yuen Tao, *p-Bromobenzazide as a reagent for the identification of alcohols*.

E. C. Noyons, *Iodometric determination of small quantities of glucose*.

H. J. Backer et J. Lolkema, *Les éthers de l'acide méthanetétracarboxylique*.

N. F. Moerman† und H. H. Kraak†, *Das Fluoreszenzschema der Uranylsalze*.

P. N. Degens Jr., *The incomplete combustion of methane*.

J. Böeseken et J. B. Roos, *La préparation du méta- et du para-bis-(diméthyl-2',3'-pyrazolon-5'-yl-1')-benzène (m- et p-di-antipyrynes)*.

P. H. Hermans, *Contributions to the knowledge of the mechanism of deformation of cellulose hydrate*. VI. On the tensile strength of cellulose fibres and the energy involved in the process of rupture.

J. D. Jacobs and Ernst Laqueur, *The isolation of a keto-lactone from the urine of pregnant mares*.

H. I. Waterman, J. J. Leendertse and A. C. Cranendonk, *The hydrogenation of anthracene and the investigation of some of the resultant products*.

- J. ter Berg, The structure of some optically active salts and their racemates.  
 J. J. Hermans, The diffusion potentials in electrolytic mixtures. II. The system "concentrated KCl/dilute HCl".  
 A. W. K. de Jong, The absence of *l*-benzoyllecgonine and the presence of an ester very probably the methylester of *l*-ecgonine in Java coca leaves.  
 H. de Vries Robles, The preparation and dipole moments of heterocyclic five-membered rings with one heterocyclic atom.

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

\* \* \*

Het Engineering Experiment Station, University of Illinois, Urbana, Illinois, stelt geregeld en gratis bulletins beschikbaar: thans bijv. No. 305, over „Summer cooling in the warm-air heating research residence with cold water” en No. 306, „Investigation of creep and fracture of lead and lead alloys for cable sheathing”.

\* \* \*

Den leden in Nederl.-Indië wordt nog eens gewezen op de mededeeling, voorkomend op blz. 34, eerste kolom.

\* \* \*

J. te A. Inderdaad zouden scheikunde-cursussen voor kruideniers, die thans een examen moeten afleggen, van belang zijn. U trede in overleg met een Keuringsdienst.

\* \* \*

*Figuren.* Inzenders van verhandelingen worden er aan herinnerd, dat de daarbij behorende teekeningen *fotografisch* worden gereproduceerd, dat dus alle onnauwkeurigheden ook in het cliché voorkomen en dat vergeten letters of woorden niet meer in het cliché kunnen worden aangebracht.

\* \* \*

*Advertenties.* Hoewel de redactie de bij haar inkomende advertenties aan de uitgeefster van het Chem. Weekblad doorzendt, verdient het aanbeveling deze advertenties rechtstreeks te zenden aan: D. B. Centen's Uitg.-Mij., 115 O.Z. Voorburgwal, Amsterdam-C.

#### VRAAG EN AANBOD \*).

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

##### Ter overneming gevraagd:

- Droogstoof.  
 Oventje voor aschbepalingen.  
 Mikroskoop.  
 Eggert, Lehrb. physik. Chem. in element. Darstellung, 4de dr., 1937.  
 M. de Haas, Practische oefeningen in natuurkunde.  
 J. Marcusson, Die Unters. der Fette und Öle.  
 De Haan, Smeerolie.  
 Oude Chemiker-Kalender.  
 Fajans-Wüst, Physik.-chem. Praktikum.

##### Ter overneming aangeboden:

- Chem. Weekblad 1936, compl. in afl.  
 J. J. Thomson, Applications of dynamics to physics and chemistry, 1888, 312 pp.  
 W. F. Stanley, Mathematical Drawing Instruments, 1878, 307 pp.  
 H. A. Lorentz, Leerb. d. differentiaal- en integraalrekening, 1882, 454 pp.  
 A. C. Thaysen and L. D. Galloway, The microbiology of starch and sugars, 1930, 336 pp.  
 V. B. Lewes and J. S. S. Brame, Service chemistry, third ed., 1906, 675 pp.  
 A. Reiser, Albert Einstein; 1931, 223 pp.  
 H. A. Kramers en H. Holst, De bouw der atomen, 2de druk, 1930, 208 pp.  
 G. T. Calvert, The manufacture of sulphate of ammonia, 1911, 153 pp.  
 L. Königsberger, Hermann von Helmholtz, 1906, 440 pp.

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

- S. Arrhenius, Theories of solutions, 1912, 247 pp.  
 S. Arrhenius, Das Schicksal der Planeten, 1911, 55 pp.  
 S. Arrhenius, Conférences sur quelques thèmes choisis de la chimie physiques, 1912, 113 pp.  
 F. Soddy, Matter and energy, 1913, 256 pp.  
 S. Chandler Earle, The theory and practice of technical writing, 1911, 301 pp.  
 H. W. Vogel, Photochemie (Handb. d. Photogr. I), 5. Aufl., 1906, 376 pp.  
 S. E. Sheppard, Photo-chemistry, 1914, 461 pp.

*De opgaaf van het aangeboden en gevraagde wordt tweemaal geplaatst. Wenscht men daarna nog plaatsing, dan is daarvoor een nieuwe opgaaf 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 1).

##### Belgische Congo.

*Tariefwijzigingen, vanilline, zeep.* Met ingang van 1 Januari j.l. zijn enkele wijzigingen in het tarief aangebracht; o.a. is voor vanilline, dat tot nu toe vrij van rechten kon worden ingevoerd, een invoerrecht ingesteld van 30% ad val., terwijl het recht op zeepen, andere dan gewone zeepen, is verhoogd van 10 op 20% ad val.

##### Estland.

*Salpeterzuur.* Ingevolge een handelsverdrag met Duitsland is salpeterzuur, ook uit Nederland afkomstig, vrijgesteld van invoerrechten. Het oude recht bedroeg 0.01 kr. per kg netto.

##### Italië.

*Insecticiden.* Voor de insecticiden „polvere anticrittogamica al 16 per cento di rame” (met 16% koper) en „sulfocuprica”, welke in gereeden toestand in den handel worden gebracht, is een verminderde omzetbelasting van 0.75% ingesteld.

##### Lithauen.

*Tariefwijzigingen.* Met ingang van 5 Januari j.l. zijn de navolgende wijzigingen in het tarief aangebracht:

Het recht op *melkzuur*, *antimoon-* en *fluorverbindingen*, is van 0.5 op 0.7 lit. per kg, dat van teer voor brouwerijen van 10 op 30 cent per kg gebracht.

Verlaagd zijn de rechten op *jodium* en *jodiumverbindingen* (van 10 op 3 lit. per kg), op *strychnine*, *veratrine* en *andere niet elders in het tarief vermelde alcaloiden* (van 20 op 10 lit. per kg), op *cocaïne*, *morphine* en *atropine* (van 50 op 20 lit. per kg), op *eucodal*, *novocaïne*, *atoxicocaïne*, *alocaïne*, *eucaïne* (van 20 op 10 lit. per kg), op *salvarsan* en de *derivaten ervan* (van 10 op 3 lit. per kg).

##### Nederlandsch-Indië.\*

*Kunstmeststoffen.* Bij Regeeringsverordening is de contingentieering van den invoer in Nederlandsch-Indië van kunstmeststoffen (phosphaten) voor den duur van 12 maanden, alzoo tot en met 17 Januari 1940, ongewijzigd verlengd.

##### Nieuw Caledonië.\*

*Gist.* Het voorstel van het bestuur van Nieuw Caledonië, waarin werd gevraagd het artikel gist vrij te stellen van invoerrechten, is goedgekeurd bij decreet van 6 Januari 1939, gepubliceerd in het „Journal Officiel” van 12 Januari 1939.

##### Noorwegen.\*

*Glucose.* Bij douanecirculaire van 5 December j.l. is bepaald, dat voor glucose het oude licentierecht van kr. 0.50 per 100 kg gegeven zal worden inplaats van het recht van 10 kr.

##### Venezuela.\*

*Verlaging van invoerrecht op asfalt, teer en pek.* Volgens beschikking van den minister van financiën van 28 December 1938 is het invoerrecht op asfalt, teer en pek (post 272 van het douanetarief) verlaagd van Bs. 0.16 tot Bs. 0.005 per kg bruto.

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