

CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING

Redactie-Commissie: Dr. C. A. Lobry de Bruyn, voorzitter, Dr. T. van der Linden, secretaris, Prof. Dr. J. A. A. Ketelaar, M. D. Rozenbroek, Prof. Dr. Jan Smit en Prof. Dr. J. P. Wibaut.

Verantwoordelijk Redacteur: Dr. T. VAN DER LINDEN, 's-Gravenhage, tel. 721636.

Redactiebureau: 's-Gravenhage, van Alkemadelaan 9, telefoon 776480.

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

INHOUD: Mededeelingen van het Secretariaat. — Agenda van Vergaderingen. — Hoogewerff-Fonds. — Nederlandsche Natuurkundige Vereeniging. — Aangeboden betrekkingen, werk, subsidies, enz. — Dr. E. Havinga, Chemische reacties in monomoleculaire lagen. — Drs. J. van der Vliet, Chromatografie als hulpmiddel bij het vitamine-D onderzoek. — Dr. J. P. W. A. van Braam Houckgeest, Absorptie van nevels en gassen. — Nederlandsche Vereeniging voor Biochemie. — Boekaankondigingen. — Personalía. — Bond voor Materialenkennis. — Vraag en Aanbod.

30 Mei. Nederl. Natuurk. Ver. (Amsterdam): Sprekers: A. Klinkenberg, J. A. Prins, A. N. Gerritsen en S. R. de Groot. Zie Chem. Weekblad, pg. 265.
30 " Nederl. Ver. tegen water-, bodem- en luchtverontreiniging (Amsterdam): Moeilijkheden bij het kiezen en exploiteeren van vuilstortplaatsen, in verband met de omgeving. Zie Chem. Weekblad, pg. 279.
1 Juni. Bond voor Materialenkennis (Arnhem): Ir. E. L. Ritman, Waarop berust de sterkte van papier. Dr. Ir. V. E. Gonsalves, Een fysische meetmethode in het textiellaboratorium. Zie Chem. Weekblad, pg. 280.

MEDEDEELINGEN VAN HET SECRETARIAAT DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING

(Van Alkemadelaan 9, 's-Gravenhage, telefoon 776480, postrekening 7680).

Nieuwe leden.

Het in het Chemisch Weekblad van 21 Maart 1942 onder 138 genoemde candidaat-lid is thans aangenomen als gewoon lid.

VERBETERINGEN EN AANVULLINGEN VAN DE LEDENLIJST 1941.

- Blz. 30: Boer (Dr. H. B. de), Zuilen (post Utrecht), Hoveniersdwarslaan 23.
" 31: Boorsma (Drs. H. J.), Haarlem, Heemlaan 22, chem. N.V. v. Rietschoten en Co., Amsterdam.
" 38: Dingemanse (Mej. Dr. E.), Amsterdam-O., Transvaalkade 13, conservatrice a. h. Pharmaco-therapeut. lab. der Universiteit.
" 53: Huizinga (T.), ap., Groningen, Oostersingel 57, apotheker Algemeen Provinciaal Stads- en Academisch Ziekenhuis.
" 58: Keuzenkamp (A.), chem. cand., den Haag, Theresiastraat 5.
" 64: Licht (Ir. J. E.), Delft, Spoorsingel 4a.
" 84: Sillevius (drs. M. P.), Boxtel (post Esch), Kampcentrum „Zegenwerp”.
" 90: Tollenaar (Dr. D.), Amsterdam-C., Leidschekade 91, scheik. b. h. Instituut voor Grafische Techniek.

* * *

De Secretaris is in den regel dagelijks op het Secretariaat na gemaakte afspraak; zoowel over Vereenigingszaken als over die, de Commissie T. en C. betreffende, te spreken. Het Bureau is in den regel geopend iederen werkdag van 9.30—12 en van 2—4.30, des Zaterdags van 9.30—12 uur.

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

Agenda van Vergaderingen.

- 28 Mei. Ned. Natuurk. Ver. Kring Den Haag (Den Haag): Dr. A. Bijl, Onderzoekingen over He II. Zie Chem. Weekblad, pg. 279.
30 " Internationaler Verein der Chemiker-Coloristen (Arnhem): Dr. Hasse, Vervangingsmiddelen op het gebied der textieldrukkerij. Zie Chem. Weekblad, pg. 279.

Hoogewerff-Fonds.

De Commissie van beheer van het Hoogewerff-fonds maakt bekend, dat aanvragen om steun voor wetenschappelijk chemisch-technisch onderzoek volgens art. 2, derde lid, der Statuten, luidende: „Hem of haar, die een bepaald onderzoek wenschte te ondernemen, kan op aanvraag steun worden verleend, zoowel om zich, gedurende dat onderzoek, daaraan onbezorgd voor levensonderhoud te kunnen wijden, als om de kosten te bestrijden, die voor het onderzoek worden vereischt”, worden ingewacht bij den Secretaris van het Fonds, Prof. Ir. G. A. Brender à Brandis, Cremerweg 2, 's-Gravenhage. De aanvragen moeten vóór 15 Augustus 1942 aan dit adres zijn ingekomen. Het strekt in het belang van een aanvraag, om daaraan c.q. toe te voegen afdrucken van vroegere publicaties van de hand van aanvrager of aanvraagster, voor zoover die publicaties met het onderwerp der aanvraag verband houden.

Nederlandsche Natuurkundige Vereeniging.

Wetenschappelijke Vergadering

op Zaterdag 30 Mei 1942 om 15 uur precies in het Zeemanlaboratorium, Plantage Muidergracht 4, Amsterdam.

Dagorde

- A. Klinkenberg: De analogie van strooming met warmte-transport en materie-uitwisseling.
J. A. Prins: Het daglicht in Nederland.
A. N. Gerritsen: Warmtegeleiding in vast methaan.
S. R. de Groot: Thermodiffusie in vloeistoffen.

Dit zijn vier korte voordrachten, zoodat men er op kan rekenen, dat de vergadering te ongeveer half zes zal zijn afgelopen.

Eindhoven, Mei 1942.
Boschdijk 433.

G. P. ITTMAN.
2e Secr.

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

Fabriek te Rotterdam vraagt een bacteriologisch adviseur. Zie de advertentie in No. 17.

* * *

„Chemiker” gevraagd voor het maken van cosmetica. Zie verder de advertentie in No. 18.

* * *

Zie vervolg op blz. 280.

**) Men raadplege ook steeds de advertenties.

541.183.022

CHEMISCHE REACTIES IN MONO-
MOLECULAIRE LAGEN *)door
E. HAVINGA.

Eén van de geheimen van de levende natuur, dat reeds langen tijd vooral op den chemicus een diepen indruk gemaakt heeft en steeds weer een prikkel is geweest tot nieuwe onderzoekingen, is de groote snelheid en specificiteit, waarmee zich in de cel reacties afspelen, die men op het laboratorium slechts met allerlei vaak krasse hulpmiddelen, en dan meestal nog zeer onvolmaakt, kan nabootsen. En we moeten constateeren dat we ook heden ten dage, ondanks den grooten vooruitgang in de methodes van bestudeering van dergelijke reacties, ondanks de snelle uitbreiding van onze kennis van enzymen en andere „Wirkstoffe”, van het werkelijke chemische gebeuren in de levende cel nog maar weinig begrijpen, zelfs in het geval van oogenschijnlijk eenvoudige reacties. Men behoeft slechts even iets dieper na te denken over bijvoorbeeld de synthese, die in het organisme plaats vindt, van de vele in water op zichzelf instabiele verbindingen om dit volmondig te kunnen beamen.

Een jaar of twintig geleden was het modewoord waarmede men het bijzondere van de chemie van de levende natuur nader tot het begrip hoopte te brengen: „reacties in grensvlakken”. Men zocht, en waarschijnlijk niet geheel ten onrechte, in de „kolloïdale” eigenschappen van de stoffen — vooral de eiwitten —, die de cel opbouwen, en in hun enorme grensvlakontwikkeling de oplossing van het raadsel. Onder invloed van de zeer snelle en vruchtbare ontwikkeling van de chemie van de „Wirkstoffe” is eenerzijds deze algemeene physische zienswijze wat op den achtergrond geraakt. Aan den anderen kant heeft men daarbij meer nog dan vroeger het besef gekregen, dat de bouw en de structuur van de elementen van de levende cel en de oriëntering van de moleculen op zeer bepaalde manier aan de grensvlakken in de kolloïdale materie essentieel is voor de fijne reguleering en specificiteit, die de biochemische reacties kenmerken. In deze richting zal ook de organische chemie, die nog steeds veel van de natuur kan leeren, moeten gaan om verder te komen en haar mogelijkheden uit te breiden.

Wanneer men zich dan afvraagt met welke eenvoudige methodieken men kan beginnen om van de scheikunde van het koken aan een terugvloeiakoeler te komen tot een chemie met op bekende wijze „geordende” moleculen, dan lijkt één van de mogelijkheden de bestudeering van reacties in monomoleculaire lagen. Men moet de mogelijkheden hiervan zeker niet overschatten, maar als eenvoudig model heeft dit systeem vele opmerkelijke voordeelen. Eén ervan is de — zeker niet toevallige — omstandigheid, dat vele stoffen die gemakkelijk een monomoleculaire laag vormen (lipoiden, steroiden, eiwitten enz.) tevens zeer belangrijke bouwstenen van de levende materie blijken te zijn. De moleculen van deze „hydropolaire” stoffen bezitten naast een hydrophoob gedeelte één of meer hydrophiele groepen en de oriëntering in de

grenslagen is dan ook algemeen gesproken zóó, dat de hydrophiele groepen in het water duiken en het hydrophobe gedeelte van het water afgewend is.

Bij de verdere bespreking van dit onderwerp wil ik direct beginnen met op te merken, dat ik me zal beperken tot de best bestudeerde systemen nl. tot die lagen die gespreid zijn aan het grensvlak water—lucht, of lagen die via dezen toestand ontstaan zijn. En ook in dit gebied is nog beperking geboden; we zullen bij de nu volgende beschouwingen althans in hoofdzaak de aandacht richten op vetzuren en daarvan afgeleide meer gecompliceerde verbindingen, omdat over den bouw van deze films goed gefundeerde gegevens bestaan en daardoor mogelijkheid voor vruchtbare discussie van de experimenteele feiten aanwezig is.

Men verkrijgt deze monomoleculaire films, zoals wel algemeen bekend is, in eenige gevallen door de te spreiden stof direct met een schoon wateroppervlak in contact te brengen („vanzelf” spreidende stoffen). In andere gevallen brengt men een druppeltje van een oplossing van de stof in een liefst niet met water mengbaar vluchtig oplosmiddel op het water. Dit druppeltje breidt zich dan in dunne laag over het oppervlak uit en na verdampen van het oplosmiddel kan de stof als een 1-molecule-dikke laag achterblijven.

De voornaamste methodes van bestudeering van deze films en de daarmede verkregen resultaten wat betreft de algemeene eigenschappen moeten in hoofdzaak bekend verondersteld worden en kunnen hier slechts zeer in het kort in zooverre vermeld worden als noodzakelijk is voor een behoorlijk begrip van het eigenlijke onderwerp¹⁾. Als oudste en nog steeds belangrijkste moet dan allereerst genoemd worden:

Het spreidingstoestel volgens Langmuir—Adam (L-A-toestel)^{1) 2)}.

Het principe van dit even eenvoudige als geniaal gevonden apparaat bestaat hierin, dat een met film bedekt gedeelte van het wateroppervlak door een op het water drijvende, bewegelijke, barrière (V, zie fig. 1) van het schoone wateroppervlak gescheiden wordt en dat men — bijv. met een soort torsiebalans —

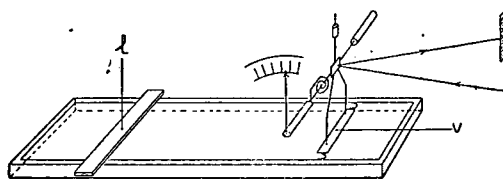


Fig. 1. Spreidingstoestel.

de kracht meet, die op deze barrière wordt uitgeoefend tengevolge van de aanwezigheid van de film. Deze kracht wordt oppervlaktedruk genoemd (uitgedrukt in dynes per cm lengte van de barrière). Hij wordt meestal gemeten als functie van het in de film per molecule beschikbare oppervlak, hetwelk berekend wordt uit de hoeveelheid gespreide stof en het, met behulp van de andere, verplaatsbare, barrière (I) te variëren, oppervlak waarop zich de film bevindt.

*) Naar een lezing gehouden op het symposium voor organische chemie, gehouden te Amsterdam op 3 en 4 October 1941. Figuren verstrekt door den schrijver.

¹⁾ Een uitmuntende samenvatting geeft: N. K. A d a m, *The Physics and Chemistry of Surfaces*; 2nd ed., Oxford, Clarendon Press (1938).

²⁾ I. L a n g m u i r, *J. Am. Chem. Soc.* 39, 1848 (1917).

Het ultramicroscopische onderzoek³⁾ kan ook al met zeer eenvoudige hulpmiddelen verricht worden⁴⁾. Het dient in hoofdzaak ter contrôle op de homogeniteit van de films.

Verder is het mogelijk inlichtingen over den toestand en vooral ook over veranderingen aan het grensvlak te verkrijgen door het onder bepaalde voorzorgen meten van den potentiaalsprong die daar optreedt⁵⁾ ⁶⁾. De interpretatie van de gemeten grootte lijkt voorloopig nog ietwat onzeker.

Tenslotte heeft het onderzoek met electronenstralen aan van het water op zeer dunne vliezen overgebrachte films uitsluitel gegeven over de symmetrie en fijneren bouw van de monomoleculaire lagen van verschillende stoffen en over de nauwkeurige oriëntering van de moleculen in het grensvlak⁷⁾.

Als resultaat van de onderzoekingen, die met de zoo juist opgesomde methodes gedaan zijn, is het tot goed begrip van het volgende noodig naar voren te brengen: ten eerste dat de meeste films, onder de noodige voorzorgen gemaakt, reproduceerbare eigenschappen vertoonen en inderdaad slechts 1 molecule dik zijn, dat verder in vele gevallen de eigenschappen beschreven kunnen worden door de film te beschouwen als kunnende voorkomen in verschillende aggregatietoestanden met meer of minder dichte pakking van de moleculen. Ons interesseeren in eerste instantie de zg. gecondenseerde films, waarin de moleculen dicht opeengepakt zitten met, zooals reeds in het begin vermeld, de hydrophiele groepen in het water duikende. Bij alcoholen, vetzuren enz. met een normale, of althans regelmatige rechte, keten van 16—20 C-atomen zijn de paraffinestaarten van de moleculen netjes loodrecht op het oppervlak in „kristallijne” hexagonale pakking gerangschikt. Bij verbindingen met minder eenvoudig gebouwde moleculen is de bouw van de film ook wat minder regelmatig, al blijven de in het water duikende koppen van de moleculen bij grooten oppervlaktedruk meestal dicht oopen gedrongen en vormen de paraffinestaarten ook hier de van het water afgewende bovenste laag⁷⁾.

Wanneer we ons nu met deze kennis gewapend richten tot het eigenlijke onderwerp, nl. de chemische reacties in films, dan is het in de eerste plaats duidelijk, dat men het verloop van een reactie, die gepaard gaat met een behoorlijke verandering van het moleculaire oppervlak in de film, in den L-A-spreidingsbak kan nagaan door bijv. het moleculaire oppervlak bij constanten oppervlaktedruk te meten als functie van den tijd. Ook door meten van de verandering van den potentiaalsprong aan het grensvlak kan men aanwijzingen over een reactie verkrijgen. Voor een nauwkeurige studie van het verloop van de reactie is het noodig ook de waarde van de genoemde physische grootheden te bepalen voor een serie mengsels van begin- en eindproduct. Welke reactie plaats vindt kan men naar analogie met uit de „drie-dimensionale chemie” bekende omzettingen en uit de physische eigenschappen van de nieuw ontstane mono-

moleculaire laag van het reactieproduct trachten af te leiden. Natuurlijk is dit bij meer ingewikkelde, elkaar opvolgende, reacties vaak zeer moeilijk; zelfs kan men zich bij eenvoudige reacties vergissen, doordat de omzettingen in de film nu eenmaal niet a priori net zoo behoeven te verlopen als die in homogene oplossing. Hierbij komt dan bovendien nog, dat bij bepaalde omzettingen de ermee gepaard gaande verandering van de physische eigenschappen klein en moeilijk te meten kan zijn.

Het was dus voor een behoorlijke ontwikkeling van dit gebied van het grootste belang om eventuele reactieproducten te kunnen isoleeren en wel in zoo groote hoeveelheden, dat ze physisch en chemisch onderzocht konden worden. Bij een aantal films is het mogelijk gebleken hen door sterke compressie tot zeer klein oppervlak samen te persen, waarbij ze tot een soort gel-achtige massa verschrompelen, welke dan met een glazen latje van het oppervlak afgeroomd kan worden⁸⁾. We hebben met een behoorlijk grooten spreidingsbak — in een gewonen L-A-bak kan per keer slechts ongeveer 0.1 mg stof gespreid worden — een op dit principe berustende methodiek met eenige verfijningen, voor sommige gevallen (speciaal analytische) met succes kunnen toepassen. Voor het bestudeeren van „organische” reacties is echter het verzamelen van voldoende materiaal een zeer tijdroovend en soms volmaakt ondoenlijk werk, afgezien nog van de mogelijkheid van storing door verontreiniging, waarop de kans bij deze werkwijze groot is.

Daarom werd op het Organisch chemisch laboratorium te Utrecht een toestel geconstrueerd, dat, doordat het volgens het principe van den loopenden band continu werkte, mogelijk maakte om betrekkelijk willekeurige hoeveelheden te spreiden, te laten reageren en daarna weer te verzamelen. Fig. 2 toont U

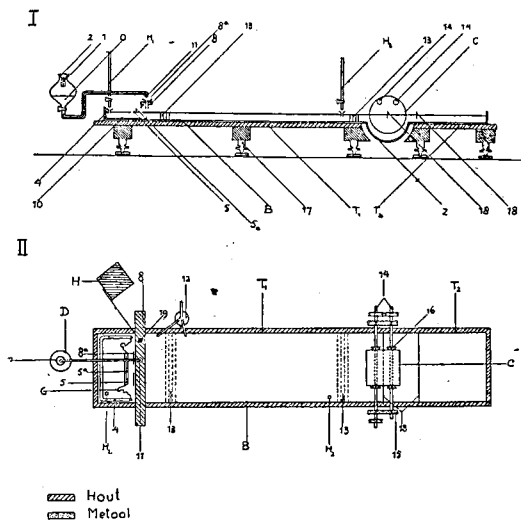


Fig. 2. Toestel voor het bestudeeren van reacties in films:
I. Doorsnede.
II. Bovenaanzicht.

den bouw van dit apparaat, waarvan het principe enerzijds berust op de eigenschap van monomoleculaire lagen om, mits onder geschikten oppervlaktedruk gehouden, net als een vlies over te gaan op het oppervlak van een vast lichaam, dat door het water-

³⁾ H. Zocher, F. Stiebel, Z. physik. Chem. A 147, 401 (1930).

⁴⁾ E. Havinga, Chem. Weekblad 34, 694 (1937). F. Kögl, E. Havinga, Rec. trav. chim. 59, 323 (1940).

⁵⁾ J. Guyot, Ann. phys. 2, 506 (1924).

⁶⁾ A. Frumkin, Z. physik. Chem. 116, 485 (1925).

⁷⁾ E. Havinga, J. de Wael, Rec. trav. chim. 56, 375 (1937); 59, 770 (1940).

⁸⁾ Verg. ook: N. K. Adam, Trans. Faraday Soc. 29, 96 (1933).

oppervlak naar boven (of beneden) wordt bewogen⁹⁾. Dit wordt tot een continu proces gemaakt door de film op een langzaam ronddraaiende glazen of zilveren cylinder (C) op te rollen. Anderzijds wordt steeds weer nieuwe film gespreid, doordat, naarmate de film — welke door een zg. compressorolie (bijv. trioleïne), zich bevindende binnen het compressorsysteem (4, 5 en 6), onder constanten oppervlaktedruk gehouden wordt — door den cylinder wordt weggenomen, er uit den druppeltrechter (D) nieuwe oplossing op het wateroppervlak druppelt. Wanneer nl. bij het verdwijnen van de film de vlotter (5) onder invloed van de compressorolie over een zekeren afstand naar rechts is voortbewogen, sluiten twee zich op den vlotter bevindende contactpunten een stroomkring, waardoor het lampje (1) binnen den druppeltrechter gaat gloeien en een druppel van de te spreiden vloeistof door de uitzettende verwarmde lucht bij (11) wordt uitgerst. De vlotter (5) wordt door de nieuwe film achteruit gedreven, het contact verbroken, en het spel kan weer van voren af aan beginnen, dagen en zoo noodig weken achtereen¹⁰⁾. De film schuift als een loopende band continu van links naar rechts en kan daarbij, aangezien door speciale constructie in de verschillende compartimenten van den bak zich vloeistoffen van bepaalde samenstelling kunnen bevinden aan de inwerking van bepaalde in het water opgeloste stoffen worden blootgesteld, en achtereenvolgens verschillende reacties ondergaan. De reactietijd heeft men hierbij goed in de hand doordat men de afmeting van de compartimenten en de snelheid van rotatie van den cylinder C kan wijzigen. Deze laatste begint na verloop van tijd, ten teken dat de film er gelijkmatig in opvolgende lagen opgerold wordt, mooie egale interferentiekleuren te vertoonen, afhankelijk van de dikte van de gevormde laag. De reactieproducten, die tenslotte op den cylinder verzameld zijn, kunnen daarvan hetzij mechanisch, hetzij met geschikte oplosmiddelen afgehaald en zoodoende verzameld worden.

Het is aardig om nog even te wijzen op de mogelijkheid om aan den anderen kant van den cylinder een tweede compressorsysteem op te stellen, hetwelk van rechts dus voortdurend film van een andere stof levert welke op den cylinder gewikkeld wordt. De cylinder kan dan afwisselend met een laag van verschillende stoffen bedekt worden, waarbij allerlei combinaties denkbaar zijn, die op den cylinder zelf kunnen reageren.

Nu kan men zich natuurlijk afvragen: heeft het zin om reacties in monomoleculaire lagen zoo serieus te gaan bestudeeren? Dat toestel is een aardig speelgoed en demonstreert vele mechanische mogelijkheden van de films, maar zijn er in de toekomst belangrijke resultaten van te verwachten? Reeds in de inleiding heb ik er op gewezen, dat dit inderdaad het geval is en dit spreekt nu nog meer, aangezien met het zoo juist beschreven toestel ook preparatieve toepassingen in het verschiet liggen. We willen hier nog eens memoereeren, dat we in de eerste plaats kunnen verwachten, dat bij reacties in deze lagen, zooals trouwens bij reacties in grensvlakken in het algemeen, niet slechts,

tengevolge van de dichte pakking der moleculen, in de film, maar ook in de onderstaande vloeistof (= „hypophase”) bijzondere *concentratieverhoudingen* een belangrijke rol zullen spelen. Zoo zal de „p_H”, die immers zoo'n grooten invloed bij tal van reacties heeft, vlak onder de film anders zijn dan meer in het midden van de hypophase en ook vele metaalionen behoeven slechts in zeer kleine hoeveelheid in de onderstaande vloeistof aanwezig te zijn om toch invloed uit te kunnen oefenen op het gebeuren in de grenslaag.

En verder moeten we bedenken, dat we hier te maken hebben met reacties in georiënteerde systemen, waarbij we vrij precies *den stand van de moleculen* kennen en soms kunnen variëeren. Dit opent den weg tot de studie van den invloed van allerlei factoren van stereochemischen aard op de reactiesnelheid; vooral bij zg. kristallijne films mag men voorspellen, dat sommige reacties versneld, andere daarentegen vertraagd zullen worden, al naar gelang den stand van de moleculen ten opzichte van den reactiepartner. Vooral wordt dit ook interessant wanneer we films gaan bestudeeren, opgebouwd uit meer dan één molecuulsoort, waarbij we een goede gelegenheid hebben om de *wederzijdsche beïnvloeding* van bepaalde moleculen bij reacties na te gaan.

In dit verband wil ik ook nog noemen één van de vraagstukken die wij hierbij hebben bestudeerd, nl. dat van de zoogenaamde asymmetrische synthese. Zoo al ergens, dan komt op dit gebied wel duidelijk tot uiting, dat de methodes van de levende natuur nog in vele opzichten geheel afwijken van wat we in het laboratorium vermogen te bereiken. Wel is het ook „in vitro” mogelijk, optisch actieve stoffen te maken, maar dit is meestal een zeer moeizaam werk en bij een asymmetrische synthese mag men al heel blij zijn als men in eerste instantie een paar procent meer van den eenen dan van den anderen antipode krijgt. In de levende natuur zijn haast alle stoffen optisch zuiver (dit schijnt voor het goede functioneeren essentieel te zijn) en de enzymen maken deze producten dan bovendien nog in hooge opbrengst.

De vraag deed zich nu voor of deze superioriteit van de levende cel boven de reageerbuis ook samen kon hangen met het feit, dat de eerste met georiënteerde structuren werkt terwijl de reacties in vitro haast altijd in homogene oplossing met minder streng geordende moleculen geschieden. En indien dit zoo was, of er niet ook iets van deze mogelijkheden zou vervuld worden bij onze reacties in monomoleculaire lagen. We hebben daarom bij voorkeur reacties uitgekozen, waarbij stoffen met een asymmetrisch C-atoom gevormd zouden worden en de producten altijd op optische activiteit onderzocht. Wel waren we er ons van bewust, dat de kans op succes in dit opzicht practisch 0 was, want we verlangden hier van de monomoleculaire laag nog meer dan van de levende natuur, nl. een spontane asymmetrische synthese, terwijl in de natuur met behulp van reeds aanwezige optisch actieve stoffen nieuw asymmetrisch materiaal gemaakt wordt, dat is dus een zg. partiële asymmetrische synthese. Het optreden van dit laatste moet in de toekomst bij filmreacties nog nader bestudeerd worden. Over de mogelijkheid van spontane asymmetrische synthese bij een filmreactie is op de vorige sectie-vergadering reeds een mededeeling gedaan^{10a)}, zoodat ik hier wil vol-

⁹⁾ Verg.: K. B. Blodgett, J. Am. Chem. Soc. 57, 1007 (1935).

¹⁰⁾ Zie voor een meer uitvoerige beschrijving: E. HAVINGA, Diss. Utrecht (1939). F. KÖGL, E. HAVINGA, Rec. trav. chim. 59, 249 (1940).

^{10a)} E. HAVINGA, Chem. Weekblad 38, 642 (1941).

staan met op te merken, dat, in overeenstemming met de hooge symmetrie, die wij bij onderzoek met electronenstralen voor de films van de door ons gebruikte stoffen vonden, optische activiteit van de reactieproducten tot nu toe niet werd geconstateerd.

Tot slot van deze voordracht mogen dan van de reeds behaalde resultaten er eenige als voorbeeld naar voren worden gebracht. De eerste door ons onderzochte eenvoudige maar zeer belangrijke reactie is de *zoutvorming*, welke zoowel tusschen de moleculen van een film onderling, als tusschen de in het water dikkende groepen van de film en de zich in de hypophase bevindende stoffen kan optreden. A. d. a. m. stootte reeds in 1922 op het raadselachtige verschijnsel, dat bepaalde vetzuren op „oud” gedestilleerd water een ander moleculair oppervlak hebben dan op versch. gedestilleerd water¹¹⁾. Tegenwoordig weet men, dat, afhankelijk van de p_H , ionen van de hypophase met de ionogene groepen van de monomoleculaire laag zouten vormen en dat zelfs minimale sporen (10^{-7} à 10^{-8} molair bijv. bij Cu^{++} en Al^{+++}) voldoende kunnen zijn om de eigenschappen van de film op karakteristieke wijze te beïnvloeden¹²⁾, ¹³⁾, ¹⁴⁾. In het laboratorium voor medisch veterinaire Chemie te Utrecht hebben we ons den laatsten tijd bezig gehouden met nauwkeurig het verband te bestudeeren tusschen de ionale samenstelling van de hypophase en die van de film, door stearinezuur te spreiden boven zoutoplossingen van nauwkeurig bekende samenstelling en p_H , en daarna met speciale micromethodes na te gaan hoe de quantitative verhouding van de ionen gebonden aan de carboxylen van de laag is.

Tabel 1 geeft bijv. een overzicht hiervan voor de ionen: H^+ , Na^+ , Ca^{++} en Mg^{++} . Men ziet dat het Na^+ , ondanks zijn hooge concentratie in de hypophase, in de grenslaag in verhouding zeer zwak vertegenwoordigd is. Ook Mg^{++} heeft vergeleken met Ca^{++} niet veel te beteekenen, hetgeen er op wijst dat het Ca voor een deel in niet geïoniseerden toestand gebonden zit, evenals uiteraard de waterstof. De samenstelling van de hypophase doet denken aan de ionenconcentraties zooals die in bloedplasma optreden. Dat is met opzet zoo gekozen, omdat wij, nu dit verband tusschen samenstelling van hypophase en film bekend is, langs dezen weg de verhoudingen in onbekende vloeistoffen trachten te vinden. In het bijzonder geldt deze samenstelling de concentratie aan Ca^{++} -ionen in het bloed, aangezien er tot nu toe, ondanks alle pogingen, geen betrouwbare methode is om deze grootte, die o.a. uit medisch oogpunt van zoo eminente beteekenis is, te meten¹⁶⁾. De monomoleculaire laag kan hier dus zijn nut bewijzen, doordat hij op zachtzinnige wijze als het ware een afdruk maakt van de hypophase en doordat deze afdruk nauwkeurig geanalyseerd kan worden.

Van de meer „organische” reacties wil ik beginnen met het eerste in de literatuur vermelde, toevallig tevens zeer aardige, voorbeeld van de oxydatie van

Tabel I.

Samenstelling Hypophase	Samenstelling Film *)
$p_H = 7.5$ $[Ca^{++}] = 0.5$ mg % $[Na^+] = 330$..	$-COO \frac{Ca}{2} 53$ %
$p_H = 7.5$ $[Ca^{++}] = 1$ mg % $[Na^+] = 330$..	$-COO \frac{Ca}{2} 61$ %
$p_H = 7.5$ $[Ca^{++}] = 2$ mg % $[Na^+] = 330$..	$-COOH$ 26.1 % $-COO \frac{Ca}{2} 64$ % ($-COONa$ 9.9 %)
$p_H = 7.5$ $[Ca^{++}] = 4$ mg % $[Na^+] = 330$..	$-COOH$ 21.7 % $-COO \frac{Ca}{2} 71$ % ($-COONa$ 7.3 %)
$p_H = < 7.5?$ $[Ca^{++}] = 2$ mg % $[Mg^{++}] = 1$.. $[Na^+] = 330$..	$-COOH$ 35 % $-COO \frac{Ca}{2} 47$ % $-COO \frac{Mg}{2} 4.5$ % ($-COONa$ 13.5 %)
$p_H = 7.5$ $[Ca^{++}] = 2$ mg % $[Mg^{++}] = 0.25$.. $[Na^+] = 330$..	$-COOH$ 24.7 % $-COO \frac{Ca}{2} 65$ % $-COO \frac{Mg}{2} 2.3$ % ($-COONa$ 8 %)

Zoutvorming bij een film van „stearinezuur” als functie van de samenstelling van de hypophase. Temperatuur: $\pm 18^\circ C$; Bicarbonaat-koolzuurbuffer, 1.7 vol. % CO_2 .

*) Uitgedrukt in procenten van het aantal carboxylgroepen.

stoffen met een dubbele binding gespreid boven zeer verdund permanganaat¹⁷⁾ ¹⁸⁾.

De metingen van de verandering van het moleculair oppervlak met den tijd voert tot de conclusie, dat bijv. oliezuur via een of meer tusschentrapen tot oplosbare brokstukken geoxydeerd wordt. En de meest interessante waarneming is, dat bij compressie van de film — d. w. z. dus bij het samenpersen van de oliezuurmoleculen zoodanig dat de paraffineketens niet meer, zooals bij groot moleculair oppervlak, gemakkelijk toegankelijk zijn, maar min of meer loodrecht op het oppervlak komen te staan — de reactie langzamer gaat. Een eerste voorbeeld dus waar we duidelijk voor

¹⁷⁾ A. H. Hughes, E. K. Rideal, Proc. Roy. Soc. London A 140, 253 (1933).

¹⁸⁾ J. Marsden, E. K. Rideal, J. Chem. Soc. 1938, 1163.

¹¹⁾ N. K. Adam, Proc. Roy. Soc. A 101, 452 (1922).

¹²⁾ E. Havinga, Chem. Weekblad 34, 696 (1937).

¹³⁾ Harkins and Myers, Nature 139, 367 (1937).

¹⁴⁾ E. K. Rideal, Mitchell, Schulman, Nature 139, 625 (1937).

¹⁵⁾ I. Langmuir, V. Y. Schaefer, J. Am. Chem. Soc. 59, 2400 (1937).

¹⁶⁾ Verg. L. Seekles, Arch. Néerl. Physiol. 21, 526 (1936); 22, 93 (1937).

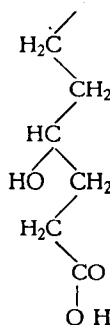
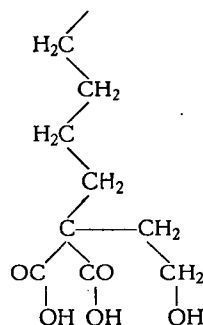
oogen gedemonstreerd zien de mogelijkheid om door oriëntering van de moleculen, welke in dit geval de dubbele binding moeilijker toegankelijk voor het oxydatiemiddel maakt, de reactiesnelheid te beïnvloeden. Bij een gecondenseerde film van brassidinezuur [$\text{trans-CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{C}_\text{H}=\text{C}_\text{H}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$], waar de ketens door de trans-configuratie nog netter en dichter gepakt bijeen kunnen staan en de dubbele binding 4CH_2 -groepen verder van de $-\text{COOH}$ -groep verwijderd is, treedt oxydatie slechts uiterst langzaam op, iets wat wij ons ook alweer op grond van het inzicht in den bouw van de film kunnen aanschouwelijk maken. Een belangrijke opmerking van de auteurs, dat de oriëntering in het grensvlak invloed schijnt uit te oefenen op het stereochemisch verloop van de oxydatie in zooverre, dat in de film deze via het „cis“-dioxyzuur en in oplossing via het „trans“-dioxyzuur gaat, lijkt, hoe interessant overigens ook, nog niet voldoende gefundeerd. Immers, zooals reeds werd opgemerkt, de physische metingen geven bij iets ingewikkelder processen voor gedetailleerde conclusies te weinig houvast. Zelf kreeg ik bij een met ander doel verricht onderzoek van de oxydatie van een film van het n-octadeceen(2)-zuur(1) door permanganaat op zwak alcalisch milieu, uit chemische analyse den indruk, dat wel is waar dioxyzuur of (en) oxy-ketozuur bij de oxydatie gevormd wordt, maar dat de reactie tamelijk gecompliceerd verloopt¹⁹⁾.

Gaarne zou ik over andere gevallen, welke, zij het nog zeer summier en haast uitsluitend met „physische“ methodes, onderzocht zijn — zooals enzymatische reacties in monomoleculaire lagen, photochemische omzettingen, waarbij de oligodynamische werking van zware metaalionen geconstateerd is, de autooxydatie van sterk onverzadigde verbindingen, enz. — een overzicht geven en de correlatie naar voren willen brengen, die er blijkt te bestaan tusschen biochemische activiteit van verbindingen en hun gedrag bij reactie met of in monomoleculaire lagen²⁰⁾. Sterk frappeert hier, dat men bij de discussie van de waargenomen verschijnselen reeds — zij het misschien vaak nog ietwat lichtzinnig — gebruik maakt van de afmeting en van de specificiteit van de configuraties van bepaalde deelen der moleculen; dezelfde begrippen dus die in de moderne organische- en bio-chemie zoo'n vruchtbaar gebruik vinden.

Met het oog op den beschikbaren tijd wil ik echter eindigen met in het kort de resultaten mede te deelen van een goed onderzochte reactie, nl. de lactoniseering van γ -oxyzuren, waarbij we dus weer het verloop door chemische analyse van de film hebben nagegaan²¹⁾. Over deze reactie in vitro zijn een aantal gegevens verzameld en de reactie is daarom een nogal geliefkoosd object voor onderzoek geweest, omdat men het verloop van de reacties gemakkelijk titrimetrisch kan volgen, doordat één van de reagerende stoffen een zuur is. Het bleek daarbij, dat de lactoniseering een evenwichtsreactie is met het evenwicht meestal geheel naar den lactonkant verschoven; dat de snelheid van de reactie katalytisch beïnvloed wordt door H-ionen en wel is de snelheid (:) H-ionenconcentratie en, ten derde dat de lactoniseering van γ -oxyzuren met goed

meetbare snelheid (d.i. tijd van halve omzetting = eenige uren) verloopt bij $p_\text{H} = 1$ of 2. Nu hebben we in de film de lactoniseering onderzocht van twee stoffen:

- als eenvoudigst mogelijke voorbeeld het γ -oxystearinezuur en
- een ingewikkelder geval, het ω -oxy-aethyl-stearylmalonzuur, gekozen met het oog op het feit, dat de lactonvorming met het ontstaan van een asymmetrisch C-atoom gepaard gaat.

a. γ -oxystearinezuurb. ω -oxyaethyl-stearylmalonzuur

Terwijl nu beide zuren zich in homogene oplossing met normale, ongeveer dezelfde, snelheid in hun lacton omzetten, bleek in monomoleculaire laag a) op 1 n HCl een tijd van halve omzetting van ± 1 uur te hebben, dat is dus iets langzamer dan we uit de ervaringen in homogeen milieu verwachten zouden, terwijl b) zich nog bij $p_\text{H} = 4$ en 5 snel omzette en dus in de film 1000 of meer malen zoo snel reageerde als in oplossing! Hiermee is dus aangetoond, dat een reactie in een grenslaag veel sneller kan verlopen dan in oplossing. We kunnen ons nu in dit geval bovendien met een verklaring gelukkig maken: Ten eerste is de H-ionenconcentratie, zooals begrijpelijk, in de buurt van een wand met zuurgroepen hooger dan midden in de vloeistof. Deze factor, die algemeen bij grenslaagreacties een groote rol speelt, veroorzaakt hier dus, dat de reactie sneller gaat dan in homogene oplossing. Dit effect wordt bij het γ -oxystearinezuur echter teniet gedaan, doordat blijkens onderzoek met L.-A.-spreadingstoestel en met electronenstralen de ketens in gestrekte toestand dicht op elkaar gepakt staan en de $-\text{OH}$ en $-\text{COOH}$ -groep dus haast niet in elkaars nabijheid kunnen komen om den lactonring te sluiten. Bij het andere zuur is de z.g. sterische factor echter juist zeer gunstig, omdat de groepen, die met elkaar moeten reageeren, dicht bij elkaar in het water samengepropt zitten.

Men zou nu erg optimistisch kunnen worden en zeggen: zie, hier is nu een voorbeeld, waar we zoo lang naar gezocht hebben, dat duidelijk maakt, waarom in de natuur vele processen zoo gemakkelijk en snel verlopen. Dat zijn allemaal ook grensvlakverschijnsels en we vinden hier nu, dat zoo'n reactie veel sneller kan verlopen dan in vitro. Dit is waarschijnlijk veel te simplistisch. Over het werkelijke mechanisme van de meeste natuurlijke processen weten we nog te weinig en men kan dit met zoo'n eenvoudig model niet verklaard achten. Maar het is wel waarschijnlijk, dat de factoren, die hier invloed op de reactiesnelheid uitoefenen, nl. de andere p_H en een gunstige oriëntering, ook in de natuur een rol spelen

¹⁹⁾ E. Havinga, Diss. Utrecht (1939).

²⁰⁾ Een samenvatting en literatuur vindt men bijv. bij E. K. Rideal, J. H. Schulman, Nature 144, 100 (1939).

²¹⁾ F. Kögl, E. Havinga, Rec. trav. chim. 59, 601 (1940).

en ik hoop met dit voorbeeld duidelijk gemaakt te hebben, dat we door reacties te bestudeeren in zulke goed gedefiniëerde grenslagen de mogelijkheden voor de organische chemie uitbreiden en bovendien een stapje verder kunnen komen bij het begrijpen van de processen in de levende natuur.

Discussie.

Dr. E. H. Buchner vraagt: Uit welke stof bestond de film waarbij het opnemen van Ca-ionen in de film werd onderzocht? Antwoord: De film bestond uit stearinezuur. Men mag hier slechts tot op zekere hoogte van een onoplosbaar Ca zout spreken.

De 2de vraag luidde: In welke beteekenis wordt er bij de lactoniseering van oxy-aethyl-stearylmalonzuur van de botsingskans gesproken? Antwoord: Bedoeld wordt „gunstige” botsingskans tusschen de OH en de COOH groep van één en hetzelfde molecule.

Prof. Wibaut vraagt de oxydatie van stoffen met dubbele binding nader toe te lichten. Antwoord: De oxydatie gaat langzamer naarmate de film meer in den gecondenseerden toestand komt en de dubbele binding dus beter in de paraffineketens verscholen zit.

577.16D.08 : 545.823

CHROMATOGRAFIE ALS HULPMIDDEL BIJ HET VITAMINE-D ONDERZOEK *)

door

J. VAN DER VLIET.

In 1925 vonden o.a. Hess en Steenbock¹⁾, dat cholesterol van velerlei herkomst en ook vele plantaardige steroïden door ultravioletbestraling antirachitische werkzaamheid verkrijgen. Deze antirachitische activeerbaarheid gaat gepaard met het optreden van zwakke absorptiebanden in het ultraviolet spectrum der onbestraalde steroïden, terwijl door kristalliseeren verkregen preparaten met een hooger absorptiecoëfficiënt na bestraling een evenredig grootere werkzaamheid vertoonen (Heilbron²⁾). Na zuivering van het cholesterol over het dibromide of na behandeling met KMnO_4 zijn zoowel absorptiebanden als activeerbaarheid verdwenen.

Uit deze en andere gegevens moest geconcludeerd worden, dat niet cholesterol zelf de antirachitische activeerbare stof, het z.g. provitamine-D, was, maar dat dit laatste als belangrijke verontreiniging in het cholesterol aanwezig was.

Bij vergelijking van de genoemde U.V.-absorptie met die van de toen bekende steroïden, vonden Windaus en Hess³⁾ goede overeenstemming bij het ergosterol. Na gebleken zeer goede antirachitische activeerbaarheid hiervan scheen het waarschijnlijk, dat het in de onzuivere steroïden aanwezige provitamine-D ergosterol was.

*) Lezing gehouden op het symposium voor organische chemie, gehouden te Amsterdam op 3 en 4 October. Figuren verstrekt door den schrijver.

¹⁾ A. F. Hess, M. Weinstock en F. D. Helman, *J. Biol. Chem.* **63**, 305 (1925); H. Steenbock en A. Black, *J. Biol. Chem.* **64**, 263 (1925).

²⁾ I. M. Heilbron, E. D. Kamm en R. A. Morton, *Chem. Ind. London* **45**, 932 (1926); *Biochem. J.* **21**, 78 (1927).

De aandacht werd nu voorloopig van het provitamine afgeleid door het onderzoek naar de bestralingsproducten van ergosterol, in 1931 gevolgd door de isoleering van het fysiologisch belangrijkste dier product, het vitamine-D₂ of calciferol (Askew e.m., Linsert⁴⁾).

In 1934 vond nu echter Waddell⁵⁾ door vergelijkende dierproeven met ratten en kuikens dat, bij gelijke activiteit voor ratten, het bestralingsproduct van ruw cholesterol voor kuikens veel werkzamer was dan bestraald ergosterol. Een dergelijk verschil in ratten- en kuikenactiviteit was reeds eerder gevonden bij vergelijking van levertraan en calciferol. Het bestralingsproduct van het in cholesterol aanwezige provitamine-D vertoonde dus in fysiologisch opzicht overeenkomst met het, in levertraan voorkomende, natuurlijke vitamine-D.

Het vitamine-D onderzoek bewoog zich nu in drie richtingen, nl.:

- 1°. synthese van op ergosterol gelijkende steroïden en bestraling hiervan; in het laboratorium van Windaus⁶⁾ werden door synthese o.a. verkregen 22-dihydroergosterol, 7-dehydrocholesterol, 7-dehydrositosterol en 7-dehydrostigmasterol, waarvan de eerste drie door bestraling antirachitisch activeerbaar bleken. De uit het bestralingsproduct van 7-dehydrocholesterol en 22-dihydroergosterol verkregen kristallijne vitamines werden D₃ resp. D₄ genoemd;
- 2°. isoleering van het vitamine-zelf uit levertraan; in 1936 slaagde Brockmann⁷⁾ hierin, hij verkreeg uit tonijntraan vitamine-D₃, gemengd met een klein percentage vitamine-D₂;
- 3°. isoleering van het provitamine-D uit ruwe steroïden. Op het onderzoek van Boer, van Niekerk, Reerink en van Wijk in de jaren 1935—1937, dit laatste punt betreffende, zal in het vervolg hiervan nader ingegaan worden.

Zoals reeds vermeld is, vertoonen de ultraviolet-absorptiebanden van ruwe steroïden overeenstemming met die van ergosterol, hetwelk een karakteristieke absorptie heeft met hoge toppen bij 269 en 281 m μ , waarbij die van bijv. cholesterol verwaarloosbaar klein is.

Uit een groote verscheidenheid van dierlijk materiaal werd op de gebruikelijke manier (extractie van het vet, verzeeping hiervan en afscheiding van het onverzeepbare deel) het ruwe sterol geïsoleerd en hiervan door meting van de ultravioletabsorptie het

³⁾ A. Windaus en A. F. Hess, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math. physik. Klass.* **1926**, II, 175.

⁴⁾ F. A. Askew, H. M. Bruce, R. K. Callow, J. St. Philpot en T. A. Webster, *Nature* **128**, 758 (1931); *Proc. Roy. Soc. London (B)* **109**, 488 (1932); O. Linsert, *Ann.* **489**, 269 (1931); A. Windaus, O. Linsert, A. Lüttringhaus en G. Weidlich, *Ann.* **492**, 226 (1932).

⁵⁾ J. Waddell, *J. Biol. Chem.* **105**, 711 (1934).

⁶⁾ A. Windaus en R. Langer, *Ann.* **508**, 105 (1933); A. Windaus, H. Lettré en F. Schenck, *Ann.* **520**, 98 (1935); W. Wunderlich, *Z. physiol. Chem.* **241**, 116 (1936); O. Linsert, *Z. physiol. Chem.* **241**, 125 (1936); F. Schenck, *Naturwissenschaften* **25**, 159 (1937); A. Windaus en G. Trautmann, *Z. physiol. Chem.* **247**, 185 (1937).

⁷⁾ H. Brockmann, *Z. physiol. Chem.* **241**, 104 (1936); H. Brockmann en A. Busse, *Z. physiol. Chem.* **256**, 252 (1938).

gehalte bepaald aan een stof, die in optisch zuiveren vorm eenzelfde absorptie zou vertoonen als ergosterol en die in het vervolg eenvoudigheidshalve met den naam chromosterol aangeduid zal worden.

Tabel I.

Sterol van:	% chromosterol
galsteen (mensch)	0.03
lever (varken)	0.1
gal (os)	0.05
ei (kip)	0.09
kuit (snotolf)	0.03
hersens (snotolf)	0.05
levertraan (tonijn)	0.1
wolvet (schaap)	0.1
Hollandsch kippenei	0.09
Chineesch kippenei	0.2
Hollandsch eendenei	1.3
Chineesch eendenei	4—8
aalscholver-ei	0.1
kokmeeuw-ei	0.1
zilvermeeuw-ei	0.1
<i>Porifera, Sponzen</i>	
Noordzeespons, halychondria panicea	0.6
<i>Echinodermata, Stekelhuidigen</i>	
Groote zeester, asterias rubens	0.7
Kleine zeester, astropecten irregularis	0.45
<i>Annelida, Geleede dieren</i>	
1. <i>Chaetopoda, Borstelwormen</i>	
Zeepier, arenicola piscatorum	1.2
Regenworm, lumbricus terrestris	11—16
„ „ tubifex	17—25
2. <i>Hirudines, Bloedzuigers</i>	
Bloedzuiger, hirudo medicinalis	4.2
<i>Mollusca, Weekdieren</i>	
1. <i>Gastropoda, Slakken</i>	
Aardslak, limax agrestis	3.2
Wulk, buccinum undatum	10
Alikruik, littorina littorea	5—26
2. <i>Lamellibranchiata, Mossels</i>	
Mossel, mytilus edulis	4—16
Oester, ostrea edulis	3
Zwanenmossel, anodonta cygnea	8
Zandschelp, cardium edule	2—8
3. <i>Cephalopoda, Inktvissen</i>	
Gewone inktvisch, loligo vulgaris	0.7
<i>Arthropoda, Geleedpootige dieren</i>	
1. <i>Crustacea, Schaaldieren</i>	
Kreeft, homarus vulgaris	0.25
Krab, cancer pagurus	2.7
Chineesche wolhandkrab, eriocheir sinensis	0.3
Garnaal, crangon vulgaris	0.3
2. <i>Insecta, Insecten</i>	
a. <i>Homoptera</i>	
Meelmijt, aleurobius farinae	2.5
b. <i>Coleoptera</i>	
Meelworm, tenebrio molitor	10—11
Waterkever, ditiscus marginalis	4
Meikever, melolontha vulgaris	0.5
Spaansche vlieg, lytta vesicatoria	2.2
c. <i>Orthoptera</i>	
Sprinkhaan, carausius morosus	2.5
Kakkerlak, blatta orientalis	2.3
d. <i>Lepidoptera</i>	
Zijdeworm-eieren, bombyx mori	1.2
e. <i>Hymenoptera</i>	
Bij, apis mellifica	0.45
f. <i>Diptera</i>	
Mug, gyronomus	6.1
Vliegenmaden, musca domestica	0.7

3. *Arachnoiden, Spinnen* Spinnen, niet gedetermineerd

3.3

Tabel I bevat een keuze uit het onderzochte materiaal. Hieruit blijkt dat het sterol uit eenige ongewervelde dieren een, in vergelijking met de andere ruwe steroelen, zeer hoog percentage chromosterol bevat.

Vergelijkende ratten- en kuikenproeven na bestraling toonden aan, dat van de onderzochte bestralingsproducten het meerendeel een hooge kuikenactiviteit bezat. (Zie tabel II).

Tabel II.

Bestralingsproduct uit het sterol van:	% kuikenwerkzaamheid, vergeleken met levertraan
alikuik (littorina littorea)	ca. 100
bloedzuiger (hirudo medicinalis)	ca. 65
krab (cancer pagurus)	ca. 10
meelworm (tenebrio molitor)	ca. 100
mossel (mytilus edulis)	100
regenworm (lumbricus terrestris)	ca. 100
spons (halychondria panicea)	ca. 100
tubifex	ca. 100
zeester (asterias rubens)	ca. 100
ergosterol, ter vergelijking	2—3

Door kristalliseeren van het sterol of derivaten daarvan werd in eenige gevallen wel eenige verhooging van het chromosterolpercentage verkregen. Misschien zou het bij zeer hoogprocentig uitgangsmateriaal ook wel mogelijk zijn om tenslotte een zuiver chromosterol te isoleeren, er blijft dan echter altijd de onzekerheid over het in de moederloogen achterblijvende materiaal. Gefractioneerde destillatie in een hoog vacuüm of additie van maleinezuur-anhydride leverde geen goed resultaat.

In verband met het vermoede onverzadigde karakter van de te isoleeren stof (of stoffen) scheen toepassing van de chromafografische scheidingsmethode goede kans op succes te hebben. In alle chromatografische proeven was het adsorptiemiddel aluminiumoxyde (M e r c k, gestandaardiseerd, volgens B r o c k m a n n), oplosmiddel en ontwikkelvloeistof een mengsel van gelijke deelen droge benzeen en droge petroleumaeather (fractie kokend van 40—60°). Daar de te scheiden stoffen ongekleurd zijn, treedt hier geen zichtbaar chromatogram op; door meting van de ultravioletabsorptie der verschillende fracties kan echter hiervan het chromosterolgehalte bepaald worden. Hierbij dient opgemerkt te worden, dat dit niet identiek behoeft te zijn met het gehalte aan provitamine-D, dat is aan door bestraling antirachitisch activeerbare stof. De bepaling van het chromosterolgehalte dient alleen als richtlijn voor de isolering van een optisch zuiver materiaal. Immers, er moet rekening gehouden worden zoowel met de mogelijkheid, dat er stoffen bestaan met eenzelfde absorptie als ergosterol, die niet antirachitisch activeerbaar, dus geen provitaminen-D zijn, als met de mogelijkheid, dat er provitaminen-D kunnen bestaan met een andere U.V.-absorptie, hoewel van dit laatste geen voorbeelden bekend zijn.

Een doelmatige scheiding in fracties is niet mogelijk door de Al-oxyde-zuil in stukken te verdeelen en deze afzonderlijk te elueeren; het criterium voor de schei-

ding kan dan pas toegepast worden wanneer deze reeds een feit is. Daarom moeten de omstandigheden zoo gekozen worden, dat het mengsel van stoffen slechts betrekkelijk los aan het adsorptiemiddel gebonden is, waardoor bij doorspoelen met „ontwikkelvloeistof” tenslotte alle stof in een volgorde bepaald door de selectieve adsorptie, door de zuil gefiltreerd wordt; de scheiding wordt dan uitgevoerd door het filtraat in afzonderlijke fracties op te vangen. Deze methode is tegenwoordig algemeen bekend als die van het „vloeibaar chromatogram”.

Om een juiste scheiding der filtraten te vergemakkelijken werd onder aan de zuil een achter elkaar geschakelde serie kwartscuvetten van verschillende dikte aangebracht, waardoorheen het filtraat stroomde. De cuvetten waren met de geheele apparatuur verschuifbaar in een richting, loodrecht op de optische as van de ultravioletabsorptie-meetinrichting, zoodat op ieder oogenblik in de daarvoor geschikte cuvet het chromosterolgehalte van het filtraat bepaald kon worden.

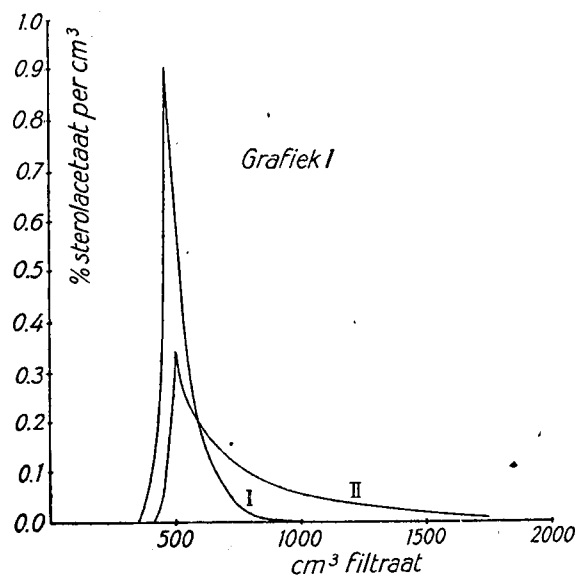
Uit oriënterende chromatografische proeven bleek dat gebruik van het sterol-acetaat (of de ester van andere lagere vetzuren, bijv. isoboterzuur) de volgende voordeelen had boven dat van het sterol zelf:

- 1°. Door de blokkeering van de OH-groep worden de verschillen in adsorptie-affiniteit grootter, immers de fijnere verschillen in structuur der moleculen komen meer naar voren nu de sterk adsorbeerende gemeenschappelijke hydroxyl-groep niet meer aanwezig is.
- 2°. De stoffen worden, omdat de hydroxyl-groep geblokkeerd is, veel minder sterk geadsorbeerd en het is mogelijk om met de gebruikte ontwikkelvloeistof alle stof in betrekkelijk korten tijd door de Al-oxyde-zuil heen te spoelen. Het Al-oxyde is nu direct bruikbaar voor een volgende scheiding en blijft dit meermalen, althans wanneer de stof niet te sterk verontreinigd is. Het chromosterol zelf is alleen van de zuil los te maken door behandeling met bijv. alcohol-houdende vloeistoffen, deze maken het Al-oxyde onbruikbaar.
- 3°. Het chromosterol blijkt als ester minder gevoelig voor oxydatie door luchtzuurstof.

Het verloop der chromatografische scheiding tusschen chromosterol-acetaat en het overige deel van het mengsel (te noemen rest-sterolacetaat) bij verschillende uitgangconcentratie aan chromosterolacetaat, is duidelijk te zien aan de figuren 1 en 2, waarbij als abscis gekozen is de hoeveelheid uitgestroomde vloeistof en als ordinaat het percentage sterolacetaat van de in totaal doorgestroomde hoeveelheid van deze stof, dat per cm^3 filtraat aanwezig is. Op het snijpunt der curven is de chromosterolacetaatconcentratie dezelfde als die van het uitgangsmateriaal, links hiervan is deze lager en rechts hooger. Bij gebruik van een hoogerprocentig uitgangsmateriaal schuiven de curven uit elkaar, terwijl de top van curve II hooger wordt t.o.v. die van I. Uit de figuren blijkt dat het bij een laagprocentig uitgangsmateriaal mogelijk is om in één keer tot 100%ig chromosterol te komen; de hoeveelheid hiervan is dan echter zeer gering en deze methode kan, zooals hieronder nader uiteengezet zal worden, bovendien aanleiding geven tot verkeerde conclusies.

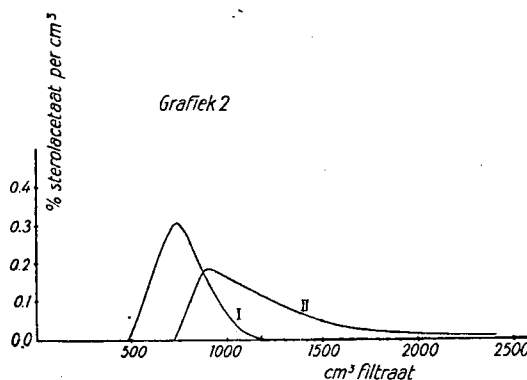
Om het beschikbare materiaal zooveel mogelijk nuttig te besteden, werd het filtraat gesplitst in een chromosterolacetaatvrij deel (tot begin van curve II), een chromosterolacetaatarm deel (tot de top van curve II) en een chromosterolacetaatrijk deel (van top van curve II af).

Nadat van chromosterolacetaat-arm en -rijk deel door verscheidene „zuilen” een voldoende hoeveel-



Chromatografische analyse van 8,05 g sterolacetaat uit alikruik, bevattend 6,6% chromosterolacetaat (400 g Al-oxyde).

Curve I = rest-sterol-acetaat.
Curve II = chromosterolacetaat.



Chromatografische analyse van 1,916 g reeds door chromatografeeren geconcentreerd sterol-acetaat uit alikruik, bevattend 51% chromosterolacetaat (400 g Al-oxyde).

Curve I = rest-sterol-acetaat.
Curve II = chromosterolacetaat.

heid verzameld was, werden fracties met een overeenkomend percentage bijengevoegd en opnieuw aan een chromatografische scheiding onderworpen enzovoorts. Tenslotte werd een aanmerkelijk deel, tot 50%, van het aanwezige chromosterolacetaat verkregen als 90—100%ig materiaal. Door kristalliseren werd het verkregen preparaat verder gezuiverd tot de U.V.-absorptie niet meer veranderde.

Deze absorptie bleek nu in de onderzochte gevallen vrijwel identiek te zijn met die van zuiver ergosterolacetaat.

Resultaat is dus een optisch-zuiver preparaat; hoe is het nu echter met de chemische zuiverheid hiervan?

Beschouwen we nu eenige verkregen resultaten:

1°. Van een sterol-preparaat, verkregen uit Chineesch eendeneigeel, met 4,5 % chromosterol, bleek het door chromatografische scheiding verkregen 100%ige preparaat chemisch zuiver te zijn. Het was, zooals op grond van de hoge kuikenactiviteit van het bestraalde ruwe sterol verwacht werd, geen ergosterol. Op grond van de analogie van absorptiespectrum, verandering hiervan bij bestraling en antirachitische activeerbaarheid in vergelijking met ergosterol en 22-dihydroergosterol, namen Boer, van Niekerk, Reerink en v. Wijk⁸⁾ aan, dat het geïsoleerde chromosterol hetzelfde geconjugeerde systeem van dubbele bindingen zou hebben als de andere genoemde sterolen. Daar het voorkwam naast cholesterol werd vermoed dat de zijketen gelijk zou zijn aan die van cholesterol, hetwelk overeenkwam met de gegevens betreffende hydreeing en ozonisering, terwijl tevens de analyse van het 3,5-dinitrobenzooat in overeenstemming was met de samenstelling $C_{27}H_{44}O$ voor het vrije sterol.

Tijdens pogingen om door synthese deze veronderstelling te toetsen, verscheen een publicatie van Windaus, Lettré en Schenck⁶⁾ over de synthese van 7-dehydrocholesterol, waarvan het smeltpunt echter lager was dan dat van het geïsoleerde chromosterol. Bij naderen van de synthese bleek het verschil in smeltpunt zijn oorzaak te hebben in onvoldoende zuivering van het synthetische preparaat en kon het chromosterol met 7-dehydrocholesterol geïdentificeerd worden. De kuikenactiviteiten van bestraald natuurlijk en synthetisch materiaal dekten elkaar volkomen.

2°. Uit een cholesterol-preparaat uit den handel, van onbekende herkomst, dat 1% chromosterol bevatte, werd door kristalliseeren een fractie verkregen met 6% chromosterol. Dit laatste preparaat bleek na bestraling een kuikenactiviteit te hebben, die zou overeenkomen met een mengsel van ca. 90% ergosterol en ca. 10% 7-dehydrocholesterol. O.a. naar aanleiding van hieronder te bespreken proeven, mag aangenomen worden dat in het 1%ige materiaal het gehalte aan 7-dehydrocholesterol nog iets hoger was. Na chromatografie van het geacetylerde 6%ige preparaat werd zuiver ergosterol-acetaat geïsoleerd. Op grond van het betrekkelijk hoge gehalte aan chromosterol en de lage kuikenactiviteit na bestraling in vergelijking met het meerendeel der cholesterolpreparaten, mag aangenomen worden, dat het aanwezige ergosterol door den fabrikant toegevoegd was.

3°. Bij de andere, door Boer, van Niekerk, Reerink en van Wijk onderzochte ruwe sterolen⁹⁾, nl. die uit den regenworm (*lumbricus terrestris*), de tubifex, de alikruik (*littorina littorea*) en de mossel (*mytilus edulis*) werd door de chromatografische scheiding geen enkelvoudige stof verkregen. Het geïsoleerde chromosterol bestond blijkbaar uit één mengsel van stoffen

met een zelfde chromophoor systeem. De verandering bij kristalliseeren kwam, behalve in een stijgend smeltpunt, zeer duidelijk tot uiting in een daling der kuikenactiviteit.

Uitvoerig werd het chromosterol uit *mytilus edulis* onderzocht. Bij kristalliseeren treden de volgende verschijnselen op (zie tabel III).

Het smeltpunt, zowel van het vrije sterol als van het acetaat stijgt, de draaiing van beiden blijft praktisch gelijk, het moleculair gewicht (bepaald door kwantitatieve verzeeping van het acetaat) stijgt iets, het aantal dubbele bindingen, gevonden door hydreeing, stijgt; de na bestraling optredende rattenactiviteit neemt iets af en de kuikenactiviteit daalt zeer sterk.

De in de moederloogen achterblijvende stof heeft een lager hydreegetal en na bestraling een hogere kuikenactiviteit dan het niet gekristalliseerde chromosterol. Van de na $41 \times$ kristalliseeren (als vrij sterol, acetaat en isobutyraat) verkregen stof komen, zooals blijkt uit tabel III, de fysische constanten, zowel als de physiologische werkzaamheid na bestraling, niet overeen met die van één der tot nu toe bekende provitaminen-D (ergosterol, 7-dehydrocholesterol, 22-dihydroergosterol en 7-dehydrositosterol).

Het door kwantitatieve verzeeping van het acetaat bepaalde moleculairgewicht wijst op een sterol met 29 C-atomen. Van de twee bekende, eenzelfde U.V.-absorptie vertoonende sterolen met 29 C-atomen, 7-dehydrositosterol en 7-dehydrostigmasterol heeft de eerste één hydreeerbare dubbele binding minder; de tweede is niet antirachitisch activeerbaar.

Hoewel het vrij constant gevonden moleculairgewicht iets lager is dan berekend voor $C_{29}H_{46}O$, zoodat de stof misschien nog niet geheel zuiver is, mag toch vrij zeker aangenomen worden, dat we hier te doen hebben met een tot nu toe onbekend provitamine-D.

De bij het mosselchromosterol, dat is dus het alleen optisch zuivere materiaal, gevonden verschijnselen zouden bijv. te verklaren zijn door aan te nemen, dat we hier te maken hebben met een mengsel van twee provitaminen-D, waarvan de eene na bestraling een hoge kuikenactiviteit heeft (te noemen stof K) en de andere vrijwel onwerkzaam is voor kuikens (te noemen stof R). Stof R zou ten minste 2 hydreeerbare dubbele bindingen moeten hebben, stof K één. Het moleculairgewicht van stof R zou hoger en de rattenactiviteit na bestraling lager zijn dan die van stof K. Bij kristalliseeren zou het mengsel rijker aan R worden.

Uit de tabel blijkt verder nog het belangrijke feit, dat de na bestraling optredende kuikenactiviteit van het slechts $2 \times$ gekristalliseerde chromosterol al zeer veel lager is dan die van het ruwe sterol vóór het chromatografeeren. Hieruit volgt dat bij de chromatografische analyse al een zekere fractionneering der stoffen K en R plaats heeft, waarbij het chromosterol rijker aan stof R wordt en deze laatste dus sterker geadsorbeerd zou worden. Dit werd ook bewezen door de volgende proef:

Een 7.5 % chromosterolacetaat bevattend geacetylerd ruw sterolpreparaat uit *mytilus edulis* werd op de gebruikelijke manier aan een chromatografische scheiding onderworpen, waarbij, zoodra er chromosterolacetaat in het filtraat verscheen, een deel hiervan

⁸⁾ A. G. Boer, E. H. Reerink, A. van Wijk en J. van Niekerk, Proc. Akad. Wetenschappen Amsterdam 39, 622 (1936); Ned. Octr. 45849.

⁹⁾ Ned. Octr. 45182; 45186.

Tabel III.

Preparaat	Brutoformule	Smeltpunt	$[\alpha]_D$ (benzol)	Smeltpunt acetaat	$[\alpha]_D$ acetaat (benzol)	Aantal dubbele bindingen gevonden door hydrering	Moleculairgewicht, bepaald door verzeeping van het acetaat	Rattenactiviteit, betrokken op calci-ferol = 1.00	Kuikenactiviteit, bij gelijk aantal ratten-eenheden, betrokken op levertraan = 100
Ruw mosselsterol (uitgangspproduct My)	—	—	—	—	—	—	—	0.70	100
MyK ² V	—	—	—	152—159	—	1.78	401.3	0.70	50
MyK ¹⁴ V	—	153—154	—119.7	171—171.5	—79.9	1.90	404.8	0.47	5
MyK ¹⁴ Vib ⁶ Vac ⁴ Vib ⁵ Vac ⁵ V3	—	155—155.5	—119.2	174—175	—79.8	—	406.4	0.50	5
MyMV	—	—	—	139—142.5	—	1.57	—	0.83	70
7-dehydrocholesterol ergosterol	C ₂₇ H ₄₄ O	149—150	—124	129—130	—82	1.05	384.4**	1.00	130
22-dihydroergosterol	C ₂₈ H ₄₄ O	163	—125*	175—176	—94	1.98	398.7	1.00	2—3
7-dehydrostosterol	C ₂₈ H ₄₆ O	157.5—158	—	159—160	—	1.04	398.4**	0.45	10
7-dehydrostigmasterol	C ₂₉ H ₄₈ O	144—145*	—	151—152*	—	1.0**	412.4**	1/40*	?
7-dehydrostigmasterol	C ₂₉ H ₄₆ O	154*	—113*	172*	—	2.0**	410.4**	geen*	?

De physiologische werkzaamheid geldt voor het preparaat na U.V.-bestraling; de hoeveelheid D-vitamine is bepaald uit het verschil in U.V.-absorptie vóór en na bestraling (zie A. G. Boer, E. H. Reerink, A. van Wijk en J. van Niekerk, Proc. Akad. Wetenschappen Amsterdam 39, 622, (1936).

De met een * gemerkte gegevens zijn aan de desbetreffende literatuur ontleend⁹⁾; de met ** gemerkte mol. gewichten zijn berekend uit de bruto samenstelling; de met ** gemerkte hydreeringsgetallen zijn aangenomen naar analogie van de bij ergosterol en 7-dehydrocholesterol gevonden waarden.

My = door chromatografie uit ruw sterol van mytilus edulis verkregen preparaat;
 MyK²V = preparaat My 2 × gekristalliseerd, dan verzeept
 MyK¹⁴V = preparaat My 14 × gekristalliseerd, dan verzeept;
 MyK¹⁴Vib⁶Vac⁴Vib⁵Vac⁵V 3 = preparaat MyK¹⁴V omgezet¹⁰⁾ in het isobutyraat, dit 6 × gekristalliseerd; verzeept, omgezet in het acetaat, dit 4 × gekristalliseerd; verzeept, omgezet in het isobutyraat, dit 5 × gekristalliseerd; verzeept, omgezet in het acetaat, dit 5 × gekristalliseerd; verzeept en tenslotte nog 3 × gekristalliseerd.

MyMV = preparaat uit bij kristalliseren van My verkregen moederloogen.

afzonderlijk werd opgevangen. Dit leverde na verwijdering van het oplosmiddel fractie I.

De vaste stof uit de rest van het filtraat, bevattende al het overige chromosterolacetaat, werd aan een nieuwe chromatografische scheiding onderworpen, waarbij nu het laatste deel van het filtraat afzonderlijk werd opgevangen; na droogdampen leverde dit fractie II.

Van de fracties I en II, resp. bevattende 1.3 en 80 % chromosterolacetaat, werd na verzeeping en bestraling de ratten- en kuikenactiviteit vergeleken. Hierbij bleek dat, terwijl voor fractie I de kuikenactiviteit ongeveer gelijk was aan die van het bestraalde uitgangspproduct, deze bij de bestraalde fractie II tot op 1/7 deel gereduceerd was.

Zowel de chromatografische analyse als het kristalliseren kunnen dus tot verkeerde conclusies leiden wanneer alleen de rattenactiviteit en niet ook de kuikenactiviteit der bestraalde preparaten in den loop der zuivering bepaald wordt.

Nemen we bijv. eens aan, dat in een bepaald geval het aanwezige chromosterol voor 70 % uit ergosterol en voor 30 % uit 7-dehydrocholesterol bestaat. In verband met het bovengenoemde en op grond van ervaring bij andere stoffen moeten we aannemen, dat bij chromatografie van het ruwe sterol-acetaat het 7-dehydrocholesterol-acetaat voor het grootste deel in de chromosterol-arme fracties terecht komt, immers, het ergosterol-acetaat met zijn extra dubbele binding zal iets sterker geadsorbeerd worden dan het 7-dehydrocholesterolacetaat. Bij verdere zuivering van de chromosterolrijke fracties, gevolgd door kristalliseren, zullen we ergosterol isoleren en, wanneer geen kuikenactiviteit bepaald was, dit ten onrechte als het eenige provitamine-D van het ruwe sterol moeten beschouwen.

Windaus e.m. hebben door chromatografische analyse uit de ruwe sterolen van varkenshuid en wulk 7-dehydrocholesterol, en uit die van Chineesch eigeel, een slak („rote Wegschnecke“) en den regenworm ergosterol geïsoleerd¹⁰⁾. Dit laatste zou dus in tegenspraak zijn met de bij bestraling van dierlijke sterolen optredende kuikenactiviteit. Daar echter, blijkens het ontbreken van gegevens hierover, vermoed mag worden dat geen proeven met kuikens gedaan zijn, en op grond van het hiervoor uiteengezette, is het zeer wel mogelijk dat naast het geïsoleerde ergosterol bijv. een zekere hoeveelheid 7-dehydrocholesterol in het ruwe sterol aanwezig was.

Tenslotte kan nog iets meer medegedeeld worden over de provitaminen-D van mytilus edulis. Daar het onderzoek van het provitaminen-mengsel dus geen bevredigende resultaten gaf, werd in het vorig jaar het onderzoek aan een andere zijde begonnen, nl. door zuivering van het bij U.V.-bestraling uit het provitaminenmengsel ontstane mengsel van D-vitaminen. Daar dit onderzoek t.z.t. uitvoerig gepubliceerd zal worden, wil ik volstaan met eenige voorloopige mededeelingen. Het gelukte o.a. door toepassing van de chromatografie, om uit het ruwe bestralingsproduct twee verschillende antirachitisch werkzame stoffen te isoleren. De physiologische eigenschappen en de physische constanten van derivaten schijnen er op te wijzen, dat een der stoffen vitamine-D₃ is.

De tot nu toe verkregen gegevens over de andere stof komen niet overeen met die van een der bekende D-vitaminen, de mogelijkheid blijft open, dat het een zeer moeilijk splitsbaar mengsel is, bevattend een tot nu toe niet beschreven stof met vitamine-D structuur.

¹⁰⁾ A. Windaus, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math. physik. Klass. I. Nr. 18, 185 (1936).

Het 3,5-dinitrobenzoaat van deze laatste stof kristalliseert uit aethylacetaat, aceton en mengsels hiervan met methanol in grove, citroengele prismatische naalden. Het is goed oplosbaar in benzeen en chloroform, matig in aethylacetaat en aceton, onoplosbaar in methanol. Het smeltpunt is 136—137° (in vacuo), $[\alpha]_D^{25} = +106^\circ$ (chloroform); $+96^\circ$ (aceton).

Het vitamine zelf kristalliseert uit verdunde methanol in kleurloze naalden en dunne blaadjes. Het smeltpunt is 107—108° (in vacuo); $[\alpha]_D^{25} = +102^\circ$ (aceton). Een nog niet volkomen zuiver preparaat had een antirachitische werkzaamheid voor ratten van ca. 25.000 I.E. per mg, het werkte bij kuikens niet of in zeer geringe mate. De analyses van het 3,5-dinitrobenzoaat zijn in overeenstemming met de samenstelling $C_{29}H_{46}O$ voor het vitamine zelf.

Het onderzoek der stoffen wordt met een grootere hoeveelheid materiaal voortgezet.

Discussie.

Dr. J. H. Schuringa opende deze discussie met de vraag: Werden de door U gebruikte zuilen langs natten of langs drogen weg verkregen. Antwoord: De zuil kan gevormd worden door het Al-oxyde in porties droog in te stampen of door ingieten van een mengsel van Al-oxyde en de te gebruiken ontwikkelingsvloeistof. Op het resultaat heeft dit verschil weinig invloed.

Op de 2e vraag: Is de ontwikkelingsvloeistof dezelfde als het oplosmiddel, antwoordde de spreker bevestigend. Het is een mengsel van gelijke deelen benzeen en petroleumaether. Het is juist het voordeel van de sterolesters, dat daar geen bijv. alcohol-houdende vloeistoffen voor het elueeren gebruikt behoeven te worden.

Zowel Prof. Dr. J. P. Wibaut als Dr. Schuringa vroegen: Is het zeker, dat het onbekende vitamine een sterol is. Spreker antwoordde dat er nog geen reden is om aan te nemen dat dit niet het geval zou zijn.

541.183.2

ABSORPTIE VAN NEVELS EN GASSEN

door

J. P. W. A. VAN BRAAM HOUCKGEEST.

In de practijk ondervindt men vaak moeilijkheden, als men door middel van een vloeistof een bestanddeel van een gasstroom wil absorbeeren. Bij de bereiding van methylamine uit acetonitril en broomloog destilleert men het amine met stoom over en vangt het in 5 n zoutzuur op ¹⁾. Men zou verwachten, dat het amine gemakkelijk kwantitatief zou worden vastgehouden; dit is echter niet het geval. Er vormen zich dikke nevels, die gemakkelijk door zoutzuur heengaan.

Bij de bepaling van zwavel in aardolieproducten door verbranding geven ter Meulen en Heslinga ²⁾ aan, dat de vorming van SO_3 moet wor-

den vermeden, daar dit een nevel vormt, die door de absorptie-vloeistof (in dit geval H_2O_2 -oplossing) slechts gedeeltelijk wordt vastgehouden, terwijl het SO_2 kwantitatief wordt geabsorbeerd.

Om halogeen in organische verbindingen te bepalen, schrijven dezelfde auteurs (loc. cit., pag. 55) voor te hydreeeren met een mengsel van waterstof en ammoniak, omdat de hydreeering met waterstof alleen onvolledig zou zijn. Echter is later door Slooff ³⁾ aangetoond, dat de te lage uitkomsten niet te wijten waren aan een onvolledige hydreeering, maar aan een onvolledige absorptie van de gevormde halogeenwaterstof door verdunde KOH-oplossing. Een vochtig blauw lakmoespapiertje werd nl. door den gasstroom, die de KOH-oplossing gepasseerd had, rood gekleurd. Indien in de buis een schuitje met watervrij Na_2CO_3 werd gebracht en op 400—450° C werd verhit, werd alles vastgehouden.

Onze ervaring is hiermede in overeenstemming.

Op het eerste gezicht schijnen deze gevallen (die met andere vermeerderd kunnen worden) weinig gemeen te hebben. Bij nadere beschouwing valt het op, dat het steeds zoo is, dat de absorptie van een gas geen moeilijkheden oplevert, die van een nevel of rook wel. Methylamine vormt evenals ammoniak een rook met zoutzuur, halogeenwaterstof vormt in vochtige lucht een nevel van kleine zuurdruppeltjes, SO_3 vormt een rook van kleine kristallen. Over het algemeen schijnen deze moeilijkheden ook wel bekend te zijn, maar ter Meulen werd bij de halogeenbepaling toch op een dwaalspoor geleid en de oplossing, die hij vond, is wel elegant en voldoet ook, maar is noodeloos ingewikkeld. Slooff, die wel aantoonde, dat onvoldoende absorptie de oorzaak was van de te lage uitkomsten, zegt alleen, dat het een bekend feit is, dat zoutzuur slecht door KOH-oplossing wordt tegengehouden (loc. cit., pag. 10), maar hij laat zich niet uit over de oorzaak.

Toch is wel een verklaring geopperd. Freundlich ⁴⁾ vermeldt, dat men het verschijnsel algemeen hieraan toeschrijft, dat een gasmolecule door de heftige beweging, waarin het verkeert, bij den doorgang door een vloeistof ruimschoots de gelegenheid krijgt tegen de grenslaag te botsen, waar het dan vastgehouden wordt, terwijl de Brown'sche beweging van een druppeltje in een nevel veel minder intens is, zoodat de druppel in groote trekken den algemeenen gasstroom volgt, zonder voortdurend zijdelings uit te schieten.

De proeven van Remy en medewerkers ⁵⁾ over de absorptie van NH_4Cl en SO_3 wijzen hierop, evenals die van Engelhard ⁶⁾, die heeft onderzocht, waarom het noodig is in een gasmasker behalve de laag actieve kool nog een nevelfilter aan te brengen.

De opvatting van Kohlschütter ⁷⁾, dat het verschijnsel ervan afhangt, of de deeltjes al of niet

³⁾ A. Slooff, Het bepalen van chloor, broom en jodium in organische verbindingen door hydreeering, Diss. Delft 1939.

⁴⁾ H. Freundlich, Kapillarchemie, 4e Aufl., Bd. II, pag. 806 e.v.

⁵⁾ H. Remy, Z. Elektrochem. 26, 467 (1922); H. Remy en K. Ruhland, Z. anorg. allgem. Chem. 139, 51 (1924); H. Remy en H. Finckel, ibid. 159, 241 (1927).

⁶⁾ H. Engelhard, Z. Elektrochem. 31, 590 (1925).

⁷⁾ V. Kohlschütter, Nebel, Rauch und Staub, pag. 16.

¹⁾ Gattermann-Wieland, Die Praxis des organischen Chemikers, 23e Aufl., pag. 146.

²⁾ H. ter Meulen en J. Heslinga, Nieuwe methoden voor elementairanalyse, 2e uitg., pag. 52.

bevochtigd worden, wordt algemeen verworpen en m.i. terecht. Een eenvoudige berekening leert nl., dat de neveldeeltjes inderdaad nauwelijks kans krijgen geabsorbeerd te worden. De meeste bereiken het grensvlak niet, zoodat ze zelfs niet bevochtigd kunnen worden.

De bedoelde berekening gaat uit van de formule voor het gemiddelde kwadraat van de verplaatsing in een richting x : $\overline{\Delta_x^2}$, van een deeltje, dat in Brown'sche beweging verkeert. De theorie hiervan is ontwikkeld door Einstein en von Smoluchowski⁸⁾.

In het algemeen geldt nl.:

$$\overline{\Delta_x^2} = 2Dt \dots \dots \dots (1)$$

waarin D de diffusiecoëfficiënt is en t de tijd.

Indien men met een gasmolecule te doen heeft, kan voor D worden geschreven (voor een één-dimensionale verplaatsing):

$$D = \frac{1}{2} \lambda s \dots \dots \dots (2)$$

waarin λ = gemiddelde vrije weglengte der moleculen, s = „ „ „ snelheid der moleculen.

In het driedimensionale geval geldt⁹⁾:

$$D = \frac{2}{3\pi} \lambda s \dots \dots \dots (2a)$$

Voor λ geldt:

$$\lambda = \frac{1}{\pi \sqrt{2} d^2 n} \dots \dots \dots (3)$$

waarin d de diameter der moleculen en n hun aantal per cm^3 is.

Voor een deeltje, dat groot is in vergelijking met de gasmoleculen, geldt volgens Einstein:

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi\eta r} \dots \dots \dots (4)$$

- waarin $\left\{ \begin{array}{l} R = \text{gasconstante.} \\ T = \text{absolute temperatuur,} \\ N = \text{getal van Avogadro,} \\ \eta = \text{viscositeit van het gas,} \\ r = \text{straal van het deeltje.} \end{array} \right.$

Deze formule geldt, zoolang r groot is vergeleken met de vrije weglengte λ . Indien dit niet zoo is, moet vermenigvuldigd worden met een factor, die de verhouding $\frac{\lambda}{r}$ bevat¹⁰⁾.

Men kan voor D dan iets schrijven van den volgende vorm (Cunningham):

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi\eta r} \left(1 + K \frac{\lambda}{r}\right) \dots \dots \dots (5)$$

waarin K een constante is met een waarde van ca. 0.85.

De formules (4) en (5) berusten op de wetten der hydrodynamica en de onderstellingen, die bij

⁸⁾ A. Einstein, Ann. Physik. 17, 549 (1905) 19, 371 (1906). M. von Smoluchowski, Ann. Physik. 21, 756 (1906).

⁹⁾ Men zie bijv. A. J. Rutgers, Physische Scheikunde, pag. 19-21.

¹⁰⁾ Vgl. Müller-Pouillet's Handbuch der Physik III, 2, K. F. Herzfeld, Kinetische Theorie der Wärme, pag. 86 e.v.

de afleiding gemaakt zijn, gaan niet meer op, als het beschouwde deeltje van de orde van grootte van de gasmoleculen zelf wordt. Men moet dan (2) toepassen om $\overline{\Delta_x^2}$ te berekenen. Engelhard (loc. cit.) heeft steeds de waarde van $\overline{\Delta_x^2}$ met behulp van (4) berekend, waardoor hij veel te lage waarden vindt voor moleculen. Hieronder volgen in tabel I de waarden voor $\sqrt{\overline{\Delta_x^2}}$, berekend met de formules, die zoo even zijn besproken.

Bij de berekening volgens (5) is voor λ een waarde van 10^{-5} cm aangenomen. De cijfers, waarachter E staat, worden ook door Engelhard (loc. cit.) opgegeven.

Tabel I.
Deeltjes in lucht van 20° C, 1 atm.

r in cm	$\sqrt{\overline{\Delta_x^2}}$ in cm in 1 seconde ¹¹⁾ , berekend uit:			
	(2)	(2a)	(4)	(5)
1.10 ⁻⁸	15.8.10 ⁻¹	6.7.10 ⁻¹	45.10 ^{-3E}	—
2.10 ⁻⁸	7.8.10 ⁻¹	3.3.10 ⁻¹	35.10 ⁻³	—
1.10 ⁻⁶	—	—	4.5.10 ^{-3E}	40.5.10 ⁻³
5.10 ⁻⁶	—	—	2.0.10 ^{-3E}	5.3.10 ⁻³
1.10 ⁻⁵	—	—	1.4.10 ^{-3E}	2.5.10 ⁻³
5.10 ⁻⁵	—	—	0.62.10 ⁻³	0.73.10 ⁻³
1.10 ⁻⁴	—	—	0.44.10 ⁻³	0.48.10 ⁻³

De verplaatsing is, voor een molecule dus veel grooter dan uit Engelhard's berekening volgt.

Men kan de berekening ook toepassen op HCl-moleculen en zoutzuurdruppeltjes in waterstof om te onderzoeken of de absorptie van HCl door soda bij 400° C inderdaad in het voordeel is, vergeleken met de absorptie door KOH-oplossing. Tabel II geeft de gevonden cijfers; bij de berekening werd aangenomen, dat de straal der zoutzuurdruppeltjes 5.10^{-5} cm is¹²⁾.

Tabel II.

Temperatuur	$\sqrt{\overline{\Delta_x^2}}$ voor HCl-molecule	$\sqrt{\overline{\Delta_x^2}}$ voor zoutzuurdruppel
20° C	—	1.9.10 ⁻³
400° C	6.1.10 ⁻¹	—

Voor het molecule bedraagt $\sqrt{\overline{\Delta_x^2}}$ dus ruim 6 mm in 1 seconde. Dit is ongeveer de buisdiameter bij de bepaling volgens Slooff en bij de normale snelheid van den gasstroom duurt het passeeren van het schuiftje zeker eenige seconden; elk molecule heeft dus ruimschoots de gelegenheid in contact met de soda te komen.

Een zoutzuurdruppeltje, dat zich bevindt in een waterstofbel, die door KOH borrelt, krijgt minder dan een seconde tijd en legt gemiddeld een afstand af, die 300 maal zoo klein is. De straal van de bel is 3 à 4 mm, zoodat alleen de druppeltjes, die in de buitenste schil hiervan zitten, de oplossing bereiken.

¹¹⁾ En niet per seconde, want $\sqrt{\overline{\Delta_x^2}}$ is evenredig met \sqrt{t} en niet met t.

¹²⁾ Vgl. H. Freundlich, Kapillarchemie, 4e Aufl., Bd. II, pag. 795.

In het algemeen moet men dus op een slechte absorptie bedacht zijn, zoodra de kans bestaat op nevelvorming.

Gaarne dank ik Dr. W. R. van Wijk en Drs. D. J. Coumou voor de discussie, die ik met hen over deze materie gehad heb.

Amsterdam, Laboratorium N.V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij, Maart 1942.

577.1:061.2(492)

NEDERLANDSCHE VEREENIGING VOOR
BIOCHEMIE.

(Sectie der Nederlandsche
Chemische Vereeniging).

Op Zaterdag 9 Mei jl. werd een zeer geslaagd symposium over „Genetica en Biochemie” gehouden. Het ligt in de bedoeling reeds op Zaterdag 20 Juni a.s. weer een vergadering te beleggen. Als toelichting van dit plan drukken wij hieronder een deel af van de toespraak, gehouden door den voorzitter, Dr. H. G. K. Westenbrink, bij de opening van de bijeenkomst op 9 Mei:

„De Nederlandsche Vereeniging voor Biochemie bestaat in het komende najaar 15 jaar. In de vorige herfst is het bestuur ongeveer geheel vernieuwd en dit nieuwe bestuur heeft zich afgevraagd, of de vereeniging in de afgelopen jaren aan de verwachtingen, die de oprichters van haar koesterden, heeft voldaan. Het is tot de conclusie gekomen, dat dit *niet* het geval is. Ik herinner mij nog heel goed, hoe in de eerste vergadering de verwachting werd uitgesproken, dat deze vereeniging de plaats zou zijn, waar de Nederlandsche biochemici geregeld bijeen zouden komen om hun werk te bespreken en elkaar daardoor van veel steun zouden kunnen zijn. Hier is niets van terecht gekomen. De opeenvolgende besturen hebben zich door de onvoldoende medewerking der leden gedwongen gezien de ontplooiing der vereeniging in geheel andere richting te zoeken. En de vereeniging heeft inderdaad op het gebied, waarop ze zich heeft toegelegd, het organiseeren van symposia, een zeer goeden naam verworven. Ik wil niet zeggen, dat dit geen nuttig werk is geweest, verre van dat. Maar er kan zoo ontzaglijk veel meer gedaan worden! Bovendien, in de eerste jaren van ons bestaan waren onze lezingen misschien nog de eenige biochemische, die in ons land gehouden werden, tegenwoordig echter zijn er talrijke andere natuurwetenschappelijke vereenigingen-en genootschappen, die de belangstellenden geregeld in de gelegenheid stellen, lezingen op biochemisch gebied aan te hooren. Ik noem slechts het Amsterdamsch Genootschap, het Natuur- en Geneeskundig Congres, de Stichting voor Biophysica, de Philosophische en Medische Faculteitsvereenigingen. In wezen onderscheidt een vergadering van de Vereeniging voor Biochemie zich in niets van één der andere genoemde vereenigingen, waarin een biochemisch onderwerp behandeld wordt: ongeveer hetzelfde publiek, naast betrekkelijk weinig leden vele introducés, een gewoonlijk korte gedachtenwisseling. De Vereeniging voor Biochemie neemt voor de Nederlandsche biochemici in niets een bijzondere plaats in onder de vele

wetenschappelijke vereenigingen, wier bijeenkomsten zij bezoeken.

Het Bestuur wil nogmaals trachten hierin verandering te brengen, hoewel het zich zeer wel bewust is, dat de tijdsomstandigheden niet gunstig zijn voor het vereenigingsleven. Zij doet daarom een krachtig beroep op Uw aller steun.

Wij willen voortgaan met het organiseeren van symposia, doch willen daarnaast geregeld vergaderingen beleggen voor vrije mededeelingen der leden en hun leerlingen, speciaal van de laatsten, de jonge menschen. Wij willen van onze vereeniging de plaats maken, waar niet alleen de ouderen samenkomen, doch waar ook de jonge enthousiasten, die wij gelukkig nog in ieder laboratorium aantreffen, elkaar en elkanders leermeesters, hun werk en hun werkplannen, leeren kennen.

Wij verwachten hiervan veel voor de toekomstige ontwikkeling van de biochemie in Nederland. Wij doen daarvoor in de eerste plaats een beroep op de hoogleraren, in wier laboratorium de biochemie als hoofd- of nevenrichting wordt beoefend, op hun conservatoren en assistenten, op de leiders van andere biochemische research-laboratoria, deze vergaderingen geregeld te komen bezoeken, doch niet alleen, maar met hun jonge medewerkers en hen dan niet aan hun lot over te laten, doch werkelijk in ons midden te doen opnemen. In het bijzonder zouden wij willen vragen, niet onmiddellijk na de laatste lezing haast je rep je uiteen te stuiven om den eersten den besten trein te halen, doch nog eenigen tijd bijeen te blijven. De ervaring leert, dat een gesprek in kleinen kring vaak veel vruchtbaarder is dan een discussie in een vergadering. Welk een profijt voor de beoefening van de biochemie in Nederland zou er van deze bijeenkomsten niet uit kunnen gaan!”

Door verscheidene leden werd reeds instemming met deze plannen uitgesproken en medewerking toegezegd.

Op 20 Juni a.s. zal dus de eerste van deze bijeenkomsten gehouden worden, te Utrecht of te Amsterdam. Ondergeteekende ziet gaarne vóór 1 Juni opgave van mededeelingen tegemoet.

De Secretaris,
Dr. G. A. OVERBEEK,
p/a N.V. Organon, Oss.

BOEKAANKONDIGINGEN.

631.87(022)

Scheffer, Dr. Fritz, Agrikulturchemie. Teil c, Humus und Humusdüngung, Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, begründet von F. B. Ahrens, herausgegeben von Prof. Dr. R. Pummerer-Erlangen. Neue Folge Heft 35. Stuttgart, Verlag von Ferdinand Enke, 1941. RM. 13.10, 17 × 25 cm, 184 pp., 12 Fig., 24 Tabellen, Sachregister.

In de bekende serie van Ahrens-Pummerer wordt ook de landbouwscheikunde in eenige deeltjes behandeld; de beide eerste, van denzelfden schrijver, behandelen den bodem resp. de plantenvoeding. Thans is het derde deel, dat humus en humusbemesting tot onderwerp heeft, wel op een zeer gelukkig oogenblik verschenen, aangezien in de wisseling der tijden — als reactie tegenover de groote belangstelling, die de minerale kunststoffen jaren lang trokken — de humus reeds eenigen tijd bezig was weer naar voren te komen als milieufactor en voedselbron voor

den plantengroei, welke verschuiving in de belangstelling ten zeerste geaccentueerd wordt door de tijdsomstandigheden, nu de fabricage of import van kunstmeststoffen belemmeringen ondervindt en men meer op „meststoffen uit eigen bedrijf” is aangewezen. Het geheele humus-, stalmest-, gier-, compost-, en groenbemestingsprobleem wordt op duidelijke, niet te uitvoerige wijze behandeld, waarbij de hoofdzaken behoorlijk naar voren komen en de thans niet meer acceptabele oudere opvattingen voor nieuwere inzichten hebben plaats gemaakt. Voor ieder, die zich op dit gebied oriënteren wil of zijn algemeene kennis wil verfrischen, een aanbevelingswaardig handboek.

O. de Vries.

* * *

661.842 : 666.9(022)

Der Kalk und seine Bedeutung für die Volkswirtschaft, von Ing. Hans Vogel. Verlag von Ferdinand Enke, Stuttgart, 1941, 135 pp., 1 Abb., 15 × 23 cm, RM. 7,20, geb. RM. 8,60.

Getracht is een overzicht te geven van de beteekenis van de kalk als grondstof voor de geheele volkshuishouding. Helaas heeft de schrijver in een te klein bestek te veel willen geven, waardoor alles zoo oppervlakkig is gebleven, dat in dit boek eigenlijk heel weinig te lezen staat. Elke toepassing vindt men bijv. in Ullmann veel uitvoeriger en degelijker behandeld; ook het kalkbranden wordt practisch niet besproken.

Wat is het nut van een monographie, als men de behandelde stof in een encyclopedie beter kan vinden?

H. W. Herreilers.

CHEMISCHE KRINGEN.

Haagsche Chemische Kring. Op Donderdag 28 Mei a.s. vindt in Hotel „Terminus”, Stationsplein te 's-Gravenhage de 10de vergadering van den Kring Den Haag van de Nederlandsche Natuurkundige Vereeniging plaats, waar het woord zal worden gevoerd door Dr. A. Bijl over het onderwerp „Onderzoekingen over He II”. Aanvangsuur 7.30. De leden van den Haagschen Chemischen Kring kunnen deze vergadering bijwonen na vooraf introductie te hebben aangevraagd bij Dr. B. Baars, Bildersstraat 72, te 's-Gravenhage.

PERSONALIA. ENZ.

Drs. H. J. Boorsma (Amsterdam) is benoemd tot scheikundige bij de N.V. van Rietschoten en Co., Rotterdam.

* * *

T. Huizinga, ap. (Groningen) is benoemd tot apotheker van het Algemeen Provinciaal Stads- en Academisch Ziekenhuis te Groningen.

* * *

Dr. D. Tollenaar is benoemd tot scheikundige aan het Instituut voor Grafische Techniek te Amsterdam.

* * *

Internationaler Verein der Chemiker-Coloristen. Nederlandsche Sectie. Bijeenkomst, te houden op Zaterdag 30 Mei 1942 te 14 uur in Hotel „Oranje Nassau” te Arnhem (tegenover het station).

1. Verslag van den secretaris-penningmeester; vaststelling contributie 1942; verkiezing van een bestuurslid, waarvoor het bestuur als candidaat stelt Dr. H. B. Holsboer, die zich thans wederom als zoodanig beschikbaar stelt.

2. Lezing van Dr. Hasse (Frankfurt a.M.) over: „Vervangingsmiddelen op het gebied der textieldrukkerij”. N.B. Zoo mogelijk zal ook een film op „Kunstzijde-gebied” vertoond worden.

De secretaris,

L. A. DRIESSEN.

Enschedeschestraat 107, Hengelo (O.).
Telef. 2957.

* * *

Nederlandsche Vereeniging tegen water, bodem- en luchtverontreiniging. Algemeene vergadering op Zaterdag 30 Mei 1942, te Amsterdam, „Industriele Club”, Vijgendam 2—6 (Centrum).

1. Huishoudelijk gedeelte, aanvang 1 uur n.m.

2. Wetenschappelijk gedeelte, aanvang 1.45 uur: „Moeilijkheden bij het kiezen en exploiteeren van vuilstortplaatsen, in verband met de omgeving”.

a. De technische zijde van dit onderwerp zal besproken worden door den heer G. Esbach, directeur der Gemeentereiniging te Breda.

b. De administratieve (wettelijke) zijde door Ir. F. E. Samson, hoofdingenieur bij het Gemeentelijk Bouw- en Woningtoezicht te Amsterdam.

c. Gedachtenwisseling.

(Sluiting der vergadering te ± 4 uur).

F. E. SAMSON, secretaris.

Secr.: Valkenierstraat 2, Amsterdam.

* * *

Grondstoffenbesparingsactie. De huidige dringende noodzaak van materiaalbesparing en toepassing van mogelijke verwisseling van schaarsche door minder schaarsche materialen heeft, zooals de dagbladen reeds hebben medegedeeld, geleid tot een instelling van een *Grondstoffenbesparingscommissie*, waaruit een beperkte werkcommissie is gevormd, onder welke directe leiding de besparings- en vervangingsactie zal worden gevoerd om in het belang van de instandhouding der Nederlandsche industrie zoo goed mogelijk aan de bestaande grondstoffentekorten tegemoet te komen.

Wij behoeven hier ter plaatse op het groote belang van de besparing en mogelijke vervanging van grondstoffen en materialen wel niet nader de aandacht te vestigen. Dit is een vraagstuk, waarmede de chemische industrie in Nederland van September 1939 af in steeds stijgende mate te maken heeft gehad. En de werkzaamheden van vele laboratoria — verschillende Rijksbureau's hebben zich eveneens met deze vraagstukken bezig gehouden — zijn daarvan een weerspiegeling. Het zoeken naar vervangingsmiddelen (surrogaten) heeft een ongekende hoogte bereikt. Het is dan ook niet in de eerste plaats de chemische industrie, die de werkcommissie der Grondstoffenbesparingscommissie bij hare actie op het oog heeft, doch vooral de metaalverwerkende industrie, zij het in ruimen zin genomen, zooals ook uit de samenstelling der werkcommissie blijkt. Het Polytechnisch Weekblad van 1 Mei j.l. (blz. 165) wijdde een redactioneel artikel aan deze grondstoffenbesparing en de wijze, waarop de actie zal worden gevoerd. Aan dit artikel ontleenen wij onderstaand het volgende omtrent de organisatie.

Van de Werkcommissie maken o.a. de volgende heeren deel uit:

Ir. E. van Dieren, raadgevend ingenieur Scheepsbouwkundig bureau;

Dr. Ing. W. A. Herweijer, leider van het Technisch Gilde;

De heer E. de Jong, directeur van het Rijksbureau voor Non-Ferrometalen;

Prof. P. Meyer, gepensioneerd hoogleeraar van de T.H. te Delft;

Prof. H. G. Nolen, leider van de bedrijfsgroep van de Elektrotechnische Industrie;

Ir. N. Soeteman, directeur Machinefabriek Breda;

De heer D. P. Spierenburg, directeur van het Rijksbureau van de metaalverwerkende industrie;

Ir. J. A. Teyinck, directeur van het Centraal Normalisatie Bureau;

De heer H. J. V. van de Voort, directeur van het Rijksbureau voor IJzer en Staal;

voorts eenige technici van de Rüstungsinspektion.

Uit de samenstelling van deze werkcommissie blijkt duidelijk, dat men er naar gestreefd heeft niet wederom een omvangrijke overheidsinstantie te plaatsen naast de vele anderen, doch dat onder een centrale leiding van vaklieden de werkzaamheden worden verricht door de bestaande instellingen en beroepsorganisaties. Hierdoor is een soepele en doeltreffende werking gewaarborgd.

Het spreekt vanzelf, dat de commissie haar functie uiteraard alleen vervullen kan, indien zij volkomen op de hoogte is van alles wat op technisch gebied in de industrie gaande is, terwijl zij verder de waarborgen moet hebben, dat de uitgevaardigde maatregelen, voorschriften, wenken, enz. ook in de bedrijven worden nageleefd.

Daartoe werden er om te beginnen in eenige honderden der belangrijkste Nederlandsche bedrijven *grondstoffenbesparings-commissarissen* aangewezen, terwijl het in de bedoeling ligt geleidelijk de geheele industrie in deze actie te betrekken.

Om hun taak goed te kunnen vervullen dienen de gevollmachtigden der groote bedrijven vertrouwensmannen uit het bedrijf om zich heen te verzamelen.

Deze gevollmachtigden zijn verantwoordelijk voor een juiste en strikte doorvoering der voorschriften in hun bedrijf, terwijl zij tevens moeten trachten uit het bedrijf weer voorstellen voor besparings- en vervangingsmogelijkheden naar de werkkommissie te sturen. Na beoordeeling op bruikbaarheid worden deze mogelijkheden dan weer aan alle bedrijven kenbaar gemaakt, waarbij echter, in de gevallen waarbij dit in aanmerking komt, aan het bedrijf, waaruit het voorstel afkomstig is, de mogelijkheid tot patentteering wordt gegeven.

Hoewel men dus tot een groote mate van uitwisseling van gedachten zal moeten komen, wordt het industriele eigendomsrecht niet aangetast.

Ter uitwisseling van opgedane ervaringen zullen in verschillende plaatsen geregeld bijeenkomsten worden gehouden, waar de gevollmachtigden der verschillende bedrijven dan komen.

Bond voor Materialenkennis.

Kring vezels en cellulose.

Vergadering op Maandag 1 Juni 1942 te 13.30 uur in Restaurant „Royal”, Arnhem.

Agenda:

1. Opening.
2. Voordracht door Ir. E. L. Ritman over: „Waarop berust de sterkte van papier?”

Papier is een stof, waarvan de geaardheid ligt tusschen die van een folie en vilt. In dit opzicht is het slechts met leer te vergelijken. Alle overgangen bestaan van vetvrij tot vloeipapier en deze uitersten zijn a.h.w. de samenstellende bestanddeelen voor iedere papiersoort daar tusschen in, nl. een plakmiddel en vezels. Sommige sterkte-eigenschappen, zooals de trekvastheid, worden beheerscht door plakmiddelgehalte en -kwaliteit, andere, zooals de doorscheursterkte, door vezelgehalte en -kwaliteit. Bij het vervaardigen van sterk papier komt het erop aan deze beide factoren met elkaar in evenwicht te brengen. De laatst genoemde is gebonden aan de chemische samenstelling daarvan en den invloed van het ontsluitingsproces. In een juist inzicht in deze factoren schuilt dus de mogelijkheid om te geraken tot topsterktes van papier.

Bespreking der beginselen, welke hierbij als van algemeene geldigheid mogen worden geacht, vormt de kern van de voordracht

3. Voordracht door Dr. Ir. V. E. Gonsalves over: „Een physische meetmethode in het textiellaboratorium”.

Een meetmethode wordt besproken, teneinde op snelle wijze de sterkte van korte-, elementairvezels te kunnen bepalen. De apparatuur bestaat uit twee toestellen: 1e. het vezeltrekapparaat (Heim-apparaat), waarmede de kracht wordt bepaald, die noodig is om de vezel stuk te trekken; 2e. de „vibroscop”, waarmede de doorsnede der vezel wordt bepaald.

4. Rondvraag en sluiting.

Het Bestuur,

Ir. H. A. J. HIETINK, voorzitter.
Dr. Ir. J. VAN DEN BERGE, secretaris.
Spoorzichtlaan 1, Heemstede.

Aangeboden betrekkingen.

Jong „chemiker” gezocht met ervaring op het gebied van kunstharsen, voor researchwerk, bij fabriek te Delft. Zie verder de advertentie in No. 18.

* * *

Bij industrieel concern op onderzoekings-instituut in Duitsland (omgeving Berlijn) kunnen geplaatst worden eenige chemici en technologen. Zie verder de advertentie in No. 20.

Gevraagde betrekkingen ¹⁾.

No. 470. Scheik. ing., diploma Delft 1927, met laboratorium- en fabriekspraktijk, 4 jaar in de petroleum-industrie, 1½ jaar in het gas- en 1½ jaar in het waterleidingbedrijf, 4 jaar in de olie-, vet- en margarine-industrie, zoekt verandering in betrekking.

No. 522. Scheik. ing., met 10-jarige bedrijfs- en laboratorium-ervaring (anal. chemie, verf en email, insecticiden, emulsies en suspensies) zoekt verbetering van betrekking. Goede talenkennis, bereisd.

No. 688. Chemisch ingenieur, Dr. in de scheikunde, organiscus, met langjarige ervaring in de petroleumindustrie, goede talenkennis, zoekt voor tijdelijk of vast nieuwen werkring in industrie of laboratorium, researchwerk of adviesgeving.

No. 710. Scheikundig ingenieur, diploma Delft, leidende functie bekleedende in textielfabriek, beschikkend over grondige laboratorium- en fabriekspraktijk, goede talenkennis, zoekt ter uitbreiding zijner ervaring verandering van functie.

No. 712. Dr. in de scheikunde, 35 jaar, ervaren analyticus, electrochemicus, met laboratorium- en fabriekspraktijk op organisch-synthetisch, electrochemisch en metallurgisch gebied, zoekt anderen werkring.

CORRESPONDENTIE.

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.

Plaatsing geschiedt alleen voor leden der Nederl. Chem. Vereeniging.

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

Ter overneming gevraagd:

- Kijker van een Dubosq colorimeter.
- Eenige jrg. van Chem. and Eng. Chemistry, bij voorkeur de drie laatste.
- Ost—Rassow, Chem. Technologie, 1936 of nieuwere druk van Os, Warenkennis.
- Koppeschaar, Anorg. scheikunde.
- A. Chwala, Textiilhilfsmittel.
- Physica, oude jrg. tot heden.
- J. H. Jeans, The mathem. theory of electricity and magnetism.
- D. Holde, Kohlenwasserstofföle und Fette, 7. Aufl., 1933.
- A. E. Dunstan and F. B. Thole, The viscosity of liquids.
- E. C. Bingham, Fluidity and plasticity, 1922.
- E. Hatschek, Viskosität der Flüssigkeiten, 1929.
- G. Barr, A monograph of viscometry, 1931.
- Smiles—Herzog, Beziehungen zwischen chem. Konstitution und physikal. Eigensch., 1914.
- E. Falz, Grundzüge der Schmiertechnik, 1931.
- Scientific management in Am. industry by the Taylor Soc.
- E. H. Schell, The technique of executive control.
- E. H. Schell and F. F. Gilmore, Manual for executives and foremen.

Ter overneming aangeboden:

- Analytische balans.
- E. H. Kadmer, Schmierstoffe und Maschinenschmierung, 1940.
- Spalteholz, Handatlas der Anatomie des Menschen, 3 Bände, 10. Aufl., 1921.
- Weinhold, Physik. Demonstrationen, 6. Aufl., 1921.

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

¹⁾ Plaatsing gratis voor leden.

Brieven te richten tot de Chem. Arbeidsbeurs, 's-Gravenhage, van Alkemadelaan 9 (met ingesloten *porto voor doorzending*). Men wordt verzocht dadelijk bericht te zenden, indien de plaatsing niet meer noodig is.