

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.

Redactie-bureau: '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. — Aangeboden betrekkingen, werk, subsidies enz. — Gevraagde betrekkingen. — Dr. H. G. K. Westenbrink, Hoofdmomenten uit de ontwikkeling der enzymleer. — Dr. Ir. J. F. Nellensteijn en J. P. Kuipers, De samenstelling van de beschermende lichamen van het asfaltbitumenmicel. — Chemische Kringen. — Personalialia. — Bond voor Materialenkennis. — Vraag en Aanbod. — Verbetering.

MEDEDEELINGEN VAN HET SECRETARIAAT DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING

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

VERBETERINGEN EN AANVULLINGEN VAN DE LEDENLIJST 1941.

- Blz. 61: Kroone Drs. B.), Dordrecht, Oranjepark 37.
 „ 62: Lamme (Drs. N.), Dordrecht, Gevaertsweg 16, leeraar M.T.S.
 „ 65: Loosjes (Dr. R.), Eindhoven, Stroobloemstraat 51, scheik. b. d. N.V. Philips' Gloeilampenfabr.
 „ 66: Maar—Nijssen (Mevr. Drs. J. G. H.), Apeldoorn, Elzenlaan 18, „Klavertje Vier”.
 „ 72: Noppen (Drs. C. D. van), Nunspeet, Paddenstoelweg 6.
 „ 83: Schouten (Mej. H.), chem. cand., Amsterdam-Z., J. M. Coenenstraat 16III.
 „ 87: Stadig (C. J.), chem. cand., Utrecht, Lange Nieuwstraat 19.
 „ 92: Verkaaik (Dr. B.), Utrecht, Biltstraat 111, ass. Rijks Universiteit.
 „ 93: Vink (Drs. H. J.), Eindhoven, St. Anthoniusstraat 24.

* * *

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.

- 6 October. Bond voor Materialenkennis (Utrecht): Prof. Ir. E. C. von Pritzelwitz van der Horst, Olie-smering. Ir. R. de Bruyn, Over de smering van glij- en kogellagers door middel van smeervetten. Zie Chem. Weekblad, pg. 512.
 13 „ Bond voor Materialenkennis (Hengelo, O.): Prof. Dr. Ir. W. F. Brandsma, Structuur en mechanische eigenschappen. Zie Chem. Weekblad, pg. 524.
 14 „ Bond voor Materialenkennis (Utrecht): Dr. C. P. A. Kappelmeier, Algemeene beschouwingen over weekmakers. Ir. L. Stoutjesdijk JWzn., Eenige toepassingen van weekmakers. Zie Chem. Weekblad, pg. 524.

Bond voor Materialenkennis (Utrecht): Ir. R. Tijken, Soldeerlegeeringen op tin-lood basis en vervanging daarvan. Ir. J. D. Fokkinga, Vergelijking van eenige roestvrije staalsoorten. Zie Chem. Weekblad, pg. 524.

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

Gevraagd een scheikundige voor wetenschappelijk onderzoek omtrent „sporenelementen” in biologisch materiaal. Zich aanmelden bij het Laboratorium voor Physiologie der Dieren, Landbouwhoogeschool te Wageningen.

* * *

Een instelling op technisch economisch gebied heeft plaats voor een pharmacoloog of chemicus, op de hoogte van de geneesmiddelenfabricage. Zie de advertentie in No. 38.

* * *

Vischconservenfabriek vraagt voor directe indiensttreding een „chemiker”. Zie verder de advertentie in No. 38.

* * *

Levensmiddelenfabriek in Amsterdam vraagt voor spoedige indiensttreding een jong chemicus, Ir. of Dr., goed bekend met bacteriologisch onderzoek en research-werk. Zie verder de advertentie in No. 39.

* * *

Gevraagd bij de bedrijfsgroep Chemische Industrie een scheikundig ingenieur of Dr. of Drs. in de chemie als adjunct-secretaris. Zie verder de advertentie in No. 39.

* * *

Groote chemische fabriek in het zuiden des lands vraagt een bekwaam chemicus (Dr., Drs. of Ir.) voor wetenschappelijk onderzoek op het laboratorium. Zie verder de advertentie in No. 39.

* * *

Groote textielfabriek in Twente zoekt een jong scheikundig ingenieur voor haar laboratorium. Zie verder de advertentie in No. 39.

Gevraagde betrekkingen *)

No. 255. Delftsch ingenieur met jaren ervaring in leidende functie zoowel op practisch-chemisch-technisch als op commercieel gebied als ook bij Rijks-instanties, zoekt verbetering van positie.

No. 697. Chem. Dra., organisch-chemisch en pharmacologisch onderlegd, zoekt betrekking.

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

**) Men raadplege ook de advertenties.

*) 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.

577.15
HOOFDMOMENTEN UIT DE
ONTWIKKELING DER ENZYMLEER

door

H. G. K. WESTENBRINK.

Rien de plus satisfaisant pour l'esprit
que de pouvoir suivre une découverte
dès son origine jusqu'à ses derniers déve-
loppements.

P a s t e u r .

In dezen tijd, waarin een ieder gedwongen is tot sterke specialiseering, heeft het een bijzondere betekenis nog eens te bladeren in de jaarverslagen over den vooruitgang der natuurwetenschappen, die B e r z e l i u s gedurende een lange reeks van jaren, nl. van 1821 tot 1848, uitbracht aan de Koninklijke Academie van Wetenschappen te Stockholm. Deze jaarverslagen kregen wereldbetekenis, doordat zij jaar op jaar, in het Duitsch vertaald, werden uitgegeven door B e r z e l i u s' leerling en vriend F r i e d r i c h W ö h l e r; zij hebben onder hun Duitschen titel: „Jahres-Bericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften” hun grootste bekendheid verworven. De bevorderende invloed, die deze arbeid van opofferende toewijding der twee meesters op den vooruitgang der natuurwetenschappen, der chemie in het bijzonder, heeft gehad, kan moeilijk te hoog geschat worden.

Slaan wij de in 1836 verschenen Duitsche uitgave op van het verslag over 1834, dat op den 31en Maart 1835 aan de Zweedsche Academie was aangeboden, dan vinden wij in het hoofdstuk „Pflanzenchemie”: „Einige Ideen über eine bei der Bildung organischer Verbindungen in der lebenden Natur wirksame, aber bisher nicht bemerkte Kraft”. Hier geeft B e r z e l i u s een opsomming van chemische processen, waarin hij, in tegenstelling tot alle andere hem bekende, geen dubbele omzettingen kan onderkennen. Het zijn: 1°. de afscheiding van melk, gal, urine, enz. door het dierlijke lichaam, waarin ze ontstaan uit één vloeistof, het bloed; 2°. de omzetting van zetmeel in druivensuiker door verdunde zuren („mit der Säure fand man nichts verbunden, ihre ganze ursprünglich angewandte Menge konnte durch Basen wieder weggenommen werden”); 3°. de ontleding van waterstofperoxyde door stoffen van zeer uitleenloopenden aard, alkaliën, bruinsteen, zilver, platina, goud „und unter den organischen (Substanzen) der Faserstoff des Blutes”; 4°. de verbranding van alcohol (E. D a v y) en van waterstof (D ö b e r e i n e r) aan fijn verdeeld platina; 5°. de omzetting van suiker in alcohol en koolzuur bij de gisting; 6°. de omzetting van zetmeel in suiker door de diastase, een stof voorkomende in de oogden van den aardappel; 7°. de vorming van aether uit alcohol en zwavelzuur. Het was de laatste reactie, die den stoot gaf tot het opstellen van dit overzicht, daar M i t s c h e r l i c h ¹⁾ in 1834 bewezen had, dat de werking van het zwavelzuur niet berust op het tot zich trekken van water, zooals men tot dusver had aangenomen; immers destilleert bij de door M i t s c h e r l i c h gevolgde werkwijze het bij de reactie gevormde water tezamen met den aether af.

¹⁾ E. Mitscherlich, Annalen der Physik (Poggendorff) 31, 273 (1834).

B e r z e l i u s vervolgt dan: „Es ist also erwiesen, dass viele, sowohl einfache als zusammengesetzte Körper, sowohl in fester als in aufgelöster Form, die Eigenschaft besitzen, auf zusammengesetzte Körper einen, von der gewöhnlichen chemischen Verwandtschaft ganz verschiedenen Einfluss auszuüben, indem sie dabei in dem Körper eine Umsetzung der Bestandtheile in anderen Verhältnissen bewirken, ohne dass sie dabei mit ihren Bestandtheilen notwendig selbst Theil nehmen, wenn diess auch, mitunter der Fall sein kann.

Es ist diess een sowohl der unorganischen, als der organischen Natur angehörige neue Kraft zur Hervorruftung chemischer Thätigkeit, die gewiss mehr, als man bis jetzt dachte, verbreitet sein dürfte, und deren Natur für uns noch verborgen ist. Wenn ich sie een neue Kraft nenne, ist es dabei keineswegs meine Meinung, sie für een von den electrochemischen Beziehungen der Materie unabhängiges Vermögen zu erklären; im Gegentheil, ich kann nur vermuthen, dass sie een eigene Art der Aeusserung von jenen sei. So lange uns indessen ihr gegenseitiger Zusammenhang verborgen bleibt, erleichtert es unsere Forschungen, sie vorläufig noch als een Kraft für sich zu betrachten, gleichwie es auch unsere Verhandlungen darüber erleichtert, wenn wir einen eigenen Namen dafür haben. Ich werde sie daher, um mich einer in der Chemie wohlbekannteren Ableitung zu bedienen, die *katalytische Kraft* der Körper, und die Zersetzung durch dieselbe *Katalyse* nennen, gleichwie wir mit dem Wort Analyse die Trennung der Bestandtheile der Körper, vermöge der gewöhnlichen chemischen Verwandtschaft verstehen. Die katalytische Kraft scheint eigentlich darin zu bestehen, dass Körper durch ihre bloße Gegenwart, und nicht durch ihre Verwandtschaft, die bei dieser Temperatur schlummernden Verwandtschaften zu erwecken vermögen”.

Hieraan sluit zich de volgende merkwaardige, van een waarachtigen profetischen blik getuigende zinsnede aan: „Wenn die Natur z.B. das Diastase in den Augen der Kartoffeln niedergelegt hat, und dasselbe übrigens nicht in den Wurzelknollen und in den daraus hervorsprossenden Keimen enthalten ist, so werden wir dadurch auf die Art geführt, wie sich die unlösliche Stärke durch katalytische Kraft in Gummi und Zucker verwandelt, und die Umgebung der Augen für die löslichen Körper, woraus der Saft in den aufwachsenden Keimen gebildet werden soll, zu einem Sekretionsorgane wird. Daraus folgt jedoch nicht, dass dieser katalytische Prozess der einzige im Pflanzenleben sein sollte, wir bekommen im Gegentheil dadurch gegründeten Anlass zu vermuthen, dass in den lebenden Pflanzen und Thieren tausende von katalytischen Prozessen zwischen den Geweben und den Flüssigkeiten vor sich gehen, und die Menge ungleichartiger chemischer Zusammensetzungen hervorbringen, von derer Bildung aus dem gemeinschaftlichen rohen Material, dem Pflanzensaft oder dem Blut, wir nie een annehmbare Ursache einsehen konnten, die wir künftig vielleicht in der katalytischen Kraft des Gewebes, woraus die Organe des lebenden Körpers bestehen, entdecken werden”.

Hier hebben wij dus het woord „katalyse” zien ontstaan, een overzicht zien geven van de in 1834 bekende katalytische processen en het vermoeden hooren uitspreken, dat de levende natuur het tooneel is van talrijke dergelijke processen. Wat is het bijzondere van

Berzelius' woorden? Was er nooit eerder een gemeenschappelijk kenmerk gezien in de genoemde chemische reacties? Wel degelijk! Bijvoorbeeld door Mitscherlich¹⁾ zelf bij de beschrijving van zijn onderzoekingen over de aethervorming; hij had de werking van de fijn verdeelde metalen, van de gist, van het zwavelzuur „Wirkung durch Contact” genoemd. Het moment in de ontwikkeling van de leer der enzymen of biokatalysatoren (katalysatoren der levende natuur), dat wij hier wilden vastleggen, ontleent zijn bijzonderheid aan de invoering van het woord katalyse, dat, dank zij de voorname plaats, die Berzelius in de chemische wereld van zijn dagen innam, algemeen aanvaard is, en aan de profetische woorden, inzake de beteekenis der katalyse in de levende natuur. Inderdaad, Berzelius gaf geen verklaring van de katalytische verschijnselen, hij vatte ze slechts samen onder een nieuwe benaming en dit is het, wat hem in een hevig en langdurig conflict bracht met Justus Liebig, die andere groote figuur uit de chemie der 19e eeuw.

Hoewel Liebig met zijn vurig temperament moeilijk de persoon van zijn tegenstander van diens wetenschappelijke inzichten gescheiden kon houden, krijgt men toch wel den indruk, dat het bij Liebig in de eerste plaats bezorgdheid om den vooruitgang der wetenschap was, die zijn heftigheid veroorzaakte. Uit zijn briefwisseling met zijn vriend Wöhler blijkt zijn vrees, dat de wetenschap met de invoering van het begrip „katalytische kracht” op een dood spoor gekomen is, m.a.w. dat deze woorden de chemici er van zullen weerhouden het wezen der katalytische verschijnselen nader te doorgronden. Bijvoorbeeld had Liebig zich in het door hem bewerkte deel van Geiger's „Handbuch der Pharmacie” heftig tegen Berzelius gekant en als dan kort nadien de vrienden Liebig en Wöhler een gemeenschappelijke verhandeling over de ontleding van amygdaline door emulsine zullen publiceeren, schrijft de veel meer bezadigde Wöhler²⁾ hem op den 30en Mei 1837: „Ich habe bis jetzt vergeblich auf den Schluss unserer Abhandlung gewartet, denn ich wollte sehen, was Du in der Abhandlung über Katalyse gesagt hast, und mich gegen derartige Aeusserungen wie die in Deinem Geiger, Seite 84, durchaus verwahren, für den Fall sie in unserer Abhandlung wiederholt wären. Ich meine, dass die Art, wie Du hier Deine Meinungsverschiedenheiten zu erkennen gibst, einem Manne gegenüber, wie Berzelius, der zudem Dein persönlicher Freund ist, durchaus unangemessen ist. Zudem bin ich überzeugt, dass, wenn du noch einmal im Jahresbericht Berzelius' Aufsatz über Katalyse aufmerksam durchliesest, Du finden wirst, dass er damit nicht mehr meint und will, als wir auch, dass er nur eine Bezeichnung für eine Gruppe von Erscheinungen geben wollte, die uns bis jetzt unerklärlich sind, und dass er so wenig wie wir an eine neue besondere Kraft glaubt. Ich halte es gerade wieder für ein Verdienst von Ihm, dass er die ganzen Geschichten unter einen gemeinschaftlichen Gesichtspunkt zu bringen und dadurch um so mehr die Aufmerksamkeit, die Begierde, ihre wahre Natur zu erforschen, zu erregen ge-

sucht hat. Nach meiner Ansicht hat er dadurch also keineswegs „den weiteren Forschungen eine Grenze gesetzt”, wie Du ihm vorwirfst”.

Liebig antwoordt hierop den 2en Juni 1837: „Ich hätte über Deinen Brief lachen mögen, wäre die Sache nicht so ernsthaft. Lieber Wöhler, es giebt auf der Welt vielleicht keinen Lebenden, der die Verdienste eines Mannes wie Berzelius mehr zu würdigen weiss und anerkennt, als ich; ich habe dies überall ausgesprochen, nicht etwa, um ihn mir zum Freunde zu machen, sondern als Ausdruck der wahrsten und tiefgefühltesten Hochachtung. Ich verehere ihn als Mensch, als Chemiker gibt es niemand, den ich höher stelle; allein wenn der Mann, wie es meinen vielleicht trüben Augen scheint, einen falschen Weg einschlägt, der mir unbedingt schädlich scheint, soll ich deshalb meine Meinung nicht ebenso offenherzig aussprechen, soll ich weniger wahr sein und fürchten, ihn wehe zu thun? Ich kann das nicht, es ist meinem ganzen Wesen entgegen. Weisst Du denn nicht, dass die Esel, welche in Deutschland Bücher schreiben, seine Idee, ohne zu prüfen, annehmen und unseren Kindern in den Kopf setzen werden, weil sie bequem und Faulheit begünstigend ist?”

Liebig neemt dus geen genoegen met het samenvatten van vele verschijnselen onder één begrip; dit acht hij zelfs schadelijk voor den vooruitgang van de wetenschap, hij wenscht een verklaring, een theorie der katalytische verschijnselen. De theorie, die hij zelf geeft en die naar ons huidig oordeel wel op zeer zwakke gronden rust en geen enkele mogelijkheid biedt tot toetsing door het experiment, is Liebig tot zijn levenseinde toe blijven verdedigen.

Terwijl Berzelius, zooals wij boven reeds geciteerd hebben, in 1835 geschreven had over „eine in der lebenden Natur wirksame, aber *bisher nicht bemerkte Kraft*” vangt Liebig³⁾ in zijn eerste verhandeling over dat onderwerp als volgt aan: „Ich will nun jetzt die Aufmerksamkeit der Naturforscher auf eine bis jetzt nicht beobachtete Ursache lenken, durch deren Wirkung die Metamorphosen und Zersetzungserscheinungen hervorgerufen werden, die man im Allgemeinen mit Verwesung, Fäulniss, Gährung und Vermoderung bezeichnet”.

Onder „Verwesung” moeten wij verstaan langzame oxydatie, waarvan Liebig de vorming van azijnzuur uit alcohol en de vorming van humus uit plantenresten als voorbeelden geeft. Van „Fäulniss”, dat wij geneigd zijn te vertalen door rotting, geeft Liebig de definitie: „Wird bei einem in Verwesung begriffenen Körper der Zutritt der Luft durch Wasser abgeschlossen, so geht er in Fäulniss über”. „Vermoderung”, waarvan een voorbeeld is de turf- en bruinkoolvorming, is een combinatie van „Verwesung” en „Fäulniss”. „Mit Gährung (Fermentatio) bezeichnet man die Fäulniss von vegetabilischen Substanzen, welche bei diesem Zersetzungsprozess keinen, oder keinen unangenehmen, Geruch verbreiten”. Het laatste heeft blijkbaar betrekking op hetgeen wij onder gisting verstaan.

Over de gistingsverschijnselen, die de kern vormen waarom zich het strijdgewoel de geheele verdere 19e eeuw afspeelt, zegt Liebig verder: „Stickstofffreie, organische Verbindungen gehen, bis auf wenige Ausnahmen, im Zustande der Reinheit von selbst nicht in

²⁾ De citaten uit de brieven van Liebig en Wöhler zijn ontleend aan: Aus Justus Liebig' und Friedrich Wöhler's Briefwechsel in den Jahren 1829—1873, unter Mitwirkung von Fräulein Emilie Wöhler herausgegeben von A. W. Hofmann, Braunschweig, 1888.

³⁾ J. Liebig, Ann. 30, 250 (1839).

Fäulniss über; diese Metamorphose stellt sich nur dann ein, wenn sie mit in Fäulniss begriffenen, in der Regel also, mit stickstoffhaltigen Stoffen in Berührung gebracht werden. Faulendes Muskelfleisch, Urin, Hauenblase, Osmazom, Eiweiss, Käse, Gliadin, Kleber, Legumin, Blut, bringen, in Zuckerwasser, gebracht, die Fäulniss des Zuckers (Gähmung) hervor.

Im vorzüglichen Grade besitzt diese Eigenschaft ein Körper, dem man gerade deshalb den Namen *Ferment* gegeben hat. — Das sogenannte Ferment entsteht in Folge einer Metamorphose, welke in zuckerhaltigen Pflanzensäften bei Zutritt der Luft beginnt, und bei Abschluss derselben ohne Unterbrechung bis zu einem gewissen Punkte fortfährt; — Wenn man die zahllosen wichtigen Beobachtungen, welke von *Thénard*, *Colin* und anderen über diesen Körper gemacht worden sind, zusammenfasst, so ergibt sich, dass es eine äusserst leicht veränderliche Materie ist, die in einer ununterbrochenen fortschreitenden Metamorphose, Fäulniss, Verwesung oder Gähmung, wie man sie nennen will, begriffen ist". „Der unlösliche Körper, den man Ferment nennt, bewirkt die Gähmung nicht. Die Fähigkeit, welke der im Wasser lösliche Theil der Hefe besitzt, Gähmung hervorzubringen, beruht nicht auf einer Wirkung durch Contact; —; sie wird durch den aufgelösten Theil bewirkt in Folge einer Zersetzung, die er selbst erleidet". „Ein in einer Metamorphose begriffener organischer Körper veranlasst in anderen organischen Atomen eine Störung des Gleichgewichts der Anziehungen seiner Elemente".

Liebig's theorie is dus deze, dat het ferment gevormd wordt door de inwerking van de zuurstof van de lucht op bepaalde organische bindingen en dat de spontane ontleding van het ferment zich voortplant op andere aanwezige moleculen. Haar proefondervindelijke fundament bestaat uit slechts zeer weinige proeven van anderen, die hij niet de moeite heeft genomen te herhalen. Dat het ferment wordt gevormd door de zuurstof van de lucht was een gevolgtrekking van *Gay-Lussac*, die had waargenomen, dat vruchtensap, geconserveerd door verhitting in een gesloten vat, gaat gisten, wanneer men lucht laat toetreden. *Schwann* had echter reeds in 1837 bewezen, dat lucht, die door een verhitte buis geleid is, deze werking niet meer heeft, waaruit hij de juiste conclusie getrokken had, dat levende, in de lucht aanwezige, micro-organismen en niet de zuurstof de gisting teweegbrengen. Verder steunt de theorie hoofdzakelijk op één proef van *Thénard*, in welke bij twee opeenvolgende gistingen van 20 deelen oorspronkelijke gist resp. 13,7 en 10 deelen overgebleven waren, waaruit *Thénard* had besloten, dat de gist bij het gistingsproces ontleed wordt.

Dat *Liebig* zelf zijn positie niet erg sterk achtte, hoewel hij zijn theorie nooit heeft willen laten vallen, zou kunnen blijken uit den geprikkelden toon van zijn antwoord op enkele bedenkingen, die *Wöhler* naar voren bracht, doch ons niet bewaard zijn gebleven. Op 3 Juni 1839 schrijft hij hem nl.: „...finde ich wahrhaft Ursache, mich über Dich zu beklagen. Wenn sich unsere Freunde nicht die Mühe geben wollen, sich in eine Idee hineinzuendenken, wenn sie, anstatt dem Autor zu helfen, die Schwierigkeiten zu überwinden, ihm Schwierigkeiten in seinen Weg werfen, was bleibt dann den Anderen zu thun übrig, den Gleichgültigen, Indifferenten und denen, die uns übelwollen?"

In hetzelfde schrijven verduidelijkt hij zijn blijkbaar

zeer mechanistische voorstelling van het gistingsproces door de volgende vergelijking: „Eine Kugel, die sich in Bewegung befindet, berührt eine andere ruhende, was wird erfolgen? Entweder theilt die bewegende Kugel der ruhenden ihre Bewegung mit, sodass sie beide bewegen, oder die sich bewegende kommt in Ruhe und die ruhende in Bewegung. Dies ist nun die Gähmung.

Die Atome eines faulenden Körpers, des Ferments, sind in einer unablässigen Bewegung, sie wechseln ihren Ort, indem sie neue Verbindungen eingehen. Mit diesen sich bewegenden Atomen finden sich Zuckeratome in Berührung, deren Elemente mit einer schwachen Kraft zu Zucker zusammengehalten sind; die Bewegung der Atome des Ferments kann nicht ohne Einfluss sein auf die Atome der Elemente der damit gemischten Substanz, entweder wird ihre Bewegung aufgehoben oder die Atome der letzteren bewegen sich auch; das erstere erfolgt beim Sublimat, das andere erfolgt beim Zucker; die Zuckeratome, d.h. die Atome seiner Elemente, erleiden eine Ortsveränderung, sie ordnen sich auf eine Weise, dass sie fester zusammenhängen, dass sie dem Impuls nicht mehr folgen, d.h. zu Alkohol und Kohlensäure".

Ondanks haar groote tekortkomingen heeft deze theorie een twintigtal jaren onbedreigd de gedachten van chemici en biologen beheerscht. Des te grooter was echter de terugslag, toen een tegenspeler van naar mijn meening nog grooter formaat dan *Liebig* op het tooneel verscheen, *Pasteur*.

In 1860 verschijnt diens beroemde „Mémoire sur la fermentation alcoolique" 4). Het in deze verhandeling neergelegde werk van *Pasteur* moet als steeds uit door de helderheid van den gedachtengang, die o.a. blijkt uit de logische opeenvolging van zijn experimenten. Het gedeelte, dat voor ons van het meeste belang is, daar het van zoo grooten invloed is geweest op de ontwikkeling der enzymleer, is evenwel het meest hypothetisch gebleven. Over zijn uitkomsten van de bepaling der hoeveelheden barnsteenzuur en glycerine, die bij de alcoholische gisting ontstaan, schrijft hij nl. het volgende:

„Les variations dans les proportions de l'acide succinique, de la glycérine et par suite des autres produits de la fermentation ne doivent pas surprendre dans un phénomène où les conditions apportées paraissent devoir être si changeantes. Ce qui m'a surpris au contraire, c'est la constance habituelle des résultats. Les diverses analyses de ce Mémoire nous en offrent assez de preuves.

Je suis donc très-porté à voir dans l'acte de la fermentation alcoolique un phénomène simple, unique, mais très complexe comme peut l'être un phénomène corrélatif de la vie, donnant lieu à des produits multiples, tous nécessaires.

Mon opinion présente la plus arrêtée sur la nature de la fermentation alcoolique est celle-ci: L'acte chimique de la fermentation est essentiellement un phénomène corrélatif d'un acte vital, commençant et s'arrêtant avec ce dernier. Je pense qu'il n'y a jamais fermentation alcoolique sans qu'il y ait simultanément organisation, développement, multiplication de globules, ou vie poursuivie, continuée, de globules déjà formés. L'ensemble des résultats de ce Mémoire me paraît en opposition complète avec les opinions de MM. *Liebig* et *Berzelius*.

4) *L. Pasteur*, Ann. chim. (3) 58, 323 (1860).

Dira-t-on que la levûre se nourrit de sucre pour le rendre ensuite comme un excrément sous forme d'acool et d'acide carbonique? Dira-t-on au contraire que la levûre produit en se développant une matière telle que la pepsine, qui agit sur le sucre et disparaît aussitôt épuisée, car on ne trouve aucune substance de cette nature dans les liqueurs? Je n'ai rien à répondre au sujet de ces hypothèses. Je ne les admets ni ne les repousse et veux m'efforcer toujours de ne pas aller au delà des faits. Et les faits me disent seulement que toutes les fermentations proprement dites sont corrélatives de phénomènes physiologiques".

Volgens P a s t e u r staat of valt dus het gisting-proces met het leven van de gistcellen. Dat de gist een levend organisme is, bestaande uit kleine bolletjes, die zich voortplanten door knopvorming, was reeds in 1835 gevonden door C a g n i a r d e L a t o u r. In 1837 zou onafhankelijk van dezen S c h w a n n tot hetzelfde inzicht komen. Maar in 1839 had L i e b i g³⁾ gemeend zich door de volgende woorden hiervan af te kunnen maken: „Diese Naturforscher wurden durch diese Form verleitet, das Ferment für belebte organische Wesen, für Pflanzen oder Tiere zu erklären, welche zu ihrer Entwicklung die Bestandtheile des Zuckers sich aneignen und in der Form von Kohlensäure und Alkohol als Excremente von sich geben, sie erklären hieraus die Zersetzung des Zuckers und die Vermehrung der Masse des zugesetzten Ferments bei der Biergährung.

Diese Ansicht widerlegt sich von selbst, in reinem Zuckerwasser verschwinden bei seiner Gährung die sogenannten Saamen mit den Pflanzen, die Gährung findet statt, die Zersetzung des Zuckers erfolgt mit der des Ferments, ohne dass man eine Entwicklung oder Reproduktion der Saamen, Pflanzen oder Tiere bemerkt, welche als die Ursache des chemischen Prozesses von diesen Naturforschern angesehen wird".

L i e b i g heeft bijna tien jaren laten verstrijken, vóór hij P a s t e u r antwoordde. Zijn drukke ambts-nen andere maatschappelijke bezigheden — het gewone lot van een groot man van wetenschap in het laatste deel van zijn loopbaan — zullen het verschijnen van zijn antwoord zeker vertraagd hebben, doch zeker heeft hij zich al die jaren ook intensief met de gisting en aanverwante vraagstukken bezig gehouden. Zijn biograaf J. V o l h a r d⁵⁾, omstreeks 1870 L i e b i g's assistent, schrijft: „Der Band 58 der Annales de Chimie aus L i e b i g's Nachlasz liegt vor mir; die Blätter, die P a s t e u r's ausführliche Abhandlung enthalten, tragen die Spuren häufigen Studiums, sie sind fast so vernutzt wie die Blätter einer von einigen Brüdern nacheinander gebrauchten Schulgrammatik. Auf seinen Spaziergängen sprach L i e b i g damals kaum von etwas anderem als von Fermenten und Gährung. Die Ueberanstrengung bei diesen Arbeiten mag wohl die schwere Krankheit mit veranlaszt haben, die ihn unmittelbar nach Fertigstellung jener Entgegnung befiel und im Winter 1869 auf 1870 dem Tode nahe brachte".

L i e b i g stelt zich in deze, zijn laatste, groote verhandeling⁶⁾ — hij overleed in 1873 — niet ten doel, de kern van zijn eigen theorie, de spontane ontleding van het ferment en de overdracht hiervan op andere stoffen, te bewijzen; hij gaat uitsluitend in op de

vraag: „Is een ferment een levend of dood agens?" „Auf das, was ich zu erklären versuchte, nämlich die Spaltung der gährungsfähigen Substanz in Berührung mit der Hefenzelle, ist P a s t e u r nicht eingegangen, und indem er uns mit einem „Lebensacte" als den Grund der Gährung abfindet, setzt er an die Stelle einer Erklärung eine Thatsache, die für sich der Erklärung bedarf".

„Von dem chemischen Standpunkte aus, den ich nicht aufgeben möchte, ist ein „Lebensact" ein „Bewegungszustand", und in diesem Sinne genommen steht die Ansicht P a s t e u r's nicht im Widerspruch mit der meinigen und ist keine Widerlegung derselben".

De gist is nu ook voor L i e b i g niet meer een doode organische stof; hij vervolgt nl.: „Es könnte sein, dass der physiologische Prozess in keiner anderen Beziehung zu dem Gährungsprozess steht, als dass durch ihn in der lebenden Zelle der Stoff erzeugt wird, welcher durch eine ihm eigene Wirkung, ähnlich der des Emulsins auf Salicin und Amygdalin, das Zerfallen des Zuckers und anderer organischer Atome herbeiführt; der physiologische Prozess würde in diesem Falle nothwendig sein um diesen Stoff zu erzeugen; aber mit der Gährung an sich würde er in keiner weiteren Verbindung stehen".

W ö h l e r voelt zich door dit antwoord aan P a s t e u r zeer bevredigd. Op 26 Januari 1870 schrijft hij nl. aan L i e b i g: „Ich habe Deine Abhandlung mit grösster Aufmerksamkeit studirt. Ich will Dir nicht schmeicheln, wenn ich sage, dass ich sie in Form und Inhalt für eine Deiner besten Productionen halte, auch darin so ausgezeichnet, dass die vollständige Widerlegung der Ansichten von P a s t e u r in so anständiger Form geschehen ist, dass Niemand Dich einer persönlichen Polemik wird beschuldigen können. Mit logischer Schärfe und überzeugender Beweisführung hast Du Deine Ansicht über die Vorgänge dargelegt, und Jeder, der Dich zu verstehen im Stande ist, muss sich sagen: es ist so und kann anders nicht sein. Bei mir wenigstens hast Du jede Spur von Zweifel hinweggeräumt. Ich habe ja immer, wenn von dem vitalen Vorgang bei der Gährung als deren Ursache die Rede war, die analogen Wirkungen des Emulsins, Pepsins, der Diastase etc. vor Augen gehabt, die sich nicht auf diese Weise erklären lassen, und die daher von den Anhängern P a s t e u r's mit Stillschweigen übergangen werden".

Dit schrijven is in het bijzonder daarom het citeeren waard, daar er uit blijkt, dat vele tijdgenooten P a s t e u r's voorstelling van de alcoholische gisting stilzwijgend hadden overgebracht op alle enzymatische reacties. Dit was echter iets, dat P a s t e u r zelf zeker niet bedoeld had, hetgeen blijkt uit het laatste deel van ons citaat uit de „Mémoire sur la fermentation alcoolique", waarin hij spreekt over de mogelijke vorming door de gist van stoffen als pepsine.

Thans, nog eens weer zeventig jaar later, is het niet zoo moeilijk te zien, hoe het kwam, dat P a s t e u r en L i e b i g niet tot volkomen overeenstemming konden komen. P a s t e u r miste nog het inzicht, en L i e b i g blijkbaar eveneens, want anders zou hij dit wel duidelijk tot uiting gebracht hebben, dat er geen physiologisch proces denkbaar is, dat niet gebaseerd is op enzymatische reacties, dat de enzymen als het ware de chemische werktuigen van de levende cel zijn. Zij zagen het chemisme van het gebeuren in de levende

⁵⁾ J. Volhard, Justus von Liebig, Leipzig, 1909; 2e deel, bladz. 88.

⁶⁾ J. von Liebig, Ann. 153, 1 (1870).

cel nog niet als een harmonisch geordend samenstel van chemische reacties, gekatalyseerd door talloze enzymen. Als Liebig volgens het bovenaangehaalde citaat over het gistingenzyme zegt: „... der physiologische Prozess würde in diesem Falle notwendig sein um diesen Stoff zu erzeugen; aber mit der Gährung an sich würde er in keiner weiteren Verbindung stehen”, is het eerste deel van deze zinsnede ongetwijfeld juist, uit het tweede deel blijkt echter, dat hij de gisting nog als iets bijkomstigs ziet voor het leven van de gistcel, m.a.w. dat voor hem het gebeuren in de levende cel nog niet is één, onverbreekelijk geheel.

Een mijlpaal op den weg, die zou leiden tot dit begrip, is de ontdekking van de celvrije gisting door E d u a r d B u c h n e r in 1894. Dit is één der mooiste voorbeelden van een zogenaamde toevalsontdekking, voor welke toch de geniale blik van den grooten natuurvorscher noodig is om haar te doen ⁷⁾.

E d u a r d B u c h n e r's broeder H a n s, hoogleeraar in de hygiëne te München, had in 1890 ontdekt, dat men door de inwerking van alkaliën aan bacteriën eiwitachtige stoffen kon onttrekken, die, wanneer zij bij proefdieren werden ingespoten, etterige ontstekingen, gepaard gaande met koorts, veroorzaakten. Doch tevens leken zij de dieren tegen bepaalde levende ziektekiemen te immuniseeren. Voor hij met dit werk verder ging, pleegde hij overleg met E d u a r d B u c h n e r, toentertijd buitengewoon hoogleeraar in de analytische en pharmaceutische chemie te Tübingen. De beide broeders kwamen tot het besluit, dat in de eerste plaats de werking onderzocht zou moeten worden van zoo weinig mogelijk gedenatureerde eiwitten, afkomstig van micro-organismen. Deze eiwitten zouden misschien verkregen kunnen worden door de cellen eenvoudig mechanisch stuk te maken, dus door ze te wrijven met fijn zand, glaspoeder of iets dergelijks. Als eerste object van onderzoek kozen zij gist. Bij de technische uitvoering der plannen is de medewerking van H a n s B u c h n e r's assistent M a r t i n H a h n van veel beteekenis geweest. Aan hem zijn te danken het wrijven van de gist met kwartszand en infusoriënaarde en het uitpersen van de verkregen pasta met de hydraulische pers, thans in de biochemische laboratoria veelal genoemd „B u c h n e r-pers”. Op deze wijze gaat men nu nog te werk bij de bereiding van „gistperssap volgens B u c h n e r”. H a h n's medewerking schijnt zich tengevolge van een langdurige afwezigheid voorloopig hiertoe beperkt te hebben.

Daar het perssap aan een snel bederf onderhevig bleek te zijn, trachtte H a n s B u c h n e r het op de wijze van vruchten en vruchtensappen te conserveeren door een groote hoeveelheid suiker toe te voegen. Toen nu E d u a r d B u c h n e r in zijn vacantie uit Tübingen naar München kwam en hem het conserveeren van gistperssap door suiker gedemonstreerd zou worden, merkte hij een levendige gasontwikkeling op, hetgeen hem onmiddellijk op de gedachte bracht, dat hier blijkbaar de celvrije alcoholische gisting verwezenlijkt was!

Men zal zich wellicht afvragen, hoe het toch mogelijk geweest is, dat deze ontdekking zoo lang op zich heeft laten wachten, daar het toch zeer voor de hand lag, den strijd tusschen Liebig en Pasteur op

deze wijze te beslechten. Men kan zich voorstellen, dat de groote autoriteit van P a s t e u r hier remmend gewerkt heeft, doch bovenal schijnt men overtuigd geweest te zijn van de onmogelijkheid om gisting teweeg te brengen door gedestrueerde gistcellen op grond van de proeven van L ü d e r s d o r f f uit 1846, die gistcellen stuk gewreven had op een matgeslepen glasplaat, doch bij de gistingproef geen enkel gasballetje waargenomen had. Trouwens, ook al hadden zich velen moeite gegeven, dan zou het nog geenszins ondenkbaar geweest zijn, dat het succes jaren lang op zich had laten wachten. Wij weten thans op welke finesses het aankomt, aan welke bij de werkmethode van H a h n toevalligerwijze voldaan was.

Wij kunnen wel zeggen, dat met de ontdekking van E d u a r d B u c h n e r de eerste moeilijke periode van de begripsvorming in de enzymleer was afgesloten. Men was tot de overtuiging gekomen, dat alle levensverschijnselen berusten op chemische reacties, die verlopen onder den invloed van katalytisch werkzame stoffen, de biokatalysatoren, enzymen of fermenten, die op de één of andere wijze van de celmassa losgemaakt en in oplossing gebracht moeten kunnen worden. Het zou de taak van de 20^e eeuw zijn, deze stoffen af te zonderen, te zuiveren en hun chemischen bouw te bepalen.

De eerste grootscheepsche poging daartoe werd gedaan door R i c h a r d W i l l s t ä t t e r. Ziehier, hoe hij na een zeer succesrijke loopbaan als zuiver organisch chemicus er toe kwam zich op dit netelige gebied der biochemie te begeven.

In het voorwoord tot zijn in 1928 uitgegeven verzamelde onderzoekingen over enzymen ⁸⁾ beschrijft W i l l s t ä t t e r, hoe hij gedurende den vorigen oorlog door de ongunstige omstandigheden voor wetenschappelijk werk gedwongen werd zijn onderzoekingen over de anthocyanen en over de bloedkleurstof te laten liggen en hij zijn werkkring aan het Kaiser Wilhelm-Institut te Berlin-Dahlem verwisselde tegen een professoraat te München. Hij troost zich over het onvoleindigd blijven van de genoemde onderzoekingen met de gedachte, dat de voortzetting hiervan bij mannen als R. R o b i n s o n voor de anthocyanen en H. F i s c h e r voor de bloedkleurstof in goede handen is. Voor zijn eigen overgang op de enzymen „war ausschlaggebend der Drang, den Bereich und die Methodik der organischen Chemie zu erweitern, in dunkle Gebiete und angrenzende fremde Disziplinen Pfade zu schlagen, unabhängig von praktischen Rücksichten und von der Meinung anderer. Wie schon oft, so durfte ich wieder wagen, nur zu meiner Freude zu arbeiten, ohne Gedanken an Erfolg. Die Wegstrecke eines Menschenlebens ist so kurz, verlockender als die systematische Arbeit schien mir die Möglichkeit, neuartige Probleme in Angriff zu nehmen, auf neuen Wegen den Schülern Lebensaufgaben zu stellen”.

Zoals uit deze woorden reeds blijkt, was tot op den tijd, dat W i l l s t ä t t e r zijn onderzoekingen aanving, de chemie der enzymen een duister gebied gebleven. Ook hij is er evenwel niet in geslaagd, het vraagstuk van den bouw der enzymen tot een oplossing te brengen. Zelfs is het hem niet gelukt, één enzym in kristallijnen toestand — deze geldt als kenmerk van hooge zuiverheid — af te zonderen; het uit-

⁷⁾ Zie: M. G r u b e r, Münch. med. Wochschr. 55, 342(1908); M. H a h n, ibid. 55, 515 (1908).

⁸⁾ R. W i l l s t ä t t e r, Untersuchungen über Enzyme, Berlin, 1928.

eindelijke doel van den organicus, de structuurbe-
 ling en de synthese, is voor hem dus nog geheel buiten
 zicht gebleven. Maar wèl is van buitengewoon groot
 belang geweest, dat *Willstätter* zijn adsorptie-
 methodes heeft ingevoerd, methodes waarbij de groote
 gevoeligheid der enzymen tegenover reagentia ten
 zeerste ontzien wordt en die zóó specifiek zijn, dat het
 gelukte zeer ingewikkelde natuurlijke mengsels van
 nauw verwante enzymen in hun componenten uiteen
 te leggen.

Men moet het echter eens zijn met *O. Warburg*⁹⁾,
 wanneer deze schrijft: „aber die eigentliche
 Fermentchemie beginnt erst im Jahre 1926“, het jaar,
 na hetwelk *Willstätter* slechts weinig meer aan
 zijn omvangrijke oeuvre heeft kunnen toevoegen. In
 dat jaar werd nl. voor het eerst een enzyme, de urease
 — een plantaardig enzyme, dat ureum omzet in am-
 moniumcarbonaat —, in kristallijnen vorm verkregen.
Degene, wien dit gelukte, de Amerikaan *J. B. Sumner*¹⁰⁾,
 beschrijft zijn ontdekking met de volgende
 woorden: „In May 1926 I discovered how to obtain
 from jack bean meal microscopic protein crystals
 which possess an intense urease activity. The method
 of preparing the crystals is extremely simple. One stirs
 100 g of finely ground jack bean meal for a few
 minutes with 500 cm³ of 31.6 per cent. acetone and
 pours on a filter. The apparatus is placed at once in
 an icechest and left over-night. The next day the fil-
 trate will be found to contain the crystals. If a good
 grade of meal has been used more than 60 per cent.
 of the ureum activity of the filtrate will be found in
 the crystals. This amounts to about 25 per cent. of the
 total urease in the 100 g of jack bean meal“.

Dit fraaie resultaat werd evenwel eerst verkregen
 na talloze vruchteloze pogingen door denzelfden
 onderzoeker. Er zijn op het oogenblik reeds vele
 enzymen in kristallijnen vorm verkregen, doch nim-
 mer is de bereidingsmethode weer zóó verbluffend
 eenvoudig geweest. De weg, die vrij zeker leidt tot
 het verkrijgen van gekristalliseerde enzymen is eigen-
 lijk gebaad door *Northrop* en *Kunitz* eener-,
 door *Warburg* anderzijds. Deze methodes komen
 steeds neer op het gefractioneerde neerslaan, resp.
 kristalliseeren der enzymen door de toevoeging van
 zouten als ammoniumsulfaat, magnesiumsulfaat, natri-
 umchloride, bij verschillende waterstofionenconcentra-
 ties. *Northrop* en *Kunitz* hebben hun groote
 triomphen gevierd op het gebied van de enzymen der
 spijsverteringsorganen, *Warburg* op het gebied
 van de ademhalings- en gistingenzymen. Voorwaar-
 de tot het gelukken was aanvankelijk het beschikbaar
 zijn van vele kilogrammen van dikwijls zeer kostbaar
 uitgangsmateriaal, doch gaandeweg heeft men zooveel
 ervaring in dit werk verkregen, dat men thans ook
 reeds objecten in bewerking kan nemen, die slechts
 in kleine hoeveelheden verkrijgbaar zijn. Eén der laat-
 ste successen van twee medewerkers¹¹⁾ van *War-
 burg* is bijv. geweest de afzondering van een ge-
 kristalliseerd enzyme uit 200 g gedroogde *Jensen*-
 sarkomen van ratten.

Alle enzymen — een vijf en twintigtal —, die men
 tot dusver in kristallijnen toestand heeft kunnen af-

zonderen, zijn gebleken eiwitten te zijn. Bij vele dezer
 enzymen heeft men bijzondere, reversibel afsplitsbare,
 zoogenaamde prosthetische groepen gevonden. Bij an-
 dere is dit nog niet gelukt; wellicht zijn dit dan ook
 geen geconjugeerde eiwitten. Verscheidene dezer en-
 zymen zijn gekenmerkt door de aanwezigheid van een
 metaal, nl. Fe — als bestanddeel van een haemine dat
 de prosthetische groep vormt —, voorts Cu, Mg, Zn.

Bij de eiwitsplitsende enzymen van de spijsver-
 teringsorganen, die, zooals reeds gezegd, voornamelijk
 door *Northrop* en *Kunitz* zijn geïsoleerd¹²⁾, —
 pepsine, trypsine, chymotrypsine, carboxypeptidase —,
 heeft men geen prosthetische groep kunnen ontdek-
 ken. Men is er thans wel van overtuigd, dat de ver-
 kregen eiwitkristallen inderdaad kristallen der enzy-
 men zijn en dat deze laatste niet als zeer actieve bij-
 mengsels in zeer kleine concentratie in of aan de kris-
 tallen aanwezig zijn. Dit is bijv. gebleken uit proeven
 over de reversibele denatureering van het eiwit. Met
 voortschrijdende denatureering verdwijnt ook de acti-
 viteit, welke terugkeert, wanneer de denatureering on-
 gedaan gemaakt wordt. Ook de urease behoort tot de
 enzymen zonder prosthetische groep. In dit geval bleek
 het eiwit een sterke absorptieband bij 254 m μ te be-
 zitten. Bestraling met licht van deze golflengte had
 inactivering van het enzyme tot gevolg, een fraai
 bewijs voor de stelling, dat de kristallen werkelijk
 ureasekristallen zijn¹³⁾.

Bij alle gekristalliseerde enzymen, die in verband
 staan met gisting en ademhaling¹⁴⁾, heeft men prosthe-
 tische groepen en/of metalen ontdekt. Ook hier is geen
 twijfel meer mogelijk, dat de enzymen eiwitten zijn.

Men heeft de structuur der prosthetische groepen
 kunnen ophelderen en gevonden, dat zij steeds dubbele
 bindingen bevatten, die, althans wanneer de prosthe-
 tische groep niet van haar „drager“ (het eiwit) losge-
 raakt is, gemakkelijk waterstof kunnen opnemen en
 weer afstaan. De metalen Fe en Cu kunnen een rever-
 sibele valentiewisseling ondergaan. En daar al deze
 enzymen reductie-oxydatie-reacties teweeg brengen,
 welke neerkomen op opneming en afgifte van water-
 stof of van electronen, heeft men dus eenig inzicht in
 het mechanisme der werking van deze enzymen ge-
 kregen. Volgens de moderne zienswijze is het begin-
 sel, waarop de biologische oxydatieverschijnselen be-
 rusten, de overdracht van waterstof van de verbran-
 dingssubstraten naar de zuurstof van de lucht door
 middel van een meer of minder lange keten van reductie-
 oxydatie-reacties. De stoffen, die hierbij op rever-
 sibele wijze van den geoxydeerden in den gereduceer-
 den vorm overgaan, zijn nu de enzymen, i.c. de adem-
 halingsenzymen.

Nemen wij als voorbeeld de oxydatie van alcohol.
 Alcohol in verdunde waterige oplossing geeft geen
 waterstof af aan de zuurstof van de lucht, echter wèl
 aan een in de gist voorkomend enzyme, de alcohol-
 dehydrogenase. Dit enzyme geeft de opgenomen
 waterstof af aan een ander enzyme, het zoogen. gele
 ademhalingsenzyme en dit laatste kan tenslotte deze

¹²⁾ Een overzicht met volledige literatuurvermelding betref-
 fende de gekristalliseerde enzymen, met uitzondering van de
 ademhalings- en gistingenzymen, vindt men bij *J. H. North-
 rop*, *Tabulae Biologicae* 18, 76 (1940).

¹³⁾ *F. Kubowitz* en *E. Haas*, *Biochem. Z.* 257, 337
 (1933).

¹⁴⁾ Nieuwste samenvatting bij *W. Franke*, resp. *H. Theor-
 ell* in *Nord-Weidenhagen*, *Handbuch der Enzymo-
 logie*, Leipzig, 1940.

⁹⁾ *O. Warburg*, *Ergebnisse der Enzymforsch.* 7, 210
 (1938).

¹⁰⁾ *J. B. Sumner*, *ibid.* 1, 295 (1932).

¹¹⁾ *F. Kubowitz* en *P. Ott*, *Naturwissenschaften* 29, 590
 (1941).

waterstof weer afstaan aan de zuurstof van de lucht. Hier hebben wij dus uitsluitend met dubbele omzettingen te doen en men kan hiermede het vraagstuk van de werking dezer enzymen voor den biochemicus als afgedaan beschouwen om het verder aan den physico-chemicus over te laten.

Zoo eenvoudig is het echter niet geheel en al. Wij hebben nl. leeren onderscheiden tusschen gedissocieerde- en ongedissocieerde enzymen. Het bovengenoemde gele ademhalingsenzyme is ongedissocieerd, d.w.z. de prosthetische groep is vast aan den drager gebonden. Vele dehydrogenasen daarentegen, o.a. de alcoholdehydrogenase, zijn sterk gedissocieerd. Het eiwit en de prosthetische groep zijn voor een groot deel vrij naast elkaar aanwezig. Men noemt de vrije prosthetische groep het coenzyme.

Het is nu de vraag, of er een principieel verschil is tusschen het coenzyme en het substraat¹⁵⁾, m.a.w. of men zich niet moet voorstellen, dat beide aan het oppervlak van het eiwitdeeltje geadsorbeerd worden en beide door de bijzondere werking, de *enzymwerking* van dit deeltje, geactiveerd worden en in dien vorm met meetbare snelheid met elkaar kunnen reageren. En dan is natuurlijk ook de voorstelling zeer aannemelijk, dat eveneens bij de ongedissocieerde enzymen het substraat uitsluitend met de prosthetische groep kan reageren, nadat het aan het oppervlak van den drager geadsorbeerd en geactiveerd is.

Doch ook hiermede is het vraagstuk van de werking dezer enzymen teruggebracht tot een vraagstuk, welks verdere bewerking de physico-chemicus ter hand moet nemen: het is, ook in dezen vorm, verder een probleem, dat zich in wezen niet onderscheidt van andere vraagstukken der reactiesnelheid.

665.451 : 541.182.021 : 543.8

DE SAMENSTELLING VAN DE BESCHERMENDE LICHAMEN VAN HET ASFALTBITUMENMICEL

door

F. J. NELLENSTEYN en J. P. KUIPERS.

Wanneer men asfaltbitumen behandelt met de 20—50-voudige hoeveelheid aether krijgt men een vrij ruwe scheiding tusschen micel en medium. Het onoplosbare (de aetherasfaltenen) kan men door extractie gedurende een week (8 uur per dag) met aether voor het grootste deel van het nog in het neerslag aanwezige medium bevrijden. Men kan deze extractie tot in het oneindige voortzetten; na een week echter gaat de extractie reeds uiterst langzaam, een teken, dat er sterke adsorptieve krachten werkzaam zijn, die de extractie tegenwerken. Men is dan reeds begonnen met de aantasting van het micel zelf; het is natuurlijk niet mogelijk, om een scherpe grens te trekken, doch in het algemeen kan men aannemen, dat men na een extractie van 48 uur practisch zuiver micel in handen heeft. Het moet dan alleen nog

bevrijd worden van de laatste resten aether en water, welke zeer hardnekkig geadsorbeerd blijven. Het beste geschiedt dit door de asfaltenen in een U-vormige buis te brengen in een oliebad van ongeveer 120° en er een drogen stroom stikstof over te leiden tot constant gewicht.

Wanneer men de samenstelling van een organische stof, zooals van het asfaltbitumenmicel, wil bepalen, zal men allicht, naar het voorbeeld van andere onderzoekingen, geneigd zijn te trachten bepaalde verbindingen te isoleren, hetzij direct, hetzij na omzetting in andere.

Er zijn verschillende pogingen in die richting gedaan, welke, wat betreft de beschermende lichamen, geen succes opgeleverd hebben. Men vraagt zich daarom af, of de premisse, dat de bescherming van de kern van het asfaltbitumenmicel geschiedt door bepaalde chemische verbindingen, wel juist is. Later zullen wij zien, dat er inderdaad alle reden tot twijfel bestaat. Vóór men zich echter bezig houdt met de vraag tot welke verbindingen de eventueel aanwezige CH₃-, CH₂-, CH- en C-groepen met elkaar verbonden zijn, kan men ook eerst nagaan welke van deze groepen werkelijk aanwezig zijn en in welk percentage. Men kan dit afleiden uit de chemische samenstelling van de aetherasfaltenen, het gedrag ten opzichte van sterk zwavelzuur en verschillende verkolings- en andere reacties.

De chemische samenstelling van het asfaltbitumenmicel en de C : H verhouding.

Deze laatste wisselt voor de meeste asfaltenen van 0.9 tot 1.4, zooals uit de volgende voorbeelden blijkt.

Daar de kern van het micel waterstofvrij is, moeten de beschermende lichamen waterstofrijker zijn. Dit blijkt ook uit het gedrag ten opzichte van sterk zwavelzuur. De koolwaterstoffen, die door geconcentreerd zwavelzuur aangetast worden, behooren vooral tot de aromaten en tot de onverzadigde verbindingen.

Aetherasfaltenen uit:	% C	% H	C : H
Trinidad asfalt	78.1	7.6	1.17
Indisch asfaltbitumen	88.1	6.7	0.91
Syrische asfalt	77.0	8.2	1.27
Gilsonite	84.7	10.1	1.43
Mexicaansch asfaltbitumen	81.6	7.5	1.10
Boetonasfalt	78.5	8.1	1.24
Venezolaansch asfaltbitumen	84.4	6.8	0.97

Beschouwt men dit in verband met de aanwezigheid van CH₃-, CH₂-, CH- en C-groepen, dan kan men dit ook zoo formuleeren, dat de aantasting door zwavelzuur een reactie is op CH- en C-groepen. C₂H₄ met de 2 eindstandige CH₂-groepen, alsmede de in vertakte ketens voorkomende CH-groepen, die tot de gesubstitueerde CH₂-groepen te rekenen zijn, kunnen hierbij buiten beschouwing blijven.

Terwijl de C : H verhouding bij het asfaltbitumenmicel en ook bij het asfaltbitumen zelf steeds ver onder de 1 : 2 blijft, is de aantasting van asfaltbitumen door zwavelzuur betrekkelijk gering. Sulfo-natie en additie hebben slechts in geringe mate plaats; er treedt eenige oxydatie onder SO₂-vorming op, wat vooral bij sterk geëxtraheerde asfaltenen te verwachten is. Op de geringe aantasting van zwavelzuur

¹⁵⁾ M. Dixon en L. G. Zerfas, Biochem. J. 34, 371 (1940).

¹⁾ H. Abraham en E. Brühl, Asphalte und verwandte Stoffe. Halle 1939, p. 36 e.v.

berust ook een bepaling van asfaltbitumen in asfaltbitumen-teermengsels²⁾.

Het feit, dat het asfaltbitumenmicel volgens de chemische samenstelling een sterk onverzadigd of aromatisch karakter moet hebben, en volgens de reactie met sterk zwavelzuur noch het een, noch het ander, houdt natuurlijk daarmede verband, dat een belangrijk gedeelte van de koolstof als zoodanig in de kern aanwezig moet zijn. De rest kan dan hoofdzakelijk als CH_2 in de beschermende lichamen teruggevonden worden. Bij een verhouding van 1 C op 1 CH_2 in de beschermende lichamen is de totale samenstelling CH. *Verkolingsreacties* kunnen hierover nader uitsluitel geven.

Wij hebben deze verkoling uitgevoerd onder doorleiding van stikstof, welke met chromoacetaat en een gloeiende koperspiraal volledig zuurstofvrij gemaakt was. De verkoling had plaats in een kwartsbuis, welke op dezelfde wijze met MnO_2 gevuld was als bij de elementenbepaling volgens *Heslinga*³⁾; het MnO_2 wordt op $\pm 400^\circ$ verhit. De verbrandingsproducten, door tot 160° verhit MnO_2 van SO_2 en SO_3 bevrijd, werden opgevangen in zwavelzuur en natronkalk en vervolgens in zwavelzuur, zooals bij de elementenbepaling. Van de stof wordt 80—100 mg afgewogen in een porceleinen schuitje. Zoodra de weegbuisjes constant zijn, worden zij met stikstof gevuld gewogen en de verkoling ingezet. Het schuitje wordt daartoe eerst met een gasbrander van boven verhit; daarna wordt ook van onder zacht verwarmd. Zoodra het schuimen ophoudt, kan met de volle vlam verhit worden en dit kan een kwartier worden voortgezet. De vluchtige producten condenseeren gedeeltelijk achter het schuitje; deze verdampt men weder en laat afkoelen. Hierna verwijderd men het schuitje met kool, en leidt nu zuurstof in, waardoor onverbrande producten geoxydeerd worden. Vervolgens worden verbrandingsbuis en weegbuizen doorgespoeld met stikstof en gewogen. Met verschillende asfaltbitumina werden de volgende resultaten verkregen:

Aetherasfaltene uit:	% kool in schuitje		in weegbuisjes			gem.	C : H verhouding in vluchtig
		gem.	% C	gem.	% H		
Indisch asfaltbitumen	62.2	62.2	30.9	29.9	5.40	5.48	1 : 2.2
	62.2		29.4		5.50		
	62.2		29.4		5.55		
Venezolaansch asfaltbitumen (met lucht geblazen)	47.3	47.9	40.0	40.1	6.85	6.83	1 : 2.0
	48.4		40.2		6.80		
Venezolaansch asfaltbitumen (destillatieresidu)	52.0	52.3	38.0	38.1	6.1	6.2	1 : 2.0
	52.6		38.1		6.3		
Trinidad asfalt	40.6	40.3	40.6	41.3	7.0	6.8	1 : 2.0
	40.0		—		7.0		
	40.3		42.0		6.4		

Neemt men het gehalte aan S, N en O in aanmerking, dan blijkt de verbranding der vluchtige

²⁾ J. Marcusson, Die natürlichen und künstlichen Asphalte. Berlin 1921, p. 106 & H. Mallison, Z. Verkehrstechnik 45, 121 (1928).

³⁾ H. ter Meulen en J. Heslinga, Nieuwe methoden voor elementairanalyse.

producten vrijwel volledig te zijn; vermoedelijk ontwijken sporen CH_4 , wat echter op de gevonden C : H verhouding nauwelijks van invloed kan zijn. Een volledige verkoling tot 100 % C bereikt men op deze wijze niet.

Het vinden van een C : H verhouding, die in 3 gevallen precies 1 : 2.0 bedroeg en in een vierde geval 1 : 2.2 wijst er wel zeer sterk op, dat de CH_2 -groep in de beschermende lichamen de hoofdgroep vormt, wat dan ook in verband met het gedrag tegenover zwavelzuur als zeker mag aangenomen worden. Niettemin zij er hier op gewezen, dat men met de interpretatie dezer verkolingsreacties zeer voorzichtig moet zijn, daar bijv. de mogelijkheid van een uiteenvallen van CH-groepen in C en H niet uitgesloten is. Als bevestiging van de conclusies uit het gedrag tegenover zwavelzuur blijven zij echter van waarde.

Behalve door verbranding der vluchtige verkolingsproducten, kan men de samenstelling der beschermende lichamen ook berekenen uit de samenstelling der aetherasfaltene en het percentage verkolingsresidu.

De vraag is thans, hoe moet men zich deze CH_2 groepen gecombineerd denken, tot bepaalde complexen, chemische verbindingen of in zelfstandig adsorptie-evenwicht met de koolstof en andere kernen? Hierbij neme men het volgende in aanmerking:

Wat men met een weinig gelukkig gekozen term chemische verbindingen noemt, zijn eigenlijk chemische individuen. Het typisch „organische” in de koolstof-chemie bestaat niet alleen uit de onderlinge binding der C-atomen tot lange reeksen, doch vooral in de chemische individualiteit der dikwijls zeer gecompliceerde stoffen, welke individualiteit tot uiting komt in het ontstaan van *vaste, kristallijne stoffen met een bepaald smeltpunt*. In deze chemische individuen moet men een evenwicht der chemische bindingen aannemen, dat bij de meeste soorten orga-

nische stoffen, ook bij de hogere termen der homologe reeksen, nog gemakkelijk ontstaat.

Bij de koolwaterstoffen echter ziet men het volgende:

Slechts een paar van de hooge koolwaterstoffen toonen een duidelijke chemische individualiteit en wel

voornamelijk de aromaten, zoals anthraceen, naphthaleen; deze zijn ook uit mengsels gemakkelijk te isoleren. Van de hoogere aliphaten zijn alleen de paraffinen gemakkelijk af te scheiden, doch alleen als groep, niet als individu. De polymethyleen-verbindingen toonen reeds bij de lagere termen verschijnselen, die op een geringe chemische individualiteit wijzen, nl. de ringverwijdingen en vernauwingen, die bij verschillende reacties optreden. Dit is van belang, omdat de polymethyleen-verbindingen dezelfde bouwstenen (CH_2 -groepen) hebben als de beschermende lichamen van het asfaltbitumenmicel⁴⁾.

Vroeger werd er dezerzijds reeds op gewezen, dat de destillatie der hoogere aardoliefracties zoodanig verloopt, dat er van een physische scheiding van chemische verbindingen geen sprake kan zijn⁵⁾, doch dat hierbij een zoodanige hergroepering van één- en meer-C-atomige groepen plaats heeft, dat een waterstofrijker product overgaat en een koolstofrijker residu achterblijft.

Bekend is de dissociatie van hexaphenylaethaan, waarbij de dissociatie tot triphenylmethyl plaats heeft aan de aliphatische binding. Behalve op deze bekende verschijnselen, kan hier nog op het volgende, nieuwe feit gewezen worden:

Wanneer men paraffine met de 8-voudige hoeveelheid jodium tot 150° verhit, gebeurt er niets; men vindt alle paraffine terug. Mengt men echter dezelfde paraffine met asfaltbitumen zoodanig, dat het mengsel bijv. 5% paraffine bevat en laat men het mengsel dezelfde bewerking met jodium ondergaan, dan vindt men ten hoogste de helft van de paraffine terug. Een storende invloed van het asfaltbitumen kan hier uitgesloten geacht worden, daar dit door het jodium verkoold wordt. Paraffine, opgelost in asfaltbitumen, gedraagt zich dus niet als een component van een mengsel; het geval doet sterk denken aan het oplossen van verschillende zouten, bijv. kaliumchloride en natriumnitraat in water. Zij zijn er wel uit te winnen, maar zij kunnen toch niet als zoodanig in het water aanwezig geacht worden.

Al deze feiten wijzen er dus op, dat er in mengsels van hoogere koolwaterstoffen, ook zonder de aanwezigheid van koolstof of andere kernen, van het bestaan van chemische individuen nauwelijks sprake zal zijn. De karakteriseering dezer mengsels moet dan ook niet gaan in de richting van het zoeken naar chemische individuen, doch veeleer in het vinden van algemeene kenmerken. De onderzoekingen van Waterman, Vlughter en Leendertse⁶⁾, waarbij ringen en vertakkingen in het algemeen bepaald worden, zonder isolatie van verbindingen, gaan duidelijk in deze richting.

Wat zal nu de invloed van koolstof- en andere kernen zijn? Zeer waarschijnlijk een verdere verzwakking der chemische individualiteit door de algemeene attractie, die er van de kernen uitgaat.

Voor de karakteriseering dezer systemen komt het daarom in de eerste plaats aan op de bepaling van den aard en het percentage der groepen en eerst daarna op de onderlinge bindingen dezer groepen. De

hoofdbestanddeelen zijn CH_2 voor de beschermende lichamen en C voor de kernen; het zijn de beide essentiele componenten van het asfaltbitumenmicel, zonder welke geen asfaltbitumen mogelijk is, terwijl buiten deze componenten niets noodig is. *De grondformule, welke de basis vormt voor alle asfaltbitumina is dan ook zeer eenvoudig*, nl. $\text{C}_m + n\text{CH}_2$.

Van de andere elementen, die in asfaltbitumen voorkomen, nl. S, N en O, is het laatste element, zooals uit de onderzoekingen over de zgn. verschilasfalteneen blijkt, voor de bescherming van de koolstofkernen van minder belang, doch de beide andere elementen zijn dit zeker wel. De beschermende werking der N-groepen kan misschien de verklaring geven voor het verschillende gedrag van gasvormig zoutzuur ten opzichte van Gilsonite in vergelijking met de meeste andere asfaltbitumina⁷⁾.

Het micel van Gilsonite heeft de volgende samenstelling:

C 84,7%; H 10,1%; S 0,4%; N 2,9%.

Bij verkoling volgens Conradson⁸⁾ ontstaat 33,4% kool.

Het Gilsonite-micel onderscheidt zich van andere asfaltbitumina door het hooge stikstofgehalte en door het lage koolresidu. Ondanks een hoog verweekingspunt en een hoog asfalteengehalte is Gilsonite blijkbaar een zeer stabiel systeem. Het S-gehalte is gering, zoodat deze stabiliteit, behalve aan het hooge percentage beschermende lichamen, alleen te danken kan zijn aan de N-groepen. Wanneer men Gilsonite extraheert met zoutzuuraether (3 vol. aether + 2 vol. sterk HCl) worden hierdoor slechts eenige tiende procenten vastgelegd, zoodat men niet van de aanwezigheid van basische verbindingen kan spreken. Niettemin moeten de N-groepen een zekere basiciteit van het micel veroorzaken en daardoor de binding van sterke zuren en zure oxyden mogelijk maken, waarbij tevens de stabiliseerende werking van de N-groepen verloren gaat.

Broomwaterstof en joodwaterstof vertoonen een soortgelijke reactie als zoutzuur, doch joodwaterstof kan tevens op de S-groepen inwerken, zooals vroeger reeds werd aangetoond volgens de reactie $\text{S} + 2\text{HJ} = \text{J}_2 + \text{H}_2\text{S}$. Broomwaterstof vertoont deze reactie in veel geringere mate.

De destabiliseerende werking van gasvormig zoutzuur op asfaltbitumenoplossingen hangt, behalve van den aard der stabiliseerende groepen, af van de stabiliteit van het asfaltbitumenmicel. Gunstig voor het ontstaan van een uitvlokkingsneerslag zijn daarom:

- een hoog stikstofgehalte;
- onstabieleit van het micel, bijv. door kraken;
- een hoog asfalteengehalte.

Bij sommige harde asfaltbitumina, welke als destillatieresidu van ruwe aardolie verkregen zijn, heeft men, naast een hoog asfalteengehalte, te maken met een zij het ook dikwijls geringe mate van kraken. Bij de echte kraakresidu's, waartoe, behalve de gekraakte aardolieresidu's, ook steenkoolteer behoort, speelt de onstabieleit van het micel de hoofdrol. Bij deze producten kan gasvormig zoutzuur, ook bij gering N-ge-

⁴⁾ A. F. Holleman en J. P. Wibaut, Leerboek der organische chemie. Groningen, p. 581.

⁵⁾ F. J. Nellensteyn en R. Loman, Asfaltbitumen en teer. Amsterdam 1932, p. 13 e.v.

⁶⁾ H. I. Waterman en medewerkers, Chem. Weekblad 29, 226 (1932); 37, 454 (1940); 37, 282 en 299 (1940).

⁷⁾ F. J. Nellensteyn, J. P. Kuipers en G. M. A. Steffelaar, Chem. Weekblad 39, 394 (1942).

⁸⁾ A. S. T. M. Standards II 1936, p. 849; I. P. T. Standard methods, p. 31, 1935.

halte, een neerslag veroorzaken. Van de asfaltbitumina, die geen reactie op kraken vertoonen, gaf Gilsonite in de onderzochte gevallen verreweg het hoogste percentage neerslag. Het neemt door zijn hoog stikstof- en asfalteengehalte dan ook een uitzonderingspositie in.

Summary.

On account of carbonization reactions and the behaviour of asphaltic bitumen solutions towards gaseous HCl, combined with the fact that sulphuric acid reacts only slightly with asphaltic bitumen, it appears that the CH_2 -group is the principal constituent of the protective bodies of the asphaltic bitumen micelle, while N- and S-groups may play a secondary roll. The reaction with gaseous HCl is probably caused by the elimination of the protective action of slightly basic N-groups. The high percentage of flocculate caused by gaseous HCl in Gilsonite solutions is explained as a consequence of its high nitrogen and asphaltene content.

Scheveningen, Rijkswegenbouwlaboratorium,
Juli 1942.

CHEMISCHE KRINGEN.

Haagsche Chemische Kring. Vergadering op Dinsdag 20 October 1942 des avond te 7.30 uur precies in „Diligentia”, Lange Voorhout 5. Voordracht van Prof. Dr. Ir. C. J. van Nieuwenburg, over: „Semimicroanalyse”.

Introductie tot deze vergadering aan te vragen bij een adresverandering op te geven aan den 2den secretaris.

PERSONALIA, ENZ.

Drs. N. Lamme (Voorburg) is benoemd tot leeraar aan de M.T.S. te Dordrecht.

* * *

Dr. B. Verkaaik (Rotterdam) is benoemd tot assistent aan de Rijksuniversiteit te Utrecht.

* * *

Dr. G. B. R. de Graaff (Sneek) is benoemd tot leeraar in de natuur- en scheikunde aan het gemeente-gymnasium te Arnhem.

* * *

Aan de Universiteit te Utrecht is bevorderd tot doctor in de wis- en natuurkunde, op proefschrift „Invloed van de aanwezigheid van een derde phase op de rheologie van suspensies”, mejuffrouw F. G. van Selms, geboren te Amsterdam.

* * *

De „Deutsche Chemische Gesellschaft” 75 jaar. Op 11 November van dit jaar bestaat de Deutsche Chemische Gesellschaft 75 jaar. Ter herinnering aan dit feit zal in Januari 1943 een jubileumnummer der Berichte worden uitgegeven. De Deutsche Chemische Gesellschaft zal het op prijs stellen in dit jubileumnummer ook eenige oorspronkelijke bijdragen van Nederlandsche chemici te kunnen opnemen en heeft het Bestuur der Ned. Chem. Vereeniging verzocht de vakgenooten in Nederland ervan in kennis te stellen dat gaarne gelegenheid zal worden gegeven in het jubileumnummer een bijdrage te publiceeren. Zij verzoekt hen, die voor dit jubileumnummer een verhandeling wenschen in te zenden, de Redactie der Berichte van dit voornemen zoo spoedig mogelijk in kennis te stellen onder vermelding van den vermoedelijken omvang van het manuscript. Voorts verzoekt zij de verhandeligen, voorzien van het kenwoord „Jubiläumshft”, uiterlijk midden November toe te zenden aan de Redactie der Berichte, Berlin W 35, Sigismundstrasse 4.

* * *

Bescherming van titel en aanduiding van ingenieur.

In de Staatscourant is opgenomen een besluit van de secretarissen-generaal van Opvoeding, Wetenschap en Kultuurbe-

scherming, van Landbouw en Visserij en van Justitie, betreffende het voeren van opleidingsaanduidingen door afgestudeerden van wettelijk gesubsidieerde middelbare technische scholen en daarmee gelijkgestelden en betreffende de bescherming van den titel en de aanduiding van ingenieur. Hierin wordt bepaald, dat als aanduiding achter hun naam mag worden gevoerd:

1e. M.T.S. door bezitters van een getuigschrift van een krachtens de nijverheidswet gesubsidieerde middelbare technische dagschool; 2. A.M.T.S. door bezitters van een eindgetuigschrift van een gesubsidieerde middelbare technische avondschool; 3e. M.T. door bezitters van een getuigschrift, gelijkwaardig aan het onder 1e. bedoelde, dat is uitgereikt volgens art. 29 eerste lid tweede alinea van de nijverheidsonderwijswet; 4e. T.S. door bezitters van een eindgetuigschrift van een krachtens die wet gesubsidieerde middelbare textieldagschool.

Tot het voeren van den titel van ingenieur is bij uitsluiting gerechtigd:

a. Hij, die aan de Technische Hoogeschool te Delft een van de in artikel 118 der hooger-onderwijswet genoemde diploma's heeft verworven, dan wel in het bezit is van een van de vóór 1 Januari 1904 verworven diploma's, genoemd in artikel 20 van de overgangsbepalingen der wet van 22 Mei 1905, staatsblad no. 141 (zooals deze is gewijzigd bij de wetten van 9 Februari 1911, staatsblad no. 54, en 11 Juni 1921, staatsblad no. 782);

b. hij, die aan de landbouwhoogeschool te Wageningen het diploma van landbouwkundig ingenieur heeft verworven, dan wel in het bezit is van het vóór 9 Maart 1918 verworven diploma of de voor dien datum behaalde akte, bedoeld in artikel 64, tweede lid van de wet tot regeling van het hooger landbouwonderwijs;

c. hij, die aan de Technische Hoogeschool te Bandoeng het ingenieursdiploma heeft verworven;

d. hij, die aan een buitenlandsche instelling van hooger onderwijs in de technische of de landbouwkundige wetenschappen een diploma heeft verworven, dat de secretaris-generaal, gehoord den senaat van de Technische Hoogeschool te Delft, onderscheidenlijk van de landbouwhoogeschool te Wageningen, heeft gelijkgesteld met de onder a. of b. bedoelde diploma's op voorwaarde, dat de respectievelijk onder a. en b. bedoelde diploma's in het land, waar de betrokken buitenlandsche instelling van hooger onderwijs is gevestigd, met de door deze instelling uitgereikte diploma's zijn gelijkgesteld.

1. Hij, die gerechtigd is den titel van ingenieur te voeren, duidt dezen titel aan met ir. vóór den naam.

2. Hij is bevoegd achter den naam te plaatsen de letters: c.i., b.i., w.i., w.v.i., s.i., e.i., sch.i., m.i. of n.i., naar gelang hij 't diploma heeft verworven van: civiel-ingenieur, bouwkundig ingenieur, werktuigkundig ingenieur, werktuigkundig ingenieur (richting vliegtuigbouwkunde), scheepsbouwkundig ingenieur, electrotechnisch ingenieur, scheikundig ingenieur of technoloog, mijningenieur of natuurkundig ingenieur.

3. Hij is bevoegd achter den naam te plaatsen de letters: l.i., indien hij het diploma van landbouwkundig ingenieur of het daarmee gelijkgestelde diploma heeft verworven.

Voorts is bepaald, dat op het departement van Opvoeding, Wetenschap en Kultuurbescherming een ingenieursregister wordt gehouden. In dit register wordt op zijn verzoek ingeschreven hij, die een verklaring overlegt, welke is uitgereikt door een door den secretaris-generaal in te stellen commissie en welke verklaring inhoudt, dat de betrokkene, zonder in het bezit te zijn van een der bovenbedoelde diploma's, naar het oordeel dier commissie geacht wordt regelmatig werkzaamheden te verrichten, welke in het algemeen aan gediplomeerden van de Technische Hoogeschool te Delft worden opgedragen.

Hij die in dit register is ingeschreven, is gerechtigd dit aan te duiden door plaatsing van het woord „ingenieur” achter den naam.

Op overtreding van bovenstaande regelen, of ook het in strijd daarmee voeren van een titel of aanduiding, waarin het woord ingenieur onverkort of in welke afkorting ook, voorkomt, staat een geldboete van ten hoogste 500 gulden, terwijl bij herhaling binnen een jaar hechtenis van ten hoogste twee weken kan worden opgelegd.

Hij, die zonder in het bezit te zijn van een der bovenbedoelde diploma's of van een verklaring voor inschrijving in het ingenieursregister, thans een rang bekleedt, welke wordt aangeduid met het al dan niet in een samenstelling gebruikte woord van ingenieur, is gerechtigd deze rangaanduiding nog gedurende 6 maanden te voeren.

Dit besluit is 25 September in werking getreden.

Bond voor Materialenkennis.

Afdeling Twente. Kring Metalen.

Vierde kringvergadering op Dinsdag 13 October 1942, in het Verenigingsgebouw der Machinefabriek Gebr. Stork & Co., te Hengelo.

Agenda:

1. Opening te 14.45 uur.
2. Mededeelingen en lezing van de notulen.
3. Voordracht door Prof. Dr. Ir. W. F. Brandtma (Delft) over: „Structuur en mechanische eigenschappen”.
4. Rondvraag en sluiting (ong. 17 uur).

J. U. DE BRUYN, Secretaris.

* * *

Kring Metalen.

Vergadering op Vrijdag 16 October 1942 in een der zalen van Hotel Noord-Brabant, Vredenburg 3 te Utrecht. Aanvang 10.30 uur.

Ir. R. Tijken (International Tin Research and Development Council): „Soldeerlegeringen op tin-lood basis en vervanging daarvan”.

Lunch.

Ir. J. D. Fokkinga (Staatsmijnen in Limburg): „Vergelijking van eenige roestvrije staalsoorten”.

Ir. F. G. HALANG, Secretaris.

* * *

Kring voor verf, rubber, asphalt e.a. plastische materialen.

Eerste bijeenkomst in het seizoen 1942—'43 op Woensdag 14 October 1942, te 14.00 uur in restaurant Esplanade, Lucas Bolwerk, te Utrecht. (Van het station circa 15 minuten gaans en ook te bereiken met buslijn 2).

Onderwerp: „Weekmakers”.

Agenda:

- 14.00 u. Opening; verslag vorige bijeenkomst; mededeelingen.
14.10 u. Dr. C. P. A. Kappelmeier (Sassenheim): „Algemeene beschouwingen over weekmakers”.

Korte inhoud:

1. Wat verstaat men onder „Weekmakers” en waarvoor dienen deze? Hun functie in lakfilmen.
2. Hun invloed op de stoffen, waarmee zij worden gecombineerd.
3. Gelatineerende en niet gelatineerende weekmakers.
4. Belangrijke andere gezichtspunten voor het beoordeelen van weekmakers: kleur, geur, smaak, neiging tot kristallisatie, neutraliteit, oplosbaarheid, vluchtigheid, lichtechtheid, bestendigheid tegen warmte en koude, chemisch weerstandsvermogen en stabiliteit, weerbestendigheid, prijs.
5. Het systeem „pigment-weekmaker”.
6. Gedrag ten opzichte van oliën en harsen.
7. Keuze van weekmakers voor verschillende toepassingen.
8. De voornaamste groepen van organisch-chemische verbindingen die als weekmakers kunnen dienen.

14.55 u. Discussie.

15.25 u. Ir. L. C. Stoutjesdijk J W z n., (den Haag): „Eenige toepassingen van weekmakers”.

Korte inhoud:

1. Indeling van de weekmakers naar hun eigenschappen.
2. Toepassingen van weekmakers in:
 - a. Celluloselakken (nitro-, acetyl-, ethyl-, benzyl-). Bestendigheid tegen koude, warmte, ultraviolet licht, loog en zuur.
 - b. Chloorrubberlakken. c. Vinylharslakken. d. Kunstleer.
 - e. Verpakkingsmateriaal en fotografische films, bijv. cellon, celluloid, e.d.
 - f. Chemisch bestendig bekledingmateriaal, bijv. koroseal, e.d.
 - g. Vervangingsproducten voor rubber. I. Koroseal. II. Thiokol, Perduren, e.d.
 - h. Persmassa's, bijv. veiligheidsglas, e.d.

16.10 u. Discussie.

16.40 u. Rondvraag, daarna sluiting.

Dr. Ir. J. PH. PFEIFFER, voorzitter.
Ir. D. J. VAN WIJK, secretaris,
Koninginnelaan 77, Rijswijk (Z.H.),
tel.: van 9—17 u. 533 Delft; na 17.30 u.:
119265, Den Haag.

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 insluite.

Ter overneming gevraagd:

Grambalans, max. belasting 500 g of 1000 g.
Microscoop, voorzien van olie-immersie-objectief.
Refractometer.
Treadwell, Anal. Chemie, 1e en 2e deel.
Kolthoff, Die Massanalyse.
M. de Haas, Thermodynamika (laatste dr.).
A. J. Rutgers, Phys. scheikunde, 1939.
Cold Spring Harbor, Symp. on quant. biol., band VII, 1939.
Philips' Techn. Tijdschr., oude jrg. tot heden.

Ter overneming aangeboden:

Verzinkt vat, o.a. geschikt voor verfspuiten (hoogte 55, diam. 40 cm) met roerder, aangedreven met druklucht, fabr. Prea, Jena.
Leitz microsc., obj. 3 en 6, 2 oc., vaste tafel.
12 glazen viscosimeters.
1 doos anal. gew. (50—0.01 g).
F. Pabst, Kunststoffaschenbuch, 5. Aufl., 1940.
M. Gürtler, Textilindustrie I: Spinnerei und Zwirnerei, Samml. Göschel 184, 1928.
E. Strassburger e.a., Lehrb. der Botanik für Hochschulen, 19. Aufl., 1936.
Agfa Photoblätter 1938, 1939, 1940 in afl.
H. Mark, The general chem. of high polymeric substances, 1940.
Bucherer, Lehrb. der Farbenchemie, 1914.
Deere, Cane sugar, 1911.
Handb. voor de rietsuikercultuur en de rietsuikerfabricage, 5 dln., 1904—1915.
Ostwald, Grundlinien der anorg. Chemie, 1922.
Thiele, Leim u. Gelatine, 1e dr.
Lunge—Berl, Taschenbuch für die anorg. chem. Grosindustrie, 4e dr., 1907.
de la Coux, l'Eau dans l'industrie, 2e dr., 1907.
Lehmann en Neumann, Atlas und Grundriss der Bakteriologie enz., 2 dln., 5e dr., 1910—'12.
Abel, Bakteriologisches Taschenbuch, 14e dr., 1910.
Samter, Anal. Schnellmethoden, 1e dr., 1911.
Fischer, Elektro-anal. Schnellmethoden, 1e dr., 1908.
Planck, Vorlesungen über Thermodynamik, 1917.
J. Meyer, Einf. in die Thermodynamik, 1906.
G. Jäger, Die Fortschr. der kin. Gastheorie, 1906.
van 't Hoff, Die Lagerung der Atome im Raume, 1908.
v. Deventer, Grepn uit de hist. der chemie, 1924.
Credner, Elemente der Geologie, 1912.
Holleman, Leerb. der org. chemie, 1905.
Bakhuis Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte: Heft II, Systeme aus zwei Komponenten, 1904; Heft III, Die ternairen Gleichgewichte, 1. Teil, 1911, 2. Teil, 1913.
Eder, Die fotogr. Objektive, laatste dr.
Heim, Lehrb. der Bakteriologie, 4e dr., 1911.

De opgaaft van het aangeboden en gevraagde wordt tweemaal geplaatst. Wensch 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.

VERBETERING.

In het Chem. Weekblad van 19 September moet formule (13) op pg. 497 luiden:

$$\log K_{p_{cal}} = \log K_{p_{stat}} - \frac{\Delta S_{cal} - \Delta S_{stat}}{2.3026 RT} \quad (13)$$