

CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING

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

Verantwoordelijk Redacteur: Dr. T. VAN DER LINDEN, Amsterdam, tel. 26282.

Redactie-bureau: Amsterdam-Z., Amsteldijk 87, telefoon 26282.

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

INHOUD: Mededeelingen van het Secretariaat. — Centrale Taalcommissie voor de Techniek. — Aangeboden betrekkingen. — Verslag van de vergadering der sectie voor organische chemie te Amsterdam op Vrijdag 18 December 1942. — Dr. G. J. M. van der Kerk, Onderzoekingen over de bioluminescentie der lichtbacteriën. — Personalía. — Nederlandsche Natuurkundige Vereeniging. — The Faraday Society. — Onderlinge hulpverlening van wetenschappelijke laboratoria. — Ontvangen boeken. — Analyst- en Materiaallaborantsexamen. — Delftsche Studieboeken-commissie. — Vervanging van verloren gegane boeken. — Vraag en Aanbod. — Gevraagde betrekkingen. — Correspondentie, enz. — Adressen.

MEDEDEELINGEN VAN HET SECRETARIAAT DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING

(Amsteldijk 87, Amsterdam-Z., telefoon 26282, postrekening 7680).

Op 8 Maart 1945 viel op het fort De Bilt als slachtoffer van de represaille van den bezetter op 26-jarigen leeftijd A. Th. Visser, chem. cand. (Leiden—Amsterdam), lid der Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Op 16 Juni 1944 is in het concentratiekamp Mauthausen op 24-jarigen leeftijd overleden F. P. Staverman, chem. cand. (Utrecht), lid der Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Op 20 November 1944 is in het concentratiekamp Neuengamme op 36-jarigen leeftijd overleden Drs. D. A. A. Weijs, secretaris van de Vakgroep Teerproducten, lid der Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Te Delft is op 14 December 1944 op 66-jarigen leeftijd overleden Ir. J. van den Berg, lector in de analytische scheikunde aan de Technische Hoogeschool te Delft, lid der Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Nieuwe leden.

- 16: Bruijn (J. H. de), chem. stud., Utrecht, v. Swindenstraat 24; voorgesteld door Dr. Th. Strengers en Drs. H. J. Peters, beiden te Utrecht.
- 17: Eriks (K.), chem. cand., Alkmaar, Westergweg 338; voorgesteld door Dr. F. Th. van Voorst te Alkmaar en Drs. L. de Vries te Wormerveer.
- 18: Hisschemöller (Dr. Ir. F. W.), Gouda, Bodegraafschestraatweg 6; voorgesteld door Dr. J. C. L. Favejee te Wageningen en Dr. T. van der Linden te Amsterdam.
- 19: Maass (Dr. W. B.), Rijswijk (Z.-H.), Nassaukade 53; voorgesteld door Meijuffrouw Ir. J. M. Storm te 's-Gravenhage en Ir. H. W. Mauser te Delft.
- 20: Bon (Drs. W. F.), Amsterdam-Z., Schubertstraat 8, chemisch-technisch adviseur; voorgesteld door Dr. H. Gerding en Dr. C. H. Mac Gillavry, beiden te Amsterdam.
- 21: Bruyn (C. M. A. de), tech. stud., Rotterdam-C., Spoor-singel 26a; voorgesteld door Prof. Dr. Ir. G. J. van Nieuwenburg en Prof. Dr. P. Karsten, beiden te Delft.

22: Verhorst (Ir. G. F.), Gouda, B. Martenssingel 59, technoloog Keramisch Inst. T.N.O.; voorgesteld door Dr. J. C. L. Favejee te Wageningen en Dr. T. van der Linden te Amsterdam.

23: Olivier (Prof. Dr. S. C. J.), Wageningen, p.a. Landbouwhoogeschool; voorgesteld door Prof. Dr. H. J. C. Tendeloo te Wageningen en Dr. T. van der Linden te Amsterdam.

24: Hurenkamp (Dr. J. B. G.), Veendam, Adderstraat 14; voorgesteld door Ir. N. Vlasblom en Dr. H. W. Meyer, beiden te Veendam.

Van verscheidene leden is ons het juiste adres nog niet bekend, zoodat het Chemisch Weekblad onbestelbaar terugkomt. Wij verzoeken die leden ons onverwijld hun laatste adres te doen toekomen. Zegt het voort!

De Secretaris is in den regel dagelijks op het Bureau der Vereeniging te spreken. Het Bureau is in den regel geopend van 9.30—12.30 u. en van 14.00—16.30 u., des Zaterdags van 9.30—12.00 u.

Dr. T. VAN DER LINDEN.
Amsterdam, telefoon 26282.

Centrale Taalcommissie voor de Techniek.

Zooals reeds in het kort in het vorige nummer van het Chemisch Weekblad werd vermeld, is, tengevolge van den brand op 3 Maart, die het gebouw van het Centraal Normalisatiebureau in vlammen deed opgaan, het geheele archief van de Centrale Taalcommissie voor de Techniek verloren gegaan.

Alhoewel de alg. secretaris te zijnen huize vrijwel een volledig stel duplicaten van alle verslagen der vergaderingen van de commissies en subcommissies bezat, zoodat het opbouwen van een nieuw archief betrekkelijk eenvoudig zal verlopen, zijn van het oude archief twee deelen verloren gegaan, die zonder hulp van buiten af niet weer opnieuw zijn samen te stellen.

Allereerst is alle critiek, die op de reeds openbaar gemaakte ontwerp-woordenlijsten binnenkwam, verbrand.

De alg. secretaris verzoekt daarom aan alle inzenders, die voor 3 Maart critiek hadden ingezonden, deze opnieuw aan het Centraal Normalisatiebureau te willen insturen.

Het betreft hier de woordenlijsten:

- V 5001 Fotogrammetrie.
- V 5002 Technische economie.
- V 5003 Spoor- en tramwegen.
- V 5004 Havens.
- V 5005 Drinkwatervoorziening en sanitaire inrichting.
- V 5007 Posterijen, telegrafie en telefonie.
- V 5008 Hout.
- V 5010 Wegverkeer.
- V 5011 Stoommachines, leidingen, pompen, ventilatoren.
- V 5013 Brandstoffen, stookinrichtingen.
- V 5014 Klimaatregeling in woon- en werkruimten.
- V 5016 Bouwconstructies.
- V 5017 Chemie.
- V 5018 Vuilverwijdering, vuilverbranding, ontsmetting.

Ten tweede is alle correspondentie teloor gegaan. Daaronder bevond zich een aantal brieven, die nog niet waren beantwoord. Daar het absoluut niet meer na te gaan is aan wie de C.T.T. nog eenige inlichting verschuldigd is, zal de alg. secretaris het op prijs stellen als alle briefschrijvers, die nog geen antwoord

ontvingen, hem een afschrift van hun origineelen brief zouden willen doen toesturen.

Het adres van het Centraal Normalisatiebureau is sedert 1 Juli: Lange Houtstraat 13 A, 's-Gravenhage.

Aangeboden betrekkingen.

Het Nederlandsch Instituut voor Documentatie en Registratuur vraagt voor zijn Litteratuur-Inlichtingendienst een universitair scheikundige met technische ervaring. Zie verder de advertentie in No. 5/6.

In het laboratorium voor Medisch-Veterinaire Chemie der Rijksuniversiteit te Utrecht kan een assistent worden geplaatst. Volledige bezoldiging. Sollicitaties aan Prof. Dr. L. Seekles, Biltstraat 172, Utrecht.

Instituut voor Moderne Veevoeding „de Schothorst” te Hoogland (bij Amersfoort) vraagt in verband met uitbreiding van werkzaamheden voor haar laboratorium een bekwaam biochemisch georiënteerd scheikundige. Zie verder de advertentie in No. 3/4.

Het Bestuur van het Instituut voor Grafische Techniek roept sollicitanten op voor de vervulling van de Directeurspost. Tevens is vacant een plaats als fysisch-chemicus. Zie verder de advertentie in No. 3/4.

De N.V. O. J. Meijer's Dextrinefabrieken te Veendam vraagt voor onmiddellijke indiensttreding een chemicus (Ir., Dr. of Drs.). Zie verder de advertentie in No. 3/4.

Bruynzeel's fineerfabrieken zoekt voor haar laboratorium een chemicus. Zie verder de advertentie in No. 3/4.

Op het laboratorium voor Organische scheikunde der Landbouwhoogeschool te Wageningen kan een scheikundige (voorloopig tijdelijk) geplaatst worden. Salarisregeling ongeveer als voor een conservator. Schriftelijke sollicitaties bij Prof. Q. Olivier.

In het laboratorium voor Organische chemie der Technische Hoogeschool, Westvest 9, Delft, zijn eenige assistentsplaatsen vacant. Schriftelijke sollicitaties te richten aan Prof. Dr. Ir. P. E. Verkade, aldaar.

Zie verder blz. 48.

547(08) VERSLAG VAN DE VERGADERING DER SECTIE VOOR ORGANISCHE CHEMIE TE AMSTERDAM (OP VRIJDAG 18 DECEMBER 1942 *).

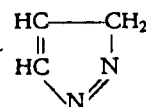
Om 14 uur opent Prof. W i b a u t de vergadering in de collegezaal van het laboratorium voor organische scheikunde, welke door 90 leden en introduce's bezocht wordt. In het huishoudelijke gedeelte geeft de voorzitter te kennen, dat het zijn beurt is om af te treden en dat hij de vergadering voorstelt in zijn plaats Dr. J. M. van der Zanden, lector te Groningen, tot bestuurslid te benoemen, met welk voorstel de leden instemmen. Dr. J. A. van M e l s e n zal het voorzitterschap voor 1943 op zich nemen. Nadat vervolgens het verslag van de secretaresse-penningmeesteresse onder dankzegging goedgekeurd is, deelt de voorzitter mede, dat het plan bestaat om in October 1943 wederom een symposium op organisch-scheikundig terrein te houden. Hierna wordt het huishoudelijke gedeelte gesloten en geeft de voorzitter het woord aan Dr. G. J. M. van der K e r k voor het houden van zijn lezing over: „Onderzoekingen over de bioluminescentie der lichtbacteriën”.

*) Het is de bedoeling de achterstallige verslagen der Sectie-vergaderingen alsnog af te drukken teneinde een hiaat in de reeks te voorkomen. Red. Chem. Weekblad.

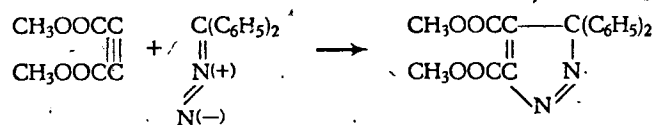
Na afloop van de interessante voordracht, welke men achter dit verslag vindt afgedrukt en welke den organici nieuwe wegen opent voor het onderzoek van in de natuur voorkomende stoffen, vraagt Dr. H. V e l d s t r a, of deze extracten, waarin men dus een naphtochinon-structuur aanneemt, ook op vitamine-K-activiteit zijn onderzocht, waarop spreker ontkennend antwoordt. Op een vraag van Prof. Dr. J. P. W i b a u t licht spreker nog eens nader toe, dat het feit, dat men de gegevens van H a r v e y omtrent de structuur van het luciferine van het Japansche waterkreeftje zoo maar overgedragen heeft op dat van de lichtbacteriën, door verschillende indirecte punten van overeenkomst werd ingegeven. Hij wijst echter nogmaals op het verschilpunt, dat gelegen is in de gemakkelijke extraheerbaarheid van het luciferine van het kreeftje in tegenstelling met die bij de lichtbacteriën. Zoo werd het niet bijzonder specifieke absorptiespectrum met dat van de naphtochinonen vergeleken naar aanleiding van het aantoonen van polyphenolen door H a r v e y.

Daarna spreekt Dr. J. van Alphen over „Pyrazoleninen”.

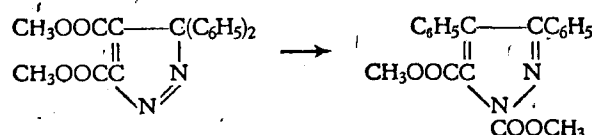
Volgens een hypothese van K n o r r kan pyrazool in verschillende vormen reageeren, waaronder ook voorkomt de vorm:



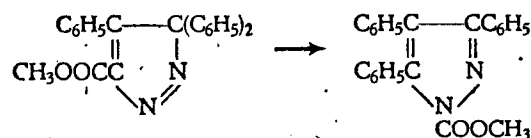
Derivaten, zeker afgeleid van dezen vorm, die pyrazoleninen genoemd worden, konden verkregen worden door de additie van diphenyl-diazomethaan aan verbindingen met een drievoudigen band, bijv. aan den dimethylester van acetylendicarbonzuur:



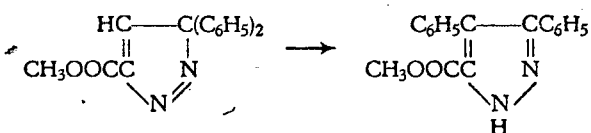
Deze verbindingen, waar in het molecule geen resonantie mogelijk is, gaan door verschillende agentia als azijnzuur e.d. over in echte pyrazoolderivaten, welke wel het verschijnsel van resonantie kunnen vertoonen:



Het structuurbewijs van de ontstane verbinding werd besproken, waarbij waarschijnlijk werd gemaakt, dat bij de intramoleculaire atoomverschuiving iedere groep als het ware een plaats opschuift. Dit bleek uit de volgende omlegging:



Terwijl de twee besproken pyrazoleninen geel zijn, is het pyrazolenine, dat op plaats 4 een waterstof-atoom draagt, wit. Deze verbinding legt zich zeer gemakkelijk om:



maar hierbij verhuist het waterstofatoom van plaats 4 naar het stikstofatoom:

Deze voordracht, waarvan een uitvoeriger verslag in het Recueil zal verschijnen, geeft Prof. Dr. P. E. Verkade aanleiding te vragen, of een verklaring van de verhuizing als triidentautomerie niet waarschijnlijker is. Hierover ontspint zich een discussie, waarin zich ook Drs. E. F. Janetzky mengt. Dr. C. P. A. Kappelmeier informeert vervolgens, of dergelijke tusschenverbindingen, waarin een groep van de kern naar het stikstofatoom verhuist, alleen maar worden aangenomen, of dat deze ook werkelijk bekend zijn. Dr. van Alphen wijst in dit verband op dergelijke omzettingen bij gesubstitueerde pyridinen. Ten slotte doet Prof. Wibaut nog de vraag, of er ook pogingen aangewend zijn, om de constitutie van deze stoffen te bepalen door middel van ozonisatie, op welke vraag spreker ontkenkend antwoordt.

Als derde spreker houdt dan Dr. W. Th. Nauta (mede namens mejuffrouw A. C. Faber), zijn voordracht over: „Een onverwacht reactieverloop bij de synthese van triarylcannabinolen uit aromatische ketonen met aryllithiumverbindingen”.

Teneinde de onderzoeken over methylgesubstitueerde diarylmethylen¹⁾ uit te kunnen breiden tot de ortho-methylgesubstitueerde triarylmethylen was het gewenscht om als uitgangsstoffen te kunnen beschikken over een aantal ortho-methylgesubstitueerde triarylcarbinolen.

Volgens de gewone methode (inwerking van arylmagnesiumbromide op diarylketonen) zijn triarylcarbinolen met meer dan twee orthomethylgroepen niet te verkrijgen door het optreden van „sterische belemmering” (zie bijv. Marvel²⁾). Ook met behulp van lithiumverbindingen kunnen triarylcarbinolen verkregen worden (Wittig en Pockels³⁾).

Volgens de reactie $\text{Ar(yl)lithium} + (\text{Ar})_2\text{C}=\text{O} \rightarrow (\text{Ar})_3\text{COLi} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} (\text{Ar})_3\text{COH} + \text{LiOH}$ gelukte het een aantal triarylcarbinolen te verkrijgen met drie orthomethylgroepen⁴⁾.

Op analoge wijze dachten we het trimesitylcarbinol (I) en tri-(2,6-dimethylphenyl)-carbinol (II) te verkrijgen door inwerking van mesityllithium en 2,6-dimethylphenyllithium op dimesitylketon (III) resp. bis-(2,6-dimethylphenyl)-keton (IV).

De analyses van de verkregen reactieproducten bleken niet te kloppen met de voor de triarylcarbinolen berekende samenstellingen, zooals uit onderstaand overzicht blijkt.

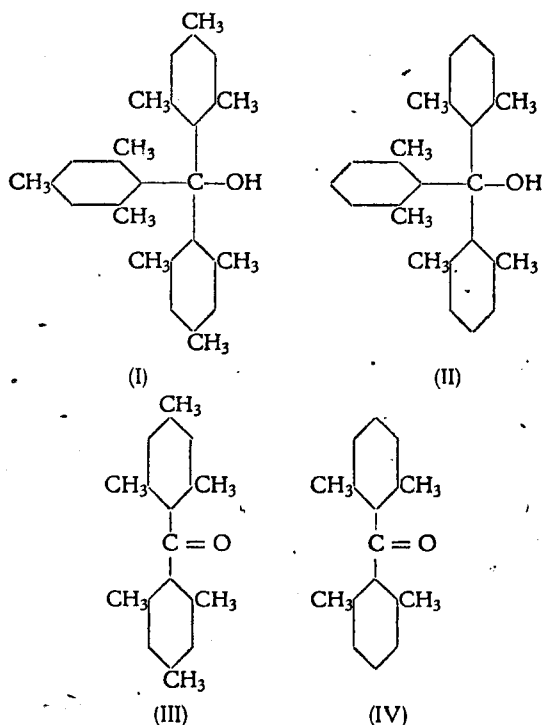
¹⁾ W. Th. Nauta, M. J. E. Ernsting en Mej. A. C. Faber, Rec. trav. chim. 60, 915 (1941). J. Coops, W. Th. Nauta en L. van Duuren, Rec. trav. chim. 61, 476 (1942) en voorafgaande publicaties.

²⁾ C. S. Marvel c.s., J. Am. Chem. Soc. 61, 2771 (1939).

³⁾ G. Wittig en U. Pockels, Ber. 72, 89 (1939).

⁴⁾ Mej. A. C. Faber en W. Th. Nauta, Rec. trav. chim. 61, 469 (1942).

⁵⁾ M. Gomberg en W. E. Bachmann, J. Am. Chem. Soc. 49, 239 (1927).



Product verkregen uit bis-(2,6-dimethylphenyl)-en mesityllithium (smelt. $\pm 260^\circ\text{--}270^\circ$).

Berekend voor	C	H	OH	M
trimesitylcarbinol	87.05	8.80	4.4	386
Gevonden	85.99	7.93	6.7	486
$(\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O})_2$	85.71	7.93	6.8	504

Blijkens bepaling volgens Zerewitinoff twee OH-groepen per molecuul.

Product verkregen uit bis-(2,6-dimethylphenyl)-keton ($\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}$) en 2,6-dimethylphenyllithium (smelt. $\pm 220^\circ\text{--}230^\circ$).

Berekend voor tri-	C	H	OH	M
2,6-(dimethylphenyl)carbinol	87.21	8.14	4.9	344
Gevonden	85.75	7.34	7.8	456
$(\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O})_2$	85.76	7.14	7.6	448

Blijkens bepaling volgens Zerewitinoff twee OH-groepen per molecuul.

Op grond van deze gegevens werd aangenomen:

- De reactieproducten zijn opgebouwd uit twee moleculen van het uitgangsketon.
- De koppeling van deze twee ketonmoleculen komt tot stand onder verlies van twee CH_2 groepen.

De veronderstelling a werd bevestigd door het feit dat dezelfde producten ook ontstaan, indien in plaats van de gesubstitueerde lithiarylen, phenyllithium met de ketonen in reactie wordt gebracht.

De structuur van deze verbindingen werd aanvankelijk gezocht in de richting van een methylgesubstitueerde 9,10-diaryl-, 9,10-dioxy-, 9,10-dihydroanthra-ceen of -phenanthreen.

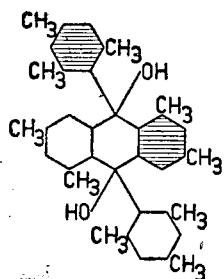
Voor het product uit dimesitylketon geeft dit de formules (V) en (VI).

1,3,5,7-tetramethyl-, 9,10-dimesityl-, 9,10-dioxy-, 9,10-dihydroanthra-ceen.

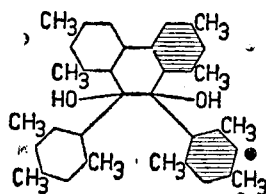
2,4,5,7-tetramethyl-, 9,10-dimesityl-, 9,10-dioxy-, 9,10-dihydrophenanthreen. Deze stoffen werden gesynthetiseerd, maar geen van beide was identiek met het uit dimesitylketon verkregen reactieproduct.

Bij het reactieproduct uit het bis(2,6-dimethylphenyl)-keton (verder aan te duiden als „koppelings-

product") was het mogelijk uit de producten van reductie en oxydatie een nader inzicht te verkrijgen in de structuur.



(V)



(VI)

Door oxydatie met chroomzuur in ijsazijn ontstaat uit het koppelingsproduct een stof, waaraan op grond van analyse en moleculairgewicht de formule $C_{34}H_{34}O_2$ moet worden toegekend.

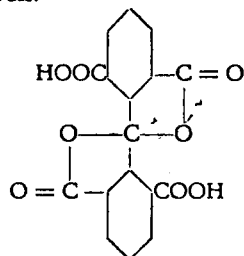
Deze stof bevat geen OH-groepen meer en smelt scherp (240°). Met behulp van het mengsel $MgI_2 + Mg$ van G o m b e r g en B a c h m a n n⁵⁾ wordt de oorspronkelijke OH-groepen bevattende stof teruggevonden.

Dit zou er op moeten wijzen, dat de beide OH-groepen in de pinakonfiguratie aanwezig zijn. Met joodwaterstofzuur en phosphor is het koppelingsproduct te reduceren tot een koolwaterstof $C_{34}H_{38}$.

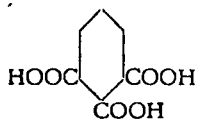
Hieruit ontstaat door oxydatie met salpeterzuur een dicarbonzuur $C_{15}H_6O_4(COOH)_2$ en hemimellietzuur (VII).

Bij oxydatie van het bis(2,6-dimethylphenyl)-keton op gelijke wijze met salpeterzuur ontstaan dezelfde beide zuren.

Het dicarbonzuur bleek de structuur (VIII) te hebben.



(VIII)



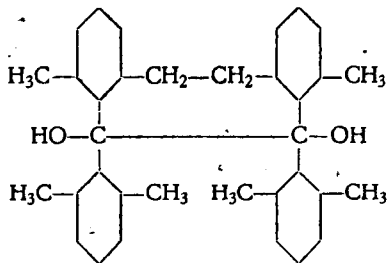
(VII)

Ook het koppelingsproduct geeft bij oxydatie dezelfde zuren en wel 80 % van het dilactonzuur.

Uit een en ander volgt dus, dat zoowel in het koppelingsproduct als in de koolwaterstof hetzelfde koolstofskelet aanwezig is als in het uitgangsketon.

Een verlies van CH_2 groepen vindt dus niet plaats.

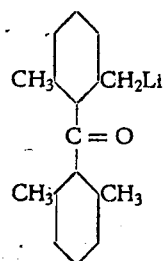
Aan het koppelingsproduct moet dus de formule $C_{34}H_{36}O_2$ worden toegekend en de structuur (IX) (mengsel van isomeren).



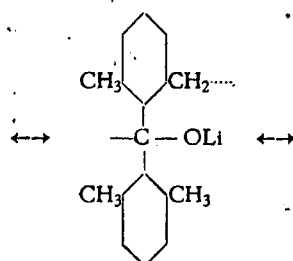
(IX)

Ber.: C 85.71; H 7.56;
OH 7.2; M 476.

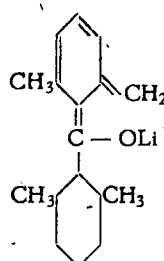
De vorming van dit product kan worden verklaard door aan te nemen, dat primair uit het keton door inwerking van de toegevoegde aryllithiumverbinding het product (X) ontstaat, waarvan (XI) en (XII) twee grensstructuren voorstellen.



(XI)

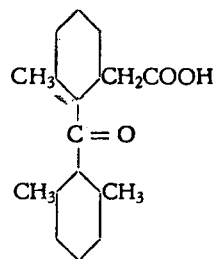


(X)



(XII)

Dit tussenproduct liet zich in den vorm (XI) tijdens de reactie vastleggen met behulp van koolzuur, waarna het zuur (XIII) uit het reactiemengsel te isoleren was.



(XIII)

Voor nadere bijzonderheden wordt verwezen naar een publicatie, welke in het Recueil zal verschijnen. Het onderzoek wordt voortgezet.

Naar aanleiding van dit onderzoek vraagt Drs. C. P. v a n D i j k, of men deze koppelingen ook heeft beproefd met Na- in plaats van Li-arylen. Dr. N a u t a antwoordt, dat zulks niet gedaan is, maar dat het interessant zou zijn om het te probeeren. Aangaande het aangenomen dilactondicarbonzuur vraagt hij, of dit niet aan te toonen is door verzeeping en terugtitratie van de overmaat alkali, maar spreker deelt mede, dat dit niet gelukt, omdat deze lactonringen uitermate stabiel blijken te zijn. Op een vraag van Prof. W i b a u t deelt de heer N a u t a nog mede, dat ook in eenvoudiger gevallen met minder substituenten in de kern de synthese met Li in plaats van Mg is toegepast, waarbij gebleken is, dat de koppeling met lithium vlotter geschiedt dan met magnesium.

Om 16 uur 15 sluit Prof. W i b a u t voor het laatst als voorzitter de vergadering. Moge hem hier op deze plaats nogmaals dank gebracht worden voor het vele, dat hij in een lange reeks van jaren voor den bloei van de Sectie heeft gedaan.

De waarnemende secretaris,
H. A. BOEKENOOGEN.

576.095.14 : 576.851.132 ONDERZOEKINGEN OVER DE BIOLUMI- NESCENTIE DER LICHTBACTERIEN *)

door

G. J. M. VAN DER KERK.

1. Inleiding.

Het dierlijke en het plantaardige lichten hebben van oudsher de bewondering, en de belangstelling der mensheid getrokken. Als met zoovele natuurverschijnselen heeft men zich echter langen tijd met de waarneming zelve en de beschrijving daarvan tevredengesteld, terwijl men zich eerst gedurende de laatste vijftig jaren met de studie van het wezen van het bioluminescentie-proces heeft beziggehouden **).

Zeër in het kort zijn de resultaten van het verrichte onderzoek als volgt samen te vatten: bioluminescentie dankt haar ontstaan aan een chemoluminescente oxydatie-reactie, waarbij een laagmoleculaire, thermostabiele verbinding, waaraan de Fransche physioloog Dubois in 1885 den naam *luciferine* heeft verbonden, door tusschenkomst van een specifiek daarop ingesteld enzym, door hem *luciferase* genoemd, door moleculaire zuurstof onder lichtemissie wordt geoxydeerd.

Hierbij moet dan direct worden opgemerkt, dat men voor een aantal dierlijke organismen in staat is geweest beide genoemde componenten van het lichtgevende systeem in actieven vorm af te scheiden van de levende cel en zoodoende de lichtemissie *in vitro* te bestudeeren, doch dat dit voor het meerendeel der lichtgevende organismen en met name ook voor de plantaardige, de bacteriën- en de schimmels, niet mogelijk is gebleken en men slechts langs indirecten weg tot een overeenkomstigen bouw van het lichtgevende systeem heeft kunnen besluiten. Wanneer men bovendien nog beseft, dat het verkrijgen van een voldoende hoeveelheid van voor chemisch onderzoek geschikt uitgangsmateriaal — hiervoor zijn uiteraard slechts die organismen bruikbaar, wier luminescentie ook *in vitro* is te realiseren — op schier onoverkomelijke moeilijkheden stuit, dan zal het niet verwonderen, dat onze chemische kennis omtrent de moleculen, welke bij het bioluminescentie-proces zijn betrokken, nog zeer gering is.

Toch is men er gedurende de laatste jaren in geslaagd eenig inzicht te verkrijgen in het mechanisme van de lichtgevende reactie en in de chemische structuur van het luciferine-molecule. De hierna te beschrijven onderzoekingen, welke met lichtbacteriën zijn verricht, beoogen mede een bijdrage te leveren tot de opheldering van de structuur van het luciferine-molecule. Alvorens tot deze beschrijving wordt overgegaan volgt echter een korte samenvatting van het tot dusverre verrichte zuiver chemische onderzoek.

2. Het langs chemischen weg verkregen inzicht.

Het chemische onderzoek naar den aard van het

*) Naar een voordracht, gehouden op 18 December 1942 te Amsterdam in de vergadering van de Sectie voor Organische Chemie.

**) Zie voor recente samenvattingen betreffende het bioluminescentie-vraagstuk:

E. N. Harvey, *Ergeb. Enzymforsch.* 4, 365 (1935);

K. L. van Schouwenburg, *Diss. Delft* 1938;

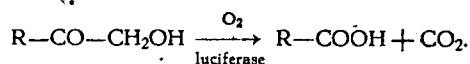
G. J. M. van der Kerk, *Diss. Utrecht* 1942.

bioluminescentie-proces en van de daarbij betrokken moleculen is vrijwel geheel verricht door den Amerikaanschen onderzoeker E. Newton Harvey en zijn medewerkers en wel aan het daarvoor bij uitstek geschikte uitgangsmateriaal, het Japansche zee-kreeftje *Cypridina hilgendorffii*. Een ruwe luciferase-oplossing wordt verkregen door de gedroogde kreeftjes te wrijven met koud water en nadat het extract is uitgelicht de onoplosbare bestanddeelen door filtratie en de opgeloste laagmoleculaire bestanddeelen door dialyse te verwijderen. Een eveneens onzuivere luciferine-oplossing verkrijgt men door de gedroogde kreeftjes snel in heet water te dompelen. Hierdoor wordt de luciferase geïnactiveerd en het luciferine zoodoende voor snelle oxydatie behoeft. Noch luciferine, noch luciferase zijn tot nu toe in geheel zuiveren toestand verkregen.

Ook bij afwezigheid van luciferase vindt, zij het ook langzame, oxydatie van luciferine door zuurstof plaats, in dit geval echter zonder lichtemissie. Luminescentie treedt slechts op bij gelijktijdige aanwezigheid van luciferase, luciferine en moleculaire zuurstof, bijvoorbeeld door de hiervoor genoemde ruwe luciferine- en luciferase-extracten onder toetreding van lucht te mengen.

Harvey's medewerker Anderson¹⁾ slaagde er in luciferine zeer ver te zuiveren en kon aantoonen, dat de lichtgevende en de donkere oxydatie van luciferine een verschillend verloop hebben. Beide oxydatie-producten geven als zoodanig met luciferase en zuurstof geen licht meer, doch het niet enzymatisch geoxydeerde luciferine, dat wij dehydro-luciferine zullen noemen, is met reductiemiddelen als natriumhydrosulfiet weer tot actief luciferine te reduceeren, het onder invloed van luciferase onder lichtemissie geoxydeerde luciferine echter niet. Bovendien besloot hij uit de gemakkelijke acetyler- en benzoyleerbaarheid van luciferine en uit de waarde van de oxydatie-reductiepotentiaal van het systeem luciferine/reversibel geoxydeerd luciferine tot de aanwezigheid van phenolische hydroxylgroepen in het luciferine-molecule.

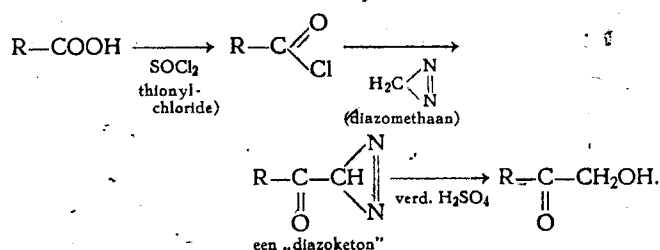
Over het gedeelte van het luciferine-molecule, dat samenhangt met de irreversibele lichtgevende oxydatie, bestaat een recente voorloopige mededeeling van Chakravorly en Ballentine²⁾, eveneens medewerkers van Harvey. Deze onderzoekers besloten uit de omstandigheden waaronder de benzoyleering plaats vindt, alsmede uit de irreversibele inactivering van luciferine door blauwzuur, tot de aanwezigheid van een keto-hydroxygroep in het luciferine-molecule en zij stelden zich voor, dat deze groep bij de lichtgevende oxydatie als volgt oxydatief zou worden afgebroken:



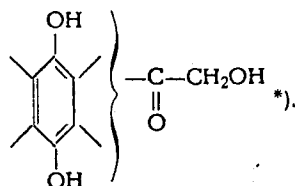
Deze hypothese ontving aanmerkelijken steun, doordat het hen gelukte, op de volgende wijze uit het product der irreversibele oxydatie actief luciferine te regenereren:

¹⁾ R. S. Anderson, *J. Gen. Physiol.* 19, 301 (1935).

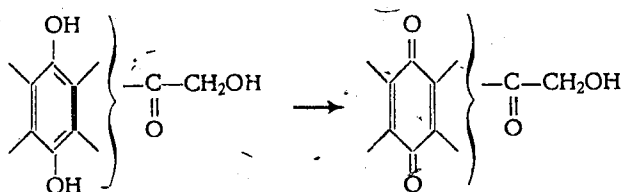
²⁾ P. N. Chakravorly en R. Ballentine *J. Am. Chem. Soc.* 63, 2030 (1941).



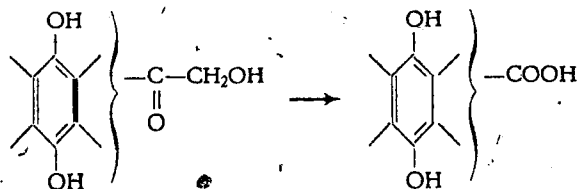
Voorts konden zij door toepassing van ultra-micro-analyse aantonen, dat in de vergezuiverde preparaten van Anderson slechts C, H en O voorkwam en dat dus ook het luciferine-molecule geen andere elementen kon bevatten. Mede op grond van de opvattingen van Anderson kwamen Chakravorly en Ballentine tot de volgende schematische en partieele structuurformule voor luciferine:



De reversibele donkere oxydatie van luciferine schreven zij als:



en de irreversibele lichtgevende oxydatie als:



Met deze schematische voorstellingen is dan de huidige langs chemischen weg vergaarde kennis omtrent de moleculen, betrokken bij het bioluminescentie-proces, uitgeput.

3. Onderzoekingen met lichtbacteriën.

a. Inleidende opmerkingen.

Vrijwel gelijktijdig met de zoojuist genoemde onderzoekingen van Anderson, Chakravorly en Ballentine verliep het onderzoek van de Biophysische Researchgroep Utrecht-Delft onder leiding van wijlen Prof. Dr. L. S. Ornstein en van Prof. Dr. A. J. Kluyver. Hierbij stonden, in tegenstelling tot hetgeen voor de Amerikaansche onderzoekingen gold, vrijwel uitsluitend lichtbacteriën als uitgangsmateriaal ter beschikking, waarvan, zooals in den aanvang reeds is opgemerkt, het lichtemitterende systeem niet van de celstructuur is af te scheiden. Het verrichte onderzoek leidde tot het in-

zicht, dat het bioluminescentie-proces der lichtbacteriën volkomen vergelijkbaar is met het zoojuist voor *Cypridina hilgendorffii* beschrevene en dat met name het lichtemitterende systeem eveneens uit een luciferine- en een luciferase-component is opgebouwd. Voorts volgde uit dit onderzoek een reactieschema voor het verloop van het bioluminescentie-proces, waarop onder c nog nader zal worden teruggekomen.

Het is echter duidelijk, dat de lichtbacteriën, hoezeer zij ook voor het physiologische onderzoek een bruikbaar studie-object vormden, aan de directe chemische studie van de bij het bioluminescentie-proces betrokken moleculen ernstige moeilijkheden bieden, zoolang men er niet in slaagt het lichtgevende proces *in vitro* te realiseren.

Een terloops verrichte waarneming van de medewerkers aan de Biophysische Researchgroep van Schouwenburg en van der Burg opende echter de mogelijkheid langs volkomen indirecten weg iets naders te leeren kennen aangaande den aard van één der componenten van het lichtemitterende systeem van de lichtbacterie *Photobacterium phosphoreum*.

Zij constateerden namelijk, dat de intensiteit van het emissielicht der bacteriën door bestraling met blauw licht afneemt en wel op reversibele wijze. Bestraling met geel licht daarentegen had niet het geringste effect op de intensiteit van het bacterielicht. Volledigheidshalve moet hier worden opgemerkt, dat Harvey³⁾ in 1925 eenzelfde effect van bestraling reeds had waargenomen voor de *Cypridina*-luminescentie, doch dat hij het bij lichtbacteriën tevergeefs had trachten aan te toonen⁴⁾.

Blijkbaar veroorzaakt het blauwe licht een photochemische omzetting van een der bestanddeelen van het lichtemitterende systeem, welke door geel licht niet kan worden teweeggebracht.

In beginsel leek het nu mogelijk, door bestraling met monochromatisch licht van verschillende golflengte en met bekende quantenintensiteit, het photochemische inactiveringsspectrum en daarmee het relatieve absorptiespectrum van het absorbeerende molecule vast te stellen, door voor iedere ingestraalde golflengte de optredende dooving voor eenzelfde aantal ingestraalde quanten te bepalen. Neemt men voorts aan, dat het photochemisch omgezette molecule tevens zelf de actieve straling heeft geabsorbeerd, m.a.w., dat bij de bestudeerde photochemische reactie geen photo-sensibilisator in het spel is geweest — hieronder zal blijken, dat voor deze onderstelling inderdaad argumenten zijn aan te voeren —, dan is het duidelijk, dat het bepaalde absorptiespectrum behoort bij één der componenten van het lichtemitterende systeem der lichtbacteriën en ons krachtigen steun kan verleen bij de identificatie daarvan.

b. De bepaling van het photochemische inactiveringsspectrum van *Photobacterium phosphoreum* *).

Het behoeft geen betoog, dat een hoge absorptiecoëfficiënt β_λ van het lichtabsorbeerende molecule voor de golflengte λ zal samenhangen met een groote uitdooving van het bacterielicht en omgekeerd, doch

³⁾ E. N. Harvey, J. Gen. Physiol. 7, 679 (1925).

⁴⁾ E. N. Harvey, J. Gen. Physiol. 7, 687 (1925) en 10, 103 (1927).

*) Voor een meer volledige behandeling van het hier besproken onderzoek, dat door den schrijver in samenwerking

*) Er moet worden opgemerkt, dat de aangegeven paraand, evenals het aantal der OH-groepen, volkomen hypothetisch is.

de betrekking tusschen de experimenteele grootheden Y_0 en Y — de intensiteiten van het door de bacteriën uitgezonden licht resp. direct vóór en direct na de bestraling — en den gevraagden absorptie-coëfficiënt β_λ is niet aanstonds duidelijk. De volgende beschouwing leert ons de relatie kennen, welke — zij het ook onder aanvaarding van zekere praemissen — tusschen β_λ , Y_0 en Y bestaat.

Het ligt voor de hand de intensiteit Y van het op ieder oogenblik door de bacteriën uitgezonden licht rechtstreeks te koppelen aan de op dit oogenblik aanwezige hoeveelheid m van den photogevoeligen component M , met dien verstande, dat

$$\frac{Y_0}{Y} = \frac{m_0}{m} \quad (1)$$

Nu geldt voorts

$$\frac{dm}{dt} = -\varphi A \quad (2)$$

waarin φ het rendement van de photochemische reactie is (aantal omgezette moleculen/aantal geabsorbeerde quanten), A het aantal per tijdseenheid door de stof M geabsorbeerde quanten weergeeft en t de bestralingstijd is.

Voor A kunnen wij zetten

$$A = \gamma \beta_\lambda I_{q_0} m \quad (3)$$

Hierin is β_λ de absorptie-coëfficiënt van de stof M voor de golflengte λ , I_{q_0} de quantenintensiteit (quanten/cm² sec) van het ingestraalde licht in de bacteriecellen ter plaatse van het absorberende systeem en γ een evenredigheidsconstante.

Voor vergelijking (2) kunnen wij dus schrijven

$$\frac{dm}{dt} = -\varphi \gamma \beta_\lambda I_{q_0} m$$

Hieruit volgt

$$\ln \frac{m_0}{m} = \varphi \gamma \beta_\lambda I_{q_0} t$$

en door substitutie van $\frac{m_0}{m}$ door $\frac{Y_0}{Y}$ (verg. (1))

$$\ln \frac{Y_0}{Y} = \varphi \gamma \beta_\lambda I_{q_0} t$$

of

$$\beta_\lambda = \frac{\ln \frac{Y_0}{Y}}{I_{q_0} t} \times \frac{1}{\varphi \gamma} \quad (4)$$

In vergelijking (4) zijn de grootheden Y_0 , Y en t voor experimenteele bepaling toegankelijk, terwijl φ en γ constanten voorstellen. I_{q_0} kan niet door directe meting worden bepaald, doch wij mogen aannemen, dat I_{q_0} over het geheele gebruikte golflengtegebied evenredig zal zijn met I_q , de intensiteit van het ingestraalde licht ter plaatse waar de bacteriën zich bevinden.

Wij nemen dus aan, dat

$$\varphi \times I_{q_0} = \varphi' \times I_q \quad (5)$$

en vinden zoo tenslotte

$$\beta_\lambda = \frac{\ln \frac{Y_0}{Y}}{I_q t} \times \frac{1}{\varphi' \gamma} \quad (6)$$

De uitdrukking $\ln \frac{Y_0}{Y}$, die bij iedere bestralingsproef uit de intensiteiten Y_0 en Y van het bacterie-

met Mej. A. van der Burg, fysisch doctoranda, werd verricht, zie men:

A. J. Kluyver, G. J. M. van der Kerk en A. van der Burg, Proc. Acad. Sci. Amsterdam 45, 886 en 962 (1942); G. J. M. van der Kerk, Diss. Utrecht 1942.*

*) φ' is nu geen echt quantenrendement meer, doch slechts een schijnbaar quantenrendement, aangezien het niet geldt per geabsorbeerd, doch per ingestraald quant.

licht resp. vóór en na de bestraling is te berekenen, noemen wij de *photochemische werking* W . Door de photochemische werking te deelen door het totale aantal gedurende de bestralingsproef ingestraalde quanten $I_q \times t$ en dus de photochemische werking W per ingestraald quant te berekenen, krijgen wij een als de *specifieke photochemische werking* aangeduide grootheid $W(\lambda)$, die recht evenredig is met den absorptie-coëfficiënt β_λ van het lichtabsorberende molecule voor de ingestraalde golflengte λ .

$$W(\lambda) = \frac{\ln \frac{Y_0}{Y}}{I_q t} \quad \text{en} \quad \beta_\lambda = W(\lambda) \times \frac{1}{\varphi' \gamma} \quad (7)$$

De kromme, welke het verband aangeeft tusschen de golflengte en de daarbij behorende specifieke photochemische werking — het *inactiveeringsspectrum* — stelt dan tevens de absorptiekromme in relatieve maat voor van de verbinding, welke de photochemisch werkzame straling heeft geabsorbeerd.

Alvorens de resultaten van het volgens de bovenstaande beginselen uitgevoerde onderzoek zullen worden weergegeven, zal zeer in het kort de experimenteele techniek worden besproken.

De lichtbacteriën — *Ph. phosphoreum* — werden gekweekt op een overal even dikke laag pepton-gelatine, waaruit op een microscopisch voorwerpglaasje gelegen blokjes konden worden gesneden (fig. 1).

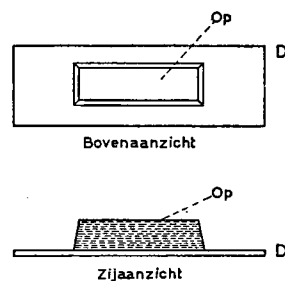


Fig. 1. Boven- en zijaanzicht van een op het voorwerpglaasje D uitgesneden gelatineblokje. De bacterielaag bevindt zich op het oppervlak Op van het gelatineblokje.

Het voorwerpglas met de bacteriecultuur werd dan in een speciaal instelapparaat door middel van een spectrograaf en een Philips superhoogedruk kwikdamplamp SP 500 (met water gekoeld) bestraald. Genoemde lamp bezit een sterke continue emissie, waarop de verbrede kwiklijnen zijn gesuperponeerd. Fig. 2 geeft een schetsmatig beeld van de gebruikte opstelling.

Het bleek, dat reeds een bestraling van slechts eenige minuten een zeer merkbare uitdooving van het bacterielicht, speciaal in de zeer intensieve kwiklijnen, veroorzaakte. Het was mogelijk het bestralings-effect vast te leggen, door de bacteriën in hun eigen licht te fotografeeren, waarvoor belichtingstijden van 30 à 45 seconden voldoende waren*). In fig. 3 is een fotografisch negatief weergegeven, verkregen met één en dezelfde bacteriecultuur, vóór en na de bestraling.

De intensiteitsverschillen, welke men waarneemt, worden gedeeltelijk veroorzaakt door de zeer ge-

*) Deze tijd is kort ten opzichte van den tijd noodig voor de reversie van het opgetreden bestralings-effect.

prononceerde intensiteitsverschillen tusschen de diverse ingestraalde golflengtegebieden, gedeeltelijk echter ook door de uiteenlopende gevoeligheid van het lichtemitterende systeem der bacteriën voor licht van verschillende golflengten.

Doordat het gelukte het bestralingseffect fotografisch vast te leggen, werd de mogelijkheid ge-

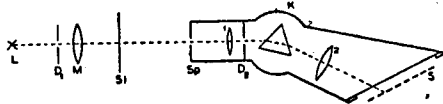
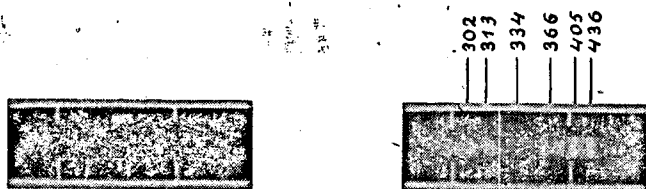


Fig. 2. Schematische afbeelding van de opstelling voor het ontwerpen van het voor de bestralingen gebruikte zeer lichtsterke kwikspectrum.

L is de lichtende kwartsbuis van de met water gekoelde Philips superhoogedrukkwiklamp; K is een kwartspectrograaf. Het spectrum wordt scherp afgebeeld in het achter de spectrograaf liggende vlak S.

opend, langs spectraalphotometrischen weg, op de door Ornstein en zijn medewerkers uitgewerkte wijze⁵⁾, de intensiteiten Y_0 en Y van het bacterielicht resp. vóór en na de bestraling te bepalen. Op de techniek van deze bepalingwijze wordt hier niet



onbestraald

bestraald

Fig. 3. Reproductie 1:1 van een fotografisch negatief, verkregen door het opnemen van één en dezelfde bacteriecultuur in het eigen licht. De door de afzonderlijke kwiklijnen veroorzaakte photochemische werkingen zijn duidelijk waarneembaar. Voor eenige lijnen zijn de bijbehorende golflengten in mμ aangegeven. Men beseffe, dat de lichte plekken juist die gedeelten van de bacteriecultuur weergeven, waar de lichtintensiteit tengevolge van de bestraling is afgenomen.

ingegaan, doch er moge worden volstaan met er op te wijzen, dat het zodoende mogelijk was de photochemische werking $W = \ln \frac{Y_0}{Y}$ voor ieder der ingestraalde golflengten te bepalen.

Thans restte nog de bepaling van de quantenintensiteit in het ingestraalde spectrum. Dit geschiedde door directe meting met behulp van de combinatie vacuum-thermoëlement volgens Moll en Burger en gevoelige galvanometer in het spectrum achter de spectrograaf, waarbij de gevonden intensiteiten in erg/cm².sec werden herleid tot quanten/cm².sec.

Door de beschreven metingen vonden wij twee curven: de photochemische werkingcurve, weergevende het verloop van de photochemische werking W met de golflengte, en de curve, welke voor iedere golflengte het aantal ingestraalde quanten $I_q \times t$ weergaf. Door deeling van bepaalde punten van de energiekromme op overeenkomstige punten van de werkingkromme werden punten van het photochemische inactiveringsspectrum gevonden. Voor een

⁵⁾ L. S. Ornstein, J. W. Moll und H. C. Burger, Objektive Spektralphotometrie. Sammlung Vieweg, Berlin 1932.

klein deel van het spectrum is dit in fig. 4 anschouwelijk voorgesteld.

Hierbij moet worden opgemerkt, dat het in beginsel mogelijk lijkt door één enkele bestralingsproef het inactiveringsspectrum over het geheele ingestraalde

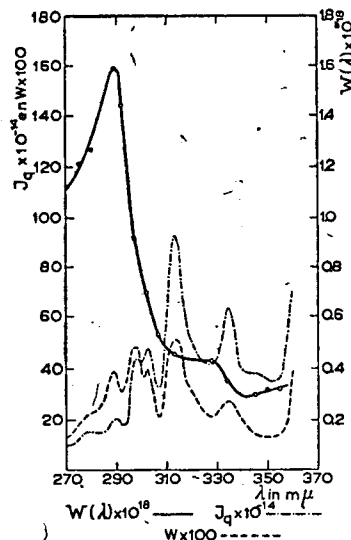


Fig. 4. Bepaling van de specifieke photochemische werking $W(\lambda)$ uit de photochemische werking W , de intensiteit van het ingestraalde licht I_q in quanten, per cm² sec en den bestralingstijd t in sec. De met o aangegeven punten zijn berekend met de formule

$$W(\lambda) = \frac{W}{I_q \times t} \quad (t = 120 \text{ sec}).$$

golflengtegebied als gesloten curve te bepalen. Het bleek echter, dat de evenredigheid tusschen de photochemische werking W en de bestralingsintensiteit slechts opging tot een uitdooving van ca. 40 % (overeenkomende met een waarde voor $W \times 100$ van ca 50) en dat daarboven de photochemische werking geringer was. Bovendien waren de metingen van uitdoovingen kleiner dan 10 % met een te groote meetfout behept. Door het sterk geaccidenteerde verloop van de intensiteit in het ingestraalde spectrum waren

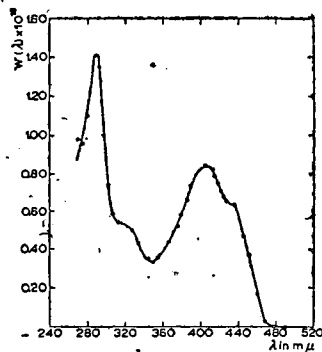


Fig. 5. Het photochemische inactiveringsspectrum van *Photobacterium phosphoreum* in absolute maat.

wij zodoende gedwongen voor ieder deel van het spectrum door variatie van den bestralingstijd of van de bestralingsintensiteit de photochemische werking een voor de meting geschikte waarde te geven. Beide variaties zijn achtereenvolgens toegepast, waarbij moge worden opgemerkt, dat binnen de zoojuist genoemde grenzen de wet van Bunsen-Roscoe voor de onderzochte chemische omzetting geldig werd

bevonden, m.a.w., dat de photochemische werking evenredig is met I_0 en met t .

Als resultaat van een groot aantal bestralingsproeven werd het in fig. 5 weergegeven photochemische inactiveringsspectrum verkregen, dat dus volgens het voorgaande tevens het relatieve absorptiespectrum voorstelt van den photochemisch omgezetten component van het lichtemitterende systeem in *Ph. phosphoreum*.

Het spectrum vertoont twee duidelijke maxima bij 290 m μ en bij 405 à 410 m μ , een minimum bij 350 m μ , en twee aanduidingen voor nevenmaxima bij ca 320 m μ en bij ca 430 m μ , terwijl het aan de zijde van de langere golflengten eindigt tusschen 470 en 480 m μ .

c. Gevolgtrekkingen uit het gevonden absorptiespectrum.

Na de bepaling van het photochemische inactiveringsspectrum was het noodzakelijk de twee volgende vragen aan een nadere beschouwing te onderwerpen:

- 1e. bij welk molecule behoort het gevonden spectrum?
- 2e. zijn uit het spectrum ook bijzonderheden af te leiden omtrent de chemische structuur van het bijbehorende molecule?

ad 1. Het is nauwelijks aan twijfel onderhevig, dat het bestudeerde reversibele bestralings-effect tot stand komt door een photochemische omzetting van één der componenten van het lichtemitterende systeem. De vraag is evenwel, of deze omzetting het gevolg is van een directe absorptie der lichtquanten door het omgezette molecule, of dat het licht door een geheel anderen component — een photosensibilisator — is geabsorbeerd en er dus slechts een photochemische reactie van de tweede orde heeft plaatsgevonden. Het is duidelijk, dat in het laatste geval het inactiveringsspectrum ons niets zou kunnen leeren omtrent een der direct bij de lichtemissie betrokken moleculen.

Harvey³⁾ had in 1925 aangetoond, dat de doovende werking van uitwendige bestraling op een lichtend *Cypridina*-extract tot stand komt door een photochemische omzetting van het luciferine en niet van de luciferase en dat voor het optreden van het effect de aanwezigheid van zuurstof noodzakelijk is. Harvey's medewerkers Chase en Giese⁶⁾ lieten echter in 1940 zien, dat gezuiverd *Cypridina*-luciferine niet gevoelig is voor straling met een golflengte groter dan 300 m μ , doch dat sensibilisering voor grootere golflengten mogelijk is door toevoeging van bepaalde kleurstoffen, waaronder lactoflavine. Aangezien uit een onderzoek van Rottier⁷⁾ was gebleken, dat *Ph. phosphoreum* relatief veel lactoflavine bevat, leek het mogelijk, dat lactoflavine ook in ons geval als sensibilisator zou zijn opgetreden. Reeds een oppervlakkige vergelijking van het gevonden inactiveringsspectrum met het absorptiespectrum van lactoflavine leert echter, dat van identiteit geen sprake is.

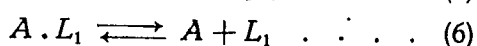
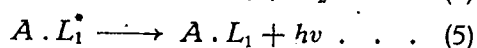
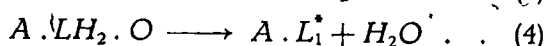
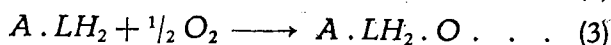
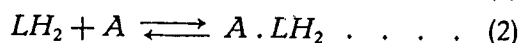
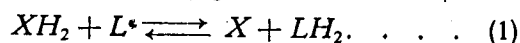
Om dezelfde reden kunnen wij een klasse van stoffen uitsluiten waarvan bekend is, dat zij in diverse biologische processen de rol van photosensibilisator spelen, namelijk de carotinoïden.

⁶⁾ A. M. Chase en A. C. Giese, J. Cellular Comp. Physiol. 15, 195 (1940).

⁷⁾ P. B. Rottier, Diss. Delft 1942.

Theoretisch blijft de mogelijkheid bestaan, dat een vertegenwoordiger van een geheel andere klasse van stoffen als sensibilisator in het onderzochte proces optreedt. Een belangrijk argument evenwel ten gunste van de opvatting, dat het gevonden absorptiespectrum bij een component van het lichtemitterende systeem behoort is, dat in de inactiveringsspectra van drie verschillende soorten van lichtbacteriën: *Ph. phosphoreum*, *Ph. splendidum* en *Ph. Fischeri* analoge verschillen optreden als in de respectievelijke emissiespectra dezer bacteriën. Zonder dat wij hier nader op den theoretischen samenhang tusschen emissie- en absorptiespectrum willen ingaan, kan toch worden opgemerkt, dat dit nauwelijks anders mogelijk is, dan wanneer in beide processen identieke of ten minste nauw verwante moleculen zijn betrokken.

Volgens de huidige inzichten *) kan het verloop van de lichtgevende reactie in lichtbacteriën als volgt schematisch worden weergegeven:



In deze vergelijkingen is LH_2 = luciferine, L = dehydro-luciferine, L_1 = het product van de irreversibele (lichtgevende) oxydatie van luciferine, A = luciferase en XH_2 een waterstofdonator. Met * wordt een aangeslagen toestand van een molecule aangeduid **).

Het aangeslagen complex luciferase/irreversibel geoxydeerd luciferine — en dus uiteindelijk het laagmoleculaire deel daarvan, het irreversibel geoxydeerde luciferine — zou dus verantwoordelijk zijn voor de lichtemissie.

De hiervoor reeds genoemde onderzoeken van Chase en Giese sluiten de mogelijkheid uit, dat luciferine het lichtgevoelige molecule zou zijn. Indien men een nauwe verwantschap aanvaardt tusschen het photogevoelige molecule en het molecule, dat verantwoordelijk is voor de lichtemissie, wordt men er toe gebracht, het dehydro-luciferine als den photogevoeligen component te beschouwen. Reeds dadelijk kan dan worden opgemerkt, dat luciferine volgens de opvatting van Anderson een polyphenolgroep bezit en dat dus dehydro-luciferine een chinongroepering zal bevatten. Het is nu een bekend feit, dat de chinonen alle in meerdere of mindere mate lichtgevoelig zijn, waarbij slechts moge worden herinnerd aan de lichtgevoeligheid van de vitamines K en daarmee nauw verwante stoffen.

ad 2. Wanneer wij ons tenslotte afvragen, of het gevonden absorptiespectrum ook kan bijdragen tot een uitbreiding van de door Harvey en zijn medewerkers gegeven schematische formule voor luciferine,

*) Zie voor een nadere discussie van het gegeven reactieschema G. J. M. van der Kerk, Diss. Utrecht 1942.

**) Op het feit, dat de in dit schema voorkomende oxydatievergelijking (4) niet in overeenstemming is met de door Chakravorty en Ballentine aangegeven irreversibele oxydatie van luciferine, gaan wij hier niet in.

dienen wij ons bewust te zijn van het feit, dat bij de thans nog gebrekkige kennis van den samenhang tusschen absorptiespectrum en chemische constitutie de te trekken conclusies slechts een hypothetisch karakter kunnen dragen.

In de eerste plaats treft het dan, dat het algemeene karakter van het gevonden spectrum sterke overeenkomst vertoont met dat van de door Rădulescu⁸⁾ en zijn medewerkers bepaalde spectra van aromatische koolwaterstoffen, opgebouwd uit lineair gecondenseerde benzeenringen, naphthaline, anthraceen en naphtraceen.

Verder is het zeer suggestief dat, zooals uit fig. 6 möge blijken, hetzelfde type van spectrum eveneens wordt aangetroffen bij diverse 1,4-chinonen, terwijl de 1,2-chinonen afwijkende spectra vertoonen.

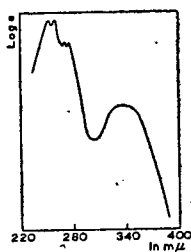


Fig. 6 a. Absorptiespectrum van 6,7-dimethyl-2,3-diallyl-1,4-naphthochinon in hexaan.

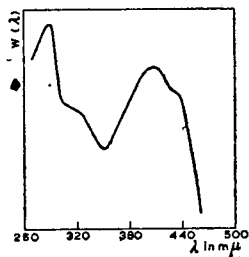
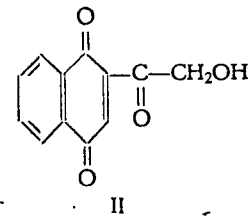
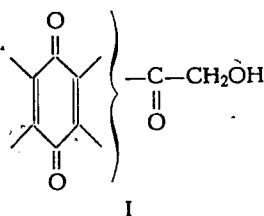


Fig. 6 b. Het logarithmisch uitgezette photochemische inactiveringsspectrum van *Photobacterium phosphoreum*.

Dit bracht ons er toe aan te nemen, dat dehydro-luciferine een parachinongroeping zou bevatten. De ligging van het spectrum, en meer in het bijzonder die van de eindabsorptie, veroorloofde ons een nadere keuze te maken tusschen een naphto-, een anthra- en een naphtraceenchinon, waarbij een naphtochinon-structuur het meest waarschijnlijk moest worden geacht. Nu absorbeeren de 1,4-naphtochinonen met β,γ onverzadigde zijketen in de chinongroep ca 70 mμ korter dan met het maximum in het inactiveringsspectrum overeenkomt. Hooker⁹⁾ kon echter aantoonen, dat door invoering van een α,β -standige dubbele binding in de chinonring van een 1,4-naphtochinon een aanzienlijke kleurverdieping optreedt. Een en ander leidde tot de opvatting, dat de door Chakravorty en Ballentine aangetoonde $\text{CO}-\text{CH}_2\text{OH}$ -groep in den chinonring zou zijn geplaatst.

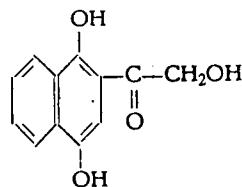
Hieronder zijn naast elkaar weergegeven het primair door Harvey en zijn medewerkers ontwikkelde structuurschema (I) voor dehydro-luciferine en de voorloopig-uitbreiding van deze formule, waar toe het inactiveringsspectrum heeft geleid (II).



⁸⁾ D. Rădulescu en F. Barbulescu, Ber. 64, 2225 (1931); D. Rădulescu en G. Ostrogovitch, Ber. 64, 2233 (1931).

⁹⁾ S. C. Hooker, J. Am. Chem. Soc. 58, 1163 (1936).

Overeenkomstig formule II stellen wij dan luciferine voor door



Er möge op worden gewezen, dat volgens de zoojuist weergegeven opvatting dehydro-luciferine en luciferine worden geplaatst in de physiologisch belangrijke klasse der vitamine K-derivaten, waarvan bekend is, dat deze door zeer uiteenlopende organismen, waaronder ook bacteriën, kunnen worden gesynthetiseerd.

Nadrukkelijk moet echter worden opgemerkt, dat ook de thans afgeleide formule voor luciferine nog zuiver schematisch is en slechts als werkhypothese is bedoeld.

Allereerst lijkt het noodzakelijk de gegeven deducties te toetsen door synthese van de stof met de hierboven ontwikkelde structuurformule en door vergelijking van het absorptiespectrum daarvan met het photochemische inactiveringsspectrum. Vervolgens kan men zich dan afvragen, hoe men door doeltreffende substituties tot physiologisch actieve verbindingen zou kunnen komen.

Door de hierboven weergegeven uitkomsten is thans wellicht ook de indrukwekkende bioluminescentie der lichtbacteriën voor het organisch-chemisch onderzoek eenigermate toegankelijk geworden. Met het aan de verificatie van de gegeven deducties verbonden synthetische werk is inmiddels door de Biophysische Researchgroep een aanvang gemaakt.

Deventer, Januari 1943.

PERSONALIA.

F. P. Staverman, chem. cand. †. Aan het Mededeelingenblad van de Utrechtsche Studenten Contact Groep ontleenen wij het volgende over F. P. Staverman, van wiens overlijden in een concentratiekamp in Duitschland op de voorpagina van dit blad mededeeling werd gedaan.

„Ferrie Staverman was vanaf December 1942 lid van de Utrechtsche Studentcontactgroep. Hij vertegenwoordigde in deze groep het U.S.C. Fel en strijdbaar als hij was, kon hij het na de beëindiging van de „teekenkweszie” in Holland niet langer uithouden. Hij wilde naar Engeland om mee te helpen Indië te bevrijden, het land waar hij vandaan kwam en waar zijn ouders wonen. In het najaar van 1943 is hij uit Nederland vertrokken, doch vlak voor de Spaansche grens, in de Pyreneeën gestrand. Na een gevangenschap van bijna anderhalf jaar is hij in Duitschland overleden. Het was wellicht een voor teken, dat vanuit het huis waar hij woonde een groot deel van de eerste oplage van het bekende gedicht van Jan Campert „de Achtien Doden”, werd verspreid:

Maar het hart dat het niet laten kon
Schuwt nimmer het gevaar.”

* * *

Met ingang van 1 Juli 1945 is Prof. Dr. H. J. C. Tendeloo, tot dien buitengewoon hoogleeraar in de Physische en Kolloïd-chemie aan de Landbouwhoogeschool te Wageningen, benoemd tot gewoon hoogleeraar.

* * *

Drs. J. Hamaker te Utrecht is benoemd tot scheikundige bij de Nijverheids Organisatie T.N.O., afdeling-Rijksinstituut voor de Brandstoffeneconomie.

* * *

Dr. J. W. A. van Hengel te Utrecht is benoemd tot 's Rijks Muntmeester.

Ir. A. Hartman te Vlaardinger-Ambacht is per 1 October 1945 benoemd tot scheikundig ingenieur bij het Nederlandsche Luchtvaartlaboratorium te Amsterdam.

Eenige wetenswaardigheden uit Ned.-Indië na Mei 1940.

Onder dit hoofd deelden wij in het Chemisch Weekblad van 4 Augustus een en ander mede. Ir. E. D. G. Frahm van het laboratorium voor scheikundig onderzoek te Buitenzorg, momenteel uit Londen voor een kort bezoek in Nederland, gaf hierop nog de volgende aanvulling.

Tot gewoon hoogleeraar aan de nieuw opgerichte Scheikundige Afdeling van de Technische Hoogeschool te Bandoeng zijn in September 1941 benoemd:

Voor de organische chemie Dr. J. K. Baars, scheikundige bij het geneeskundig laboratorium te Batavia.

Voor de anorganische en theoretische chemie Dr. K. Posthumus, rector van het Chr. Lyceum te Bandoeng.

Voor de analytische chemie Prof. Ir. W. J. Th. Amons, buitengewoon hoogleeraar aan de T. H. te Bandoeng.

Voor de microbiologie en hygiëne Prof. Dr. Ir. C. P. Mom, buitengewoon hoogleeraar aan de T. H. te Bandoeng.

Aan de Geneeskundige Hoogeschool te Batavia werd in September 1941 tot buitengewoon hoogleeraar in de scheikunde benoemd Dr. A. G. van Veen, hoofd van de chemische afdeling van het centraal geneeskundig laboratorium. Tevens werd hij benoemd tot buitengewoon hoogleeraar aan de in oprichting zijnde landbouwhoogeschool te Buitenzorg.

Nederlandsche Natuurkundige Vereeniging.

Wetenschappelijke vergadering

op Zaterdag 29 September 1945, om 15 uur precies, in het Zeemanslaboratorium der Gemeente Universiteit te Amsterdam, Plantage Muidergracht 4.

Dagorde:

H. B. Dorgelo: De Nederlandsche Natuurkundige Vereeniging in en na oorlogstijd.

H. B. G. Casimir: Eenige electro-magnetische problemen.

G. P. ITTMANN, 2e secretaris,
Eindhoven, Boschdijk 433.

Leden der Ned. Chemische Vereeniging hebben toegang tot de wetenschappelijke vergaderingen en symposia van de Nederlandsche Natuurkundige Vereeniging.

De Faraday Society.

Tusschen de Faraday Society en de Nederlandsche Chemische Vereeniging bestond vóór den oorlog een regeling, waarbij leden der Ned. Chemische Vereeniging, die de Transactions van de Faraday Society wenschten te betrekken, zich bij het Secretariaat der Ned. Chem. Vereeniging konden opgeven en leden van de Faraday Society, die lid der Ned. Chem. Vereeniging wilden worden, bij het Secretariaat der Faraday Society. Wederzijds belastten de beide bureaux zich met de inning der aan de andere Vereeniging verschuldigde gelden. Met ingang van 1946 zal deze regeling weer voortgezet worden. Leden, die zich dus wenschen te abonneren op de Transactions of the Faraday Society kunnen zich wenden tot het Secretariaat onzer Vereeniging. De abonnementsprijs bedraagt £ 2.1.0 d.

Onderlinge hulpverlening van wetenschappelijke laboratoria.

Aanvrager:

Pathologisch laboratorium van de
Univefsiteit Amsterdam.

Gevraagde:

Porphyridine (enkele g.).
Natriummolybdaat (100 g).
Glutathion (gered.) 1 g.

Algemeene Kunstzijde Unie N.V.
Afdeling C. P. Arnhem.

Pancratische condensor.

Ter toelichting van deze aanvraag schrijft de AKU als volgt:
Tengevolge van plundering is onze pancratische condensor (Fa. Zeiss) verloren gegaan. Inmiddels zijn wij in het bezit

gekomen van de hulpapparatuur welke in aanvulling van een pancratische condensor noodig is om fasen contract microscopie te kunnen beoefenen.

Is iemand in staat en genegen om ons een pancratische condensor tijdelijk ter beschikking te stellen in ruil waarvoor wij daarna de hulpapparatuur contrast microscopie zouden kunnen afstaan?

ONTVANGEN BOEKEN¹⁾.

A. Boeken ter bespreking.

E. Lehmann, Chemisches Praktikum für Studierende der Landwirtschaft, der Tierheilkunde, des Gartenbaues und der landwirtschaftlichen Gewerbe, zweite Auflage. Paul Parey, Berlin, 1943, VIII + 152 pp., 17 Abb., 15 × 23 cm, kart. RM. 5.80.

Neuere Methoden der präparativen organische Chemie I. Sonderdruck aus „Die Chemie“. Verlag Chemie, G.m.b.H., Berlin, 1943, 570 pp., 15 × 21 cm, RM. 6.40.

Fr. Löwe, Optische Messungen des Chemikers und des Mediziners, 4. Aufl. Technische Fortschrittsberichte. Fortschritte der chem. Technologie in Einzeldarstellungen Band 6. Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig, 1943, XIV + 242 pp., 94 Abb., 4 Spektraltafeln, 15 × 22 cm, RM. 9.—, geb. RM. 10.—.

E. Reimann, Das Härten. Teubners Technische Leitfaden Reihe I, Band 7. 2. Aufl. B. G. Teubner, Leipzig und Berlin, 1943, VI + 143 pp., 321 Abb., 18 × 25 cm, geb. RM. 4.80.

Analyst- en materiaallaborantsexamens.

Analystexamen eerste gedeelte.

In verband met het feit, dat eerst in de tweede helft van Augustus in verscheidene plaatsen de laboratoria de beschikking over gas hebben gekregen en dan nog in beperkte mate, zoodat het hier en daar groote bezwaren zou opleveren de kandidaten, die momenteel aan het analystexamen eerste gedeelte deelnemen vóór October a.s. voldoende practisch onderricht te geven, heeft de Centrale Commissie voor het Analystexamen bepaald, dat een candidaat, die dit wenscht, het practische gedeelte van het analystexamen eerste gedeelte kan uitstellen tot April 1946. De candidaat dient zich hiertoe te wenden tot de Centrale Commissie voor het Analystexamen te Amsterdam en tot den voorzitter der plaatselijke examencommissie, waarbij hij of zij het examen aflegt, onder overlegging van een verklaring van zijn (haar) opleider, dat als gevolg van slechte gasvoorziening het practische onderricht niet voldoende plaats heeft kunnen vinden. Deze bepaling is aan de bij het Secretariaat der Commissie bekende opleiders per circulaire in de tweede helft van Augustus medegedeeld, waarbij aangegeven werd, dat het verzoek als bovenbedoeld vóór 15 September in het bezit der Centrale Commissie en van den betrokken voorzitter moest zijn.

Analystexamen voor diploma II B.

De aanmelding voor dit examen is gesloten. Het examen vindt, onvoorziene omstandigheden voorbehouden, op 5 en 6 October te Delft plaats.

Delftsche Studieboeken Commissie.

De Delftsche Studieboekencommissie, voorzitter Prof. Dr. Ir. H. I. Waterman, secretaris W. J. Siemons, Oude Delft 130 te Delft, ressorteerende onder de Centrale Commissie voor Studiebelangen, doet ten behoeve van de chemische studenten aan de Technische Hoogeschool een dringend beroep op de leden der Ned. Chem. Vereeniging, meer in het bijzonder op de scheikundige ingenieurs om alle studieboeken op chemisch gebied en andere boeken, die bij de opleiding te Delft gebruikt worden, af te staan of in bruikleen te geven.

De nood is zeer groot, ten eerste, omdat het aantal inschrijvingen zeer sterk is toegenomen, ten tweede, omdat de studieboeken niet meer in den handel verkrijgbaar zijn.

De boeken kunnen worden toegezonden aan het Scheikundig Laboratorium der Technische Hoogeschool, Westvest 9, Delft.

¹⁾ De onder A vermelde boeken kunnen door de leden ter bespreking worden aangevraagd; de onder B vermelde worden aan dengene, die daarvoor belangstelling heeft, zonder meer afgestaan; in geval zich meer dan één gegadigde aanmeldt, beslist het lot aan wien het gevraagde zal worden toegekend.

Vervanging van door oorlogsmolest verloren gegane boeken.

Gevraagde boeken:

Leurs, A system of physical chem. (3 dln.).
 Lorentz, Beginnselen der Natuurk. (2 dln.).
 Lorentz, Differential- und Integralrechnung.
 Nernst, Theoretische Chem.
 Borel et Delteil, Probabilités, Erreurs.
 Berthein, Gesteinskunde.
 Briot et Bouquet, Géométrie analytique.
 Hk. de Vries, Leerb. d. Diff. en Integraalrekening III.
 Wo. Ostwald, Die Welt der vernachl. Dimensionen.
 Wilh. Ostwald, Grundriss der allgem. Chem.
 van 't Hoff, Die Lagerung der Atome im Raume.
 Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analyt. Chem. I en II.
 Holleman, Anorg. Chem.
 Holleman, Organische chem.
 M. Planck, Thermodynamik.
 Uhlmann, Enzyelop. d. tech. Chem. 10 dln. + register.
 Meyer-Jacobson, Organische Chem. 6 dln.
 Houben-Weyl, Meth. d. org. Chem., 2 dln.
 Bakhuis-Roozeboom, Heterogene Gleichgew., 4 dln.
 v. d. Waals, Lehrb. d. Thermodynamik, 2 dln.
 Vanino, Prep. Chem., 2 dln (org. en anorg.).
 Holleman-Wibaut, Org. Chem.
 Holleman-Buchner, Anorg. Chem.
 Schmidt, Organische Chemie.
 Hoffman, Anorg. Chem.
 Ost, Chemische Technologie.
 Riecke, Lehrb. d. Physik, 2 dln.
 Graetz, Elektrizität.
 Kohlrausch, Physikalische Methoden.
 Ostwald-Luther, Physische chemische Messungen.
 Donath, Physical Chemistry, 3 dln.
 Nernst, Theoretische Chemie.
 Henrich, Geschichte d. org. Chem.
 W. Ostwald, Anorganische Chemie.
 W. Ostwald, Kolloidchemie.
 E. Müller, Electrochemie.
 Kordatzki, pH-Messungen.
 Biltz, Anorg. chem. Prep.
 Gattermann, Praktikum d. org. Chemie.
 Max Planck, Thermodynamik.
 v. Laar, 6 Vorträge über das Thermodyn. Potential.
 Findlay, The phase rule and its applications.
 Treadwell, Analytische Chem. 2 dln.
 Bottger, Analytische Chem.
 Jaeger, Elementen en atomen.
 Chemiker Kalender.
 Remy, Anorg. Chem., 2 dln.

VRAAG EN AANBOD.

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

Correspondentie wordt over deze rubriek niet gevoerd: de Redactie, Amsteldijk 87, Amsterdam-Z., zendt alleen brieven door, waarvoor men porto insluit.

Ter overname gevraagd:

J. W. Bakker, Tautomerism.
 Actentasch.
 Loupe (10 X).
 P. Karrer, Organische Chemie.
 Michaëlis, Einf. i. d. Mathematik.

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

Aangeboden betrekkingen.

Rubber Instituut T.N.O. zoekt tegen 1 Nov. a.s. een Technoloog of Dr. Chemie voor keuring en researchwerk. Zie verder de advertentie in No. 5/6.

Scheikundig Ingenieur met ruime kennis van moderne talen, industriële praktijk en goeden stijl, gevraagd op Octrooibureau. Zie verder de advertentie in No. 5/6.

Groote levensmiddelenfabriek vraagt een organisch chemicus, bij voorkeur met ervaring op het gebied van vitamines. Zie verder de advertentie in No. 5/6.

Groote Kunstmestfabriek in Zuid-Holland vraagt voor directe indiensttreding een chef van haar chemisch laboratorium (diploma Delft of Chem. Drs.). Zie verder de advertentie in No. 5/6.

In het Centraal Laboratorium van de Staatsmijnen in Limburg te Geleen kunnen worden geplaatst een chemicus voor analytisch researchwerk en een natuurkundige eventueel chemicus voor de leiding van de afd. Materiaalonderzoek. Zie verder de advertentie in No. 5/6.

Bij het Bureau van de Nederlandsche Centrale Organisatie voor toegepast natuurwetenschappelijk onderzoek (T.N.O.) te 's-Gravenhage bestaat gelegenheid tot plaatsing van een scheikundig onderlegd octrooigemachtigde. Zie verder de advertentie in dit blad.

Men zie ook de advertenties in de voorafgaande bladen.

Gevraagde betrekkingen.

- 542: Chem. Drs., leeftijd 35 jaar, organicus, tevens onderlegd in kolloidchemie en bacteriologie, zoekt verandering van werkkring na 5 jaar practijk op een reukstoffen- en smaakstoffenfabriek.
- 672: Chemisch Drs., organicus-microbioloog, zoekt passende werkkring, bij voorkeur op landbouw- of zuivelgebied.
- 694: Scheik. ingenieur, Dipl. Delft 1938, met speciale ervaring op het gebied der levensmiddelenchemie, o.a. suikers, zetmeel, oliën en vetten en emulsies daaruit, tevens ervaring in een margarinefabriek en meelfabr. (bloem-, grutterij- en veevoederafdeeling), zoekt andere betrekking bij voorkeur bij grootere chemische bedrijf of researchlaboratorium, octrooiraad, overheidsbedrijf of openbare nutsinstellingen.
- 766: Chem. Drs. 29 j. Hoofdv. org. en physiol. scheikunde, Bijv. levensmiddelenchemie, met eenige fabriekservaring, zoekt een passenden werkkring.
- 767: Scheik. ingenieur, 29 jaar, diploma Delft 1937, ervaren in de leiding van de chemisch-technische research op velerlei gebied (oliën, vetten, lakken, vernissen, harsen, zeepen, aetherische oliën, geur- en smaakstoffen, cellulose, zetmeel, suikers, petroleumproducten e.d.) en o.a. bekend met microchemie, biochemie en microbiologie, zoekt hem passenden wetenschappelijke of industriële werkkring.
- 769: Scheikundig Ingenieur, diploma Delft 1932, zoekt werk als adviseur, Genegen op elk terrein werkzaam te zijn.

CORRESPONDENTIE, ENZ.

De Redactie doet hierbij een beroep op de leden haar van vermeldenswaardige gebeurtenissen zooals aanvaarding van een nieuwe positie, slagen voor examens, enz. op de hoogte te stellen. Door de huidige omstandigheden komt het vaak voor, dat deze veranderingen, de leden betreffende, door de beperkte berichtgeving der dagbladen aan de Redactie onbekend blijven en daardoor geen plaats krijgen in de rubriek „Personalia”.

Willen allen, die boeken geleend of onder hun berusting hebben van het Anorganisch Chemisch Laboratorium, Hugo de Grootstraat 27, te Leiden deze zoo snel mogelijk terug bezorgen? Het Laboratorium heeft vele van de uitgeleende exemplaren thans dringend nodig.

Adressen.

Alle brieven, betrekking hebbende op de rubriek voor Handel en Industrie en de daarin voorkomende advertenties, adresseer men aan den uitgever

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

Brieven betrekking hebbende op mededeelingen buiten deze rubriek, dus in het Weekblad zelf, adresseer men aan het Redactie bureau, Amsteldijk 87, Amsterdam-Z.