

## CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE KONINKLIJKE NEDERLANDSE CHEMISCHE VERENIGING

## INHOUD

|                                                                                                 | Bladz. |                                         | Bladz. |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|-----------------------------------------|--------|
| Verhandelingen, Overzichten, Verslagen.                                                         | 49     | Verenigingsnieuws                       | 62     |
| Drs. F. J. Ritter, De biosynthese van rubber en andere „isoprenoïde” verbindingen.              |        | Mededelingen van het Secretariaat.      |        |
| Dr. R. Sijderius, Bepaling van het nitrietgehalte in water met de photoëlectrische calorimeter. |        | Mededelingen van verwante Verenigingen. | 62     |
| Boekbesprekingen.                                                                               | 58     | Mededelingen van verschillende aard     | 62     |
| Personalialia.                                                                                  | 62     | Vraag en Aanbod.                        | 63     |
|                                                                                                 |        | Aangeboden betrekkingen.                | 64     |
|                                                                                                 |        | Gevraagde betrekkingen.                 | 64     |

Verhandelingen, Overzichten, Verslagen

## De biosynthese van rubber en andere „isoprenoïde”-verbindingen

door F. J. Ritter.

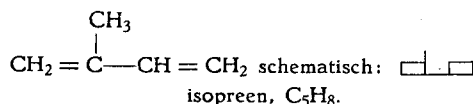
633.91 : 577.1

(Mededeling No. 249 der Rubber-Stichting, Delft).

A survey is given of modern investigations about the biosynthesis of rubber in various plants. The discovery of the important role of a  $C_5$  precursor,  $\beta$ -methyl crotonic acid in rubberbiosynthesis seems to bring this problem from the stage of paper hypotheses to that of theories based on experiment. In several related fields as those of the carotenoids and steroids a comparable development is observable. It is pointed out how the information obtained of late years from similar investigations may be related to the synthesis of rubber.

## I. Inleiding. Structurele en genetische verwantschap der terpenen.

Er is een grote groep stoffen, wijd verspreid voorkomend in planten- en dierenrijk, die men wel samenvat onder de benaming „isoprenoïde verbindingen”. Zij zijn daardoor gekenmerkt, dat men ze opgebouwd kan denken uit eenheden van vijf koolstofatomen, gerangschikt als in isopreen.



Op de redenen, waarom juist isopreen en niet een der vele andere  $C_5$ -verbindingen hier als peetoom gefungeerd heeft, komen wij later terug.

De meeste dezer stoffen kan men rangschikken in een der 6 klassen van de terpenen (zie tabel I). In deze klassen treffen we zowel alifatische- als mono-, bi- en hoger cyclische verbindingen aan. Er zijn aanwijzingen, dat ook rubber in enigszins gecycliseerde vorm in sommige planten kan voorkomen. Dit kunnen we afleiden uit het chemische gedrag dezer rubbersoorten, bijv. ten opzichte van chloor<sup>1)</sup>.

Ook de steröïde verbindingen vertonen vaak een

duidelijke verwantschap met de terpenen en worden derhalve wel gerekend tot de polycyclische terpenen.

De grote structurele overeenkomst der verschillende terpenen doet vermoeden, dat ook hun vorming punten van overeenstemming zal hebben en dit vermoeden vindt steun in verscheidene andere overwegingen.

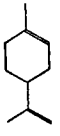
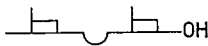
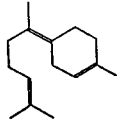
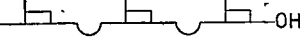
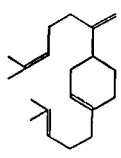
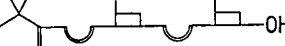
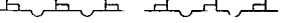
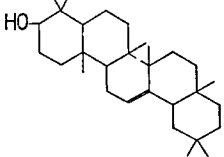
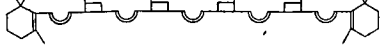
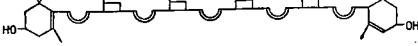
1e. Zowel bij rubber als bij de carotenen is waargenomen, dat de vorming van het terpeen vaak gepaard gaat met afbraak van koolhydraten. 1)<sup>2)</sup>

2e. Alle planten zijn waarschijnlijk wel in staat — althans enige — leden der terpenenfamilie te synthetiseren. Bij vele schijnt dit vermogen echter beperkt tot bijv. de carotenöiden, phytol e.d. Sommige planten synthetiseren behalve deze algemeen voorkomende stoffen slechts de lagere der terpenen (aetherische oliën), andere alleen hogere (rubber). Er zijn echter ook planten, die beide groepen naast elkaar kunnen produceren, bijv. de Mexicaanse dwergstruik guayule (*Parthenium argentatum*) die naast rubber ook een

olie (hoofdzakelijk  $\alpha$ -pineen ) vormt.

Hier blijken de olie- en rubberformatie zich antago-

Tabel I.

| Klasse                       | Formule der koolwaterstoffen | Voorbeeld koolwaterstof                                                             | Voorbeeld O derivaat                                                                                                                                                            |
|------------------------------|------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Monoterpenen                 | $C_{10}H_{16}$               |    | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ |
|                              |                              | Limoneen                                                                            | <br>(schematisch)<br>Geraniol $C_{10}H_{17}OH$                                               |
| Sesquiterpenen               | $C_{15}H_{24}$               |    | Farnesol $C_{15}H_{25}OH$                                                                                                                                                       |
|                              |                              | Bisaboleen                                                                          |                                                                                              |
| Diterpenen                   | $C_{20}H_{32}$               |    | Vitamine-A, $C_{20}H_{29}OH$                                                                                                                                                    |
|                              |                              | Camphoreen                                                                          |                                                                                              |
| Triterpenen                  | $C_{30}H_{48}$               |  | $\beta$ amyryne $C_{30}H_{50}O$                                                                                                                                                 |
|                              |                              | Squaleen                                                                            |                                                                                            |
| Tetraterpenen (carotenoiden) | $C_{40}H_{56}$               |  | Xantophyl $C_{40}H_{56}O_2$                                                                                                                                                     |
|                              |                              | $\beta$ caroteen                                                                    |                                                                                             |
| Polyterpenen                 | $(C_5H_8)_n$                 | Rubber (cis)<br>Gutta percha (trans)                                                |                                                                                                                                                                                 |

nistisch t.o.v. elkaar te gedragen: wanneer onder gunstige omstandigheden de rubbervorming stijgt, daalt de olieproductie en omgekeerd.<sup>3)</sup>

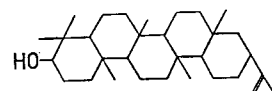
3e. In kruisingen van twee *Cryptostegiasoorten* (*C. grandiflora* en *C. magdagascariensis*), waarvan de eerste rubber en de tweede de triterpeenalcohol lupeol produceert, bleek de rubberformatie tegenover de triterpenolformatie te worden overgeërfd als eenvoudige Mendelfactor met rubberformatie dominant. Dit resultaat suggereert, dat de twee terpenen ontstaan uit eenzelfde precursor, waarbij de richting der verdere synthese bepaald wordt door de aan- of af-

wezigheid van bepaalde enzymen (genen), welke productie erfelijk vaststaat.

Een vergelijking van de structuur van rubber met die van het pentacyclische triterpeen lupeol volgens Ruzicka c.s.<sup>4)</sup> (Davy c.s.<sup>5)</sup> geven een enigszins afwijkende formule) doet duidelijk uitkomen, dat de cyclisatie een der weinige structurele verschillen is:



Rubber



Lupeol (?)

## II. Voorkomen en localisatie van rubber en gutta percha in verschillende planten.

Met het oog op het bovenstaande zullen we ons grotendeels beperken tot beschouwingen over de biosynthese van rubber, waarbij echter zal blijken, dat de verkregen inzichten van groot belang zijn voor onze opvattingen over de biosynthese der terpenen in het algemeen.

Het is van meer dan 1700 planten bekend, dat zij rubber of gutta percha vormen kunnen. Hiervan heeft echter slechts een klein aantal practische betekenis.

Daarvan noemen we slechts:

| Plant                                           | Product                              |
|-------------------------------------------------|--------------------------------------|
| Hevea brasiliensis                              | Rubber                               |
| Parthenium argentatum<br>(guayule)              | Rubber                               |
| Taraxacum kok-saghyz<br>(Russische paardebloem) | Rubber                               |
| Palaquium gutta percha                          | Gutta percha                         |
| Mimusops balata                                 | Balata (gutta p. + hars)             |
| Achras sapota (sawo, chickle)                   | Kauwgom (gutta p.,<br>rubber + hars) |

Hoewel een aanzienlijke hoeveelheid werk is verricht over de productie van rubber door Hevea, is slechts een gering deel ervan gericht op de opheldering van het chemisme der rubbervorming. De meeste onderzoekers hebben zich geworpen op technologische en landbouwkundige problemen.

De urgentie van deze problemen is in het licht van de unieke kwantitatieve betekenis van de Hevea voor de industrie, zeker te begrijpen, doch dientengevolge is de physiologie van de rubbervorming hier minder uitvoerig onderzocht dan bij planten als de guayule en de kok-saghyz.

De localisatie van de rubber kan bij verschillende planten nogal uiteen lopen. Meestal bevindt de koolwaterstof zich in de z.g. latex van de melksapvaten, als deeltjes van verschillende grootte ( $0,01-50\mu$ ). In jonge bladeren, loten en bloemen zijn de kleine deeltjes overheersend.<sup>2)</sup> Met de electronenmicroscopie zijn aanwijzingen verkregen, dat de grote deeltjes ontstaan door samenvloeien (coalescentie) van de kleinere.<sup>6)7)</sup>

Opgelost in het serum van de latex bevinden zich o.a. koolhydraten, aminozuren, eiwitten, lecithinen en minerale zouten. Bij de Hevea vinden we als disperse fasen<sup>8)</sup>:

a) de rubberdeeltjes

b) de z.g. Frey-Wysslingbolletjes,

waarvan de samenstelling niet nauwkeurig bekend is, doch waarvan wij weten, dat zij hun gele kleur aan  $\beta$ -caroteen en andere carotenoiden danken<sup>9)</sup> en

c) de lutoïden of viscoïden<sup>10)</sup> onregelmatige, visceuze deeltjes,

waarschijnlijk coacervaten, die behalve veel water ook phospho-lipoiden, eiwitten en suikers bevatten.

Bij de Hevea vindt men melksapvaten in de bladeren en in de bast van stam en wortels. In tegenstelling tot vroegere opvattingen weten we door het werk van van Aggelen—Bot<sup>11)</sup> en Ruinen<sup>12)</sup>, dat alle melksapvaten onderling verbonden zijn en dat transport van een eventuele precursor van de bladeren naar andere organen dus niet principieel uitgesloten is.

In de kok-saghyz bevindt de rubber zich voorname-

lijk in de melksapvaten van het phloeem der wortels, doch ook stengel en bladeren bevatten rubber, de laatste zowel in de latexvaten als in de parenchymatische cellen.

De guayule bezit geen georganiseerd latexvaten-systeem. De rubber bevindt zich hier in de cellen van alle organen, doch de hoeveelheid in de bladeren is relatief gering.

De technisch minder belangrijke Guldenroede (*Solidago leavenworthii*) heeft evenmin melksapvaten. Hier is de rubber slechts in de parenchymatische cellen der bladeren aanwezig, als microscopisch duidelijk waarneembare bolletjes.

De Palaquium gutta percha, Mimusops balata en Achras sapota bezitten alle latexvaten. Balata is gutta percha met een hoog percentage hars. Van recente datum is de ontdekking van Schlesinger en Leeper<sup>13)</sup>, dat chickle (Kauwgom) verkregen uit één enkele Achras sapota plant, zowel rubber als gutta percha bevat. Dit is het enig bekende voorbeeld van een plant, die zowel het cis- als het trans-polyterpeen kan synthetiseren.

## III. De rubbersynthese in de plant.

### A. De isopreenhypothese.

Tot voor kort had men practisch geen experimentele gegevens over het chemisme van de rubbersynthese in de plant. Papierchemie was in overvloed bedreven, maar het feitenmateriaal beperkte zich grotendeels tot de wetenschap, dat bij het tappen van Hevea de nalevering van rubber gepaard gaat met het verdwijnen van reservekoolhydraten uit de cellen. Op dit summier gegeven zijn tal van uitvoerige en gewaagde schema's gebouwd, die grotendeels pogingen waren, om een weg te vinden, waarlangs uit glucose isopreen zou kunnen ontstaan<sup>14) 15)</sup>.

Deze fraaie schema's geven een duidelijke illustratie van de lange tijd heersende en nu nog sterk verbreide opvatting als zou rubber in de plant persé uit isopreen moeten ontstaan. Begrijpelijk is deze houding als we bedenken, dat sinds het begin van deze eeuw door onderzoekingen van Harries e.a. bekend is, dat rubber af te breken is tot isopreen, dat het rubbermolecule bestaat uit vele schakels met een koolstofskelet als dat van isopreen en tenslotte, dat wij door polymerisatie van isopreen tot een synthetisch, rubberachtig product kunnen komen.

Desondanks is men de laatste jaren meer en meer van de opvatting afgestapt, dat isopreen in de plant als precursor een rol zou spelen en wel om de volgende redenen:

1. Monomeer isopreen heeft men in de plant niet kunnen aantonen.
2. Producten, waaruit men zich, op aannemelijke wijze, isopreen ontstaan kan denken, evenmin.
3. Bij polymerisatie van diënen in de techniek komt naast 1—4-additie altijd 1—2-additie voor, wat tot vertakkingen en verknoppingen leidt, iets wat bij natuurrubber niet het geval is.
4. Zonder tot niet-biologische reactie-omstandigheden zijn toevlucht te nemen<sup>16)</sup> gelukt het niet, isopreen in latex op overtuigende wijze rubber te laten vormen<sup>17)</sup>.
5. In de natuur zijn polycondensatiereacties zeer algemeen, doch polymerisatiereacties zijn, voor zover mij bekend, nooit aangetoond.

Wanneer wij nu isopreen als mogelijke precursor laten vallen, verwerpen wij tevens het grootste aantal der oudere theorieën en komen wij tot de vraag, via welk mechanisme wij dan wel tot het zich in rubber herhalende „isopreenskelet” kunnen komen.

#### B. Het verband met koolhydraatmetabolisme en groei.

Uiteraard zal CO<sub>2</sub> de primaire koolstofbron moeten zijn. Waarschijnlijk wordt dit eerst in de vorm van koolhydraten vastgelegd, waarna via metabolische omzettingen de elementaire stoffen geleverd worden, nodig voor de opbouw van het rubbermolecule. Het is natuurlijk van het grootste belang te weten, waar in de plant deze stoffen gevormd zijn. Hierbij is het nuttig onderscheid te maken tussen de *primaire rubbervorming*, d.w.z. het „biologisch normale” geval, waarbij de plant tijdens kiemen en groei, naast vetten, eiwitten e.d. ook rubber vormt en de *secondaire rubbervorming*, het betrekkelijk abnormale regeneratieproces na tappen, waarbij de plant nieuwe rubber vormt, nadat zij een groot gedeelte van haar rubbervoorraad verloren heeft.

De Haan en van Aggelen-Bot<sup>18)</sup> hebben de primaire synthese onderzocht met behulp van kiemplanten en jonge bladeren van Hevea. Het bleek, dat rubber, als het ware als bijproduct, ontstaat bij omzettingen van voor de groei nodige voedingsstoffen.

In de periode van groei neemt de totale hoeveelheid rubber in de kiemplant toe, evenredig aan het drooggewicht der plant. Bij de bladeren neemt in de periode van sterke ontwikkeling (plasmagroei) de hoeveelheid rubber per blaadje toe, terwijl gedurende de „rustperiode”, waarbij het oppervlak van de bladeren niet meer toeneemt, practisch geen rubbervorming meer plaats heeft, hoewel de hoeveelheid koolhydraten nog toeneemt. De rustperiode eindigt met het uitlopen van de eindknop en het verschijnen van nieuwe bladeren. We zien dan weer een toename van de hoeveelheid rubber in de bladerkrans onder de nieuwe uitloop.

Dit laatste feit kan op verschillende wijzen geïnterpreteerd worden. Schweizer<sup>2)</sup> meent, dat verschillen in turgordruk en zuigkracht tussen oude en jonge bladeren hier latextransport veroorzaakt.

Samenvattend wijzen bovenstaande proeven uit, dat bij aanleg van nieuwe weefsels, ten koste van assimilaten of reservestoffen rubber gevormd wordt.

Bovendien toonden de Haan en van Aggelen-Bot aan, dat bij Hevea de rubbervorming stagneert indien door groeien in het donker de assimilatie belemmerd wordt.

Soortgelijke resultaten werden ook bij andere planten gevonden: Pinevitch<sup>19)</sup> vond bij koksaghyz, dat zowel groei in het donker als verstoring van de gasstofwisseling der bladeren door bedekken met een paraffinelaagje de rubberproductie sterk doet dalen.

Spence en Mc. Callum<sup>20)</sup> onderzochten guayule. Deze plant bevat een hoog gehalte aan rubber in stengels en wortels. In de bladeren ontbreekt de rubber daarentegen vrijwel volkomen. Wanneer echter door defoliëring belet wordt, dat de assimilaten uit de bladeren de andere organen bereiken, heeft ook in de laatste geen rubbervorming plaats.

Er moet dus een verband bestaan tussen assimilatie en rubbervorming en meer algemeen, tussen rubber- en

koolhydraat-metabolisme. We komen zo dus weer op de oude vraag: „Hoe vormt de plant uit de producten van de koolhydraatstofwisseling een stof als rubber met zijn polyisopreenskelet?”

Eerst sedert kort hebben we werkelijk experimentele gegevens ter beschikking voor het aanvatten van dit moeilijke vraagstuk en wel door het werk van Bonner en Arreguin aan guayule.

#### C. De eerste experimentele aanwijzingen voor het optreden van een C<sub>5</sub>-precursor.

Zoals gezegd, bevat guayule vrijwel alleen in stengels en wortels rubber en houdt bij defoliëring de rubbervorming abrupt op. Bonner c.s. (1949—1951)<sup>21) 22) 23)</sup> bevestigden nu duidelijk het vermoeden, dat de bladeren substanties leveren, welke nodig zijn voor de rubbervorming in andere organen.

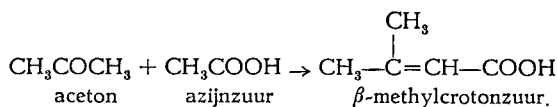
Zij maakten gebruik van weefselcultures: kleine stukjes stengel, steriel op een geschikte voedingsbodem gekweekt, groeien krachtig, zonder evenwel rubber te produceren.

Voegen we nu een extract van de bladeren toe, dan nemen we een snelle rubberproductie waar! Dit effect krijgen we alleen met extract van bladeren van die leden van de Partheniumfamilie, welke zelf rubberproducenten zijn.

Ook bij zaailingen vonden Bonner en Arreguin, dat toevoeging van bladextract de rubberproductie sterk verhoogt.

Na deze belangrijke ontdekkingen onderzochten zij de talloze C<sub>5</sub>-verbindingen met isopreenskelet, die in de loop der tijden als mogelijke precursors waren voorgesteld (isovaleraldehyde, isovaleriaanzuur, tigaldehyde, tiglinezuur, valine, enz.). Alle bleken inactief. Ook hogere C-verbindingen, als bijv. de bladterpenen en lagere, als acetaldehyde hadden geen effect.

Een nog nooit eerder voorgestelde reactie bleek evenwel van groot belang te zijn, nl. de reactie:



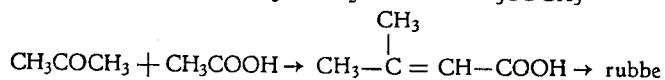
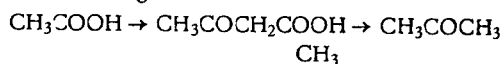
Dit bleek uit de volgende feiten:

1. Acetaat in de voedingsbodem verhoogde de rubberproductie, zowel in weefselcultures als bij kiemplanten 25—300 %.
2. Fluoracetaat, dat remmend op het acetaat-metabolisme werkt, belemmert ook de rubberproductie.
3. Aceton werkt bij kiemplanten analoog aan acetaat.
4. Aceton + acetaat geven bij weefselcultures een additief effect.
5.  $\beta$ -Methylcrotonzuur is even actief als acetaat + aceton, zowel bij kiemplanten als bij weefselcultures.
6. Zich afvragend, waar het aceton in de plant vandaan zou komen, vonden de onderzoekers, dat acetylazijnzuur de plaats van het aceton kan innemen.

Wij zien dus, dat met klassieke middelen reeds zeer sterke argumenten voor bovengenoemde reactie gevonden waren. Traceronderzoek gaf nu bevestiging van de hypothese en onthulde bovendien verdere bijzonderheden.

7. Toevoeging van acetaat met  $C^{14}$  aan de voedingsbodem gaf een rubber, waarvan de activiteit  $3.5 \times$  zo groot was als die in de rest van de plant.
8. Hoewel een groot gedeelte van het toegevoegde acetaat voor andere doeleinden gebruikt wordt<sup>23)</sup> (synthese proteïnen, harsen en andere terpenen), blijkt uit het feit, dat de activiteit van de rubber van dezelfde orde van grootte is als die van het acetaat, dat de rubbersynthese grotendeels plaats heeft ten koste van het acetaat.
9. Het acetaat blijkt niet in de oplosbare koolhydraten terecht te komen.
10. Isolatie van radio-actief  $\beta$ -methylcrotonzuur gelukte bij gebruik van inactief  $\beta$ -methylcrotonzuur als drager.

De auteurs stelden nu het volgende schema voor de rubbervorming voor:



Hoewel wij niet à priori de bij guayule gevonden resultaten op andere rubbervormers mogen toepassen is er mijns inziens geen tegenspraak met de voor Hevea en Kok-saghyz bekende feiten. Ook hier zou acetaat kunnen optreden, als degradatieproduct van de koolhydraten en op bovenstaande wijze de  $C_5$  bouwsteen leveren.

Russische onderzoekers toonden in 1951 nog aan, dat bij het bestrijken van Kok-saghyz bladeren met radioactieve suikers,  $C^{14}$  in de rubber terechtkomt<sup>24)</sup>.

#### D. De vorming van het macromolecuul.

Wanneer we  $\beta$ -methylcrotonzuur als bouwsteen der terpenen aanvaarden en we zien met welk een regelmaat deze  $C_5$ -eenheden steeds aaneengeschakeld zijn, valt ons de analogie op met de voor natuurlijke vetzuren bekende feiten. Deze immers zijn vrijwel alle opgebouwd uit een even aantal koolstofatomen en men weet tegenwoordig dat azijnzuur hier de elementaire bouwsteen is.

Door condensatie van twee azijnzuurmoleculen (resp. het energierijke coënzym A.S.-acetaat) ontstaat een  $C_4$ -verbinding; dit product wordt gereduceerd ( $\beta$ -reductie) de resulterende verbinding condenseert weer met een volgend azijnzuurmolecule, enz.

Wij hoeven nu slechts azijnzuur door  $\beta$ -methylcrotonzuur te vervangen, om een aantrekkelijke werkhypothese voor de vorming van terpenen uit een gemeenschappelijke precursor te hebben.

Bij een dergelijk reactiemechanisme zou dan tevens de vraag opgelost zijn, hoe het komt, dat bij natuurrubber de bouwstenen zo regelmatig aaneengeschakeld zijn, zonder de vertakkingen, die wij bij polymerisatie zouden verwachten.

Een open vraag blijft, wat er met de eindstandige carboxylgroep gebeurt. Bij rubber in verse latex, waar het molecuulgewicht wellicht enige miljoenen bedraagt, zullen wij uit analytische bepalingen weinig van deze COOH-groepen merken. Wanneer in de rubberbolletjes deze groepen echter alle „naar buiten” zijn gericht, als in zeepmicellen, is het echter denkbaar, dat zij uit kolloïd-chemisch oogpunt niet te verwaarlozen zijn.

De vraag, waar in de plant de condensatie plaats heeft, zal voor verschillende terpenen en verschillende planten afzonderlijk bekeken moeten worden.

In de guldenroede, waar de rubber binnen de cellen blijft, moet de rubbervorming uiteraard ook daarbinnen plaatsvinden. In planten met latexvaten daarentegen kan de condensatie ook wel, geheel of ten dele in die vaten plaatsvinden. Volgens Altman<sup>25)</sup> is pas gesynthetiseerde rubber in Hevea aanwezig „in vloeibare toestand” en zou deze „vloeibare rubber” door de plant vervoerd worden in de vorm van een olie-in-water emulsie, waarin de rubberdruppels omringd worden door een phospho-lipoid complex. Een „polymerisatieproces” in de vaten zou dan de rubber in de vaste toestand doen overgaan.

Indien wij „polymerisatie” door „condensatie” vervangen is deze theorie niet in strijd met onze nieuwere gegevens.

#### E. Stimulering van de secundaire rubbersynthese door oligo-elementen en groeistoffen.

In de landen welke Hevea-rubber produceren is de laatste jaren veel aandacht besteed aan de pogingen, om de „rubberregeneratie” na tappen te stimuleren. De Franse onderzoekers Compagnon en Tixier<sup>26)</sup> gingen uit van de gedachte, dat  $\beta$ -methylcrotonaldehyde (dus niet het zuur) door een serie condensatie-, hydratatie- en reductiereacties rubber zou kunnen vormen (een uitbreiding van een schema, dat Kremers<sup>27)</sup> in 1922 voor het monoterpeen citral had opgesteld). Volgens deze werkhypothese zouden enzymatische reacties dus een belangrijke rol spelen. Compagnon en Tixier redeneerden nu zo:

Bij het tappen worden sommige enzymen met de latex afgevoerd en voor de rubbervorming moet de plant dus ook enzymen regenereren. Indien voor voldoende N, P en K aanvoer gezorgd wordt, zou het wel kunnen zijn, dat de tekorten aan enige oligo-elementen beperkende factoren in de rubberregeneratie worden.

Inderdaad bleek nu, dat, vooral met koper, opvallende resultaten konden worden geboekt.

Wanneer het normale Cu-gehalte van de latex door tappen gedaald is, blijken injecties met  $CuSO_4$  opmerkelijk grote en langdurige verhogingen van de rubberproductie teweeg te kunnen brengen.

Nu hebben wij gezien, dat reductiereacties een belangrijke rol moeten spelen in het voorgestelde condensatiemechanisme. Het is bovendien bekend, dat Cu in biologische redoxsystemen een belangrijke rol kan spelen (catecholoxydase). Iets dergelijks is hier dus ook geenszins onwaarschijnlijk. De redoxsystemen der verschillende rubber leverende planten zijn nog steeds het onderwerp van studie voor verschillende onderzoekers<sup>28)</sup> <sup>29)</sup> <sup>30)</sup>.

Op de secundaire rubbervorming bleken ook groeistoffen (Na-zout van 2—4-dichloorphenoxyazijnzuur; naphtaleenazijnzuur) een gunstige invloed te hebben<sup>26)</sup> <sup>31)</sup>. Het effect van deze groeistoffen kan een geheel andere oorzaak hebben als dat der oligo-elementen. Om hun werking te kunnen interpreteren, zou het noodzakelijk zijn de oorzaak der groeistimulering te kennen. Na het voorafgaande lijkt het niet onwaarschijnlijk, dat we eenvoudig met een intensivering van het koolhydraatmetabolisme te maken hebben.

#### IV. De biosynthese van andere terpenen.

Uit het voorgaande is gebleken, dat de studie van de rubbersynthese gegevens heeft opgeleverd, die van belang zijn voor onze opvattingen over de vorming van terpenen in het algemeen.

We moeten evenwel bedenken, dat er één klasse is, nl. de tetraterpenen of carotenoiden, die een wel zeer bijzondere plaats inneemt en waarvan de synthese wellicht op essentiële punten afwijkt van die der overige terpenen.

Immers, bij de lagere terpenen, bij rubber en bij gutta percha, vinden we gescheiden dubbele bindingen, terwijl de carotenoiden het doorlopende geconjugeerde systeem bezitten, waaraan zij hun kleur danken. Bovendien komen de carotenoiden veel algemener voor. Ook de symmetrische opbouw van de carotenoiden uit twee geheel of gedeeltelijk gelijke



helften, met de  $-\text{C}=\text{CH}-$ groepen als beeld en spiegelbeeld gerangschikt, onderscheidt hen van de meeste andere terpenen.

Hoewel onze chemische kennis over de carotenoiden respectabel is en na 1947 geculmineerd heeft in de syntheses in vitro van Vitamine-A en de carotenen, is ook hier over de biosynthese weinig bekend.

Zoals uit een recent overzicht van Mac Kinney<sup>32)</sup> blijkt, waren de publicaties tot voor kort grotendeels losstaande beschrijvingen van de meest uiteenlopende waarnemingen, waartussen moeilijk verband te leggen was. Eerst de laatste jaren beginnen zich hier hypothesen te ontwikkelen die een redelijke experimentele basis hebben en enig houvast geven voor verder systematisch onderzoek.

In de eerste plaats kunnen we hier de hypothese van Porter en Lincoln<sup>33)</sup> noemen, volgens welke een  $\text{C}_{40}$ -precursor stapsgewijze wordt gedehydrogeneerd. Zij baseren hun redenering op het feit, dat een serie verbindingen gevonden is met absorptiespectra, welke bij de nodige gepostuleerde tussenproducten passen:

|                    |                              |
|--------------------|------------------------------|
| tetrahydrophytoeen | $\text{C}_{40}\text{H}_{76}$ |
| phytoflueen        | $\text{C}_{40}\text{H}_{68}$ |
| lycopeen           | $\text{C}_{40}\text{H}_{56}$ |

De auteurs geven echter toe, dat hun hypothese op verschillende punten zwak is. De tussenproducten zijn niet in voldoende zuivere vorm geïsoleerd en het is niet aangetoond, dat de z.g. intermediäre verbindingen inderdaad verder worden omgezet.

De volgende waarnemingen zijn in dit verband nog van belang:

Turian en Haxo<sup>34)</sup> vonden bij behandeling van *Mycobacterium phlei* met diphenylamine nieuwe polyenen met een verzadigder karakter dan caroteen en veronderstellen, dat het amine het metabolisme naar minder geoxydeerde vertegenwoordigers van de polyeenserie regelt.

Goodwin en Lijinski<sup>35)</sup> vonden, dat L-valine en L-leucine de caroteenproductie bij *Phycomyces* stimuleren. Deze aminozuren hebben (bij leucine na decarboxylering) het „isopreenskelet”.

Het is echter aan twijfel onderhevig, of we hier inderdaad met directe leveranciers van de  $\text{C}_5$ -bouwsteen te maken hebben.

Schopfer en Grob<sup>36)</sup>, eveneens met *Phycomyces* werkend, vonden, dat ammoniumlactaat als C-bron

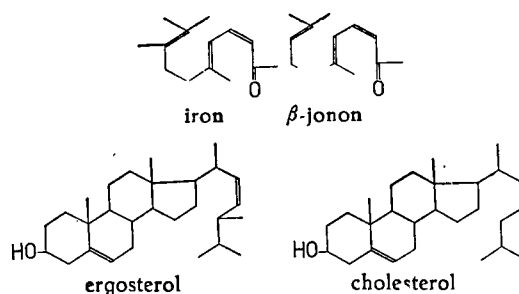
wel groei, doch geen pigmentvorming gaf; acetaat alleen gaf slechte groei, doch hoge caroteenproductie. Bij gebruik van gemerkt acetaat, tezamen met ammoniumlactaat bleek 69 % van de C-atomen in caroteen afkomstig uit het acetaat. Hier zien we dus een soortgelijk effect van acetaat als bij de rubbervorming in de guayule.

Al deze gegevens kunnen we nog slechts zien als eerste aanwijzingen over de caroteen-biosynthese en aanknopingspunten voor toekomstige theorieën.

De hypothesen over de vorming der andere terpenen zijn vaak nog speculatiever dan de voorgaande.

Zo stelde Beets<sup>37)</sup> de hypothese op, dat onvertakte bouwstenen eerst condenseren tot een molecule met rechte keten, waarin de reactiviteit ten opzichte van een methyleringsmiddel min of meer periodiek verdeeld is. Methylering aan het koolstofatoom (!) zou dan de vertakte keten leveren.

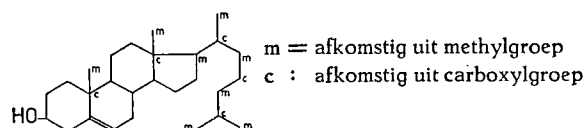
Vooralsnog schijnt deze hypothese slechts een geforceerde poging om afwijkende plaatsing van  $\text{CH}_3$ -groepen te verklaren bij verbindingen als iron en ergosterol, die een onmiskenbare verwantschap met „normale” terpenen vertonen.



Een dergelijke onverwachte plaatsing van  $\text{CH}_3$ -groepen komt meer voor<sup>38)</sup> en is inderdaad een ernstig struikelblok voor vele hypothesen.

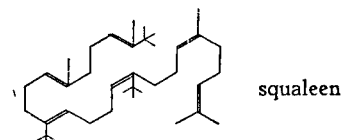
Opmerkelijk in verband met de eerder genoemde onderzoeken van Bonner c.s. aan guayule zijn de opvattingen van Bloch c.s. over de biosynthese van cholesterol en ergosterol. Acetaat blijkt ook hier de belangrijkste en wellicht enige C-bron te zijn voor het steroïde molecuul.

Bloch<sup>39)</sup> werkte o.a. met  $\text{C}^{14}\text{H}_3\text{C}^{13}\text{OOH}$  en kon hiermede bij ratten vaststellen, dat van de 27 koolstofatomen van het cholesterol 15 uit de methyl- en 12 uit de carboxylgroep afkomstig waren. Van vele individuele koolstofatomen kon met grote waarschijnlijkheid de herkomst worden vastgesteld:



De distributie van de C-atomen is nu juist zoals wij zouden verwachten, indien het schema van Bonner en Arreguin ook hier van toepassing was.

Interessant is in dit verband de vergelijking van cholesterol met het triterpeen squaleen:



Reeds in 1926 vermoedde Channon<sup>40)</sup> een gene-

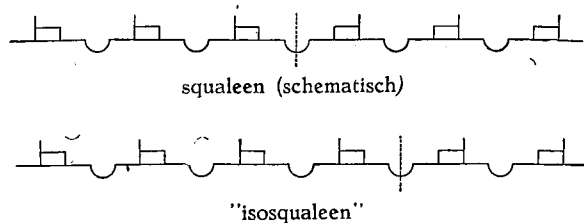
tische betrekking tussen beide stoffen, wegens het gemeenschappelijk voorkomen in visleverolie. Hij vond bij voederen van squalen aan ratten tweemaal zoveel cholesterol als normaal. Ook reeds André en Canal<sup>41)</sup> zagen in squalen een biologische tussen-trap voor cholesterol, aangezien de leverolie van een jonge haai weinig cholesterol naast veel squalen bevatte, terwijl dit bij oudere dieren omgekeerd was.

Op bovenstaande wijze getekend, valt ons de structurele verwantschap der beide stoffen onmiddellijk op. Wanneer wij ook voor de vorming van squalen een schema als dat van Bonner en Arreguin aannemen, dan zou deze stof uit vijf  $\beta$ -methylcroton-zuur-moleculen moeten ontstaan. Hierin zouden drie koolstofatomen uit een methylgroep en twee uit carboxylgroepen van azijnzuur afkomstig moeten zijn. Voor het hele squalenmolecule zouden deze getallen dus 18 en 12 worden. Indien nu de drie methylgroepen, die squalen meer heeft dan cholesterol, worden afgebroken, krijgen we de verhouding 15:12 en dit is juist de verhouding, die Bloch heeft gevonden!

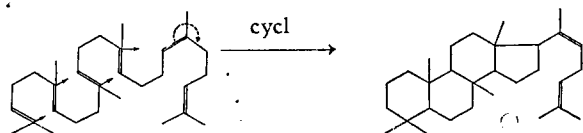
Deze experimenten sluiten duidelijk de mogelijkheid uit, dat  $\text{CH}_3$ -groepen ingevoerd worden volgens de methyleringhypothese van Beets. Bloch c.s. hebben ook overtuigend aangetoond, dat de route van de synthese uit acetaat een directe is.

Kort geleden hebben Langdon en Bloch<sup>42)</sup> bovendien met gemerkt squalen bewezen, dat deze stof inderdaad en wel zonder afbraak via  $\text{C}_2$ -stukken, in cholesterol kan worden omgezet.

Mondon (1953)<sup>43)</sup> meent echter dat een hypothetische koolwaterstof, het „isosqualen”, de werkelijke voorloper der steroiden is:



Verskillende problemen, zoals bijv. het ontstaan der vijftring bij de cyclisering kunnen hiermede op eenvoudige wijze verklaard worden:



## V. De physiologische betekenis der polyterpenen voor de plant.

Van de meeste terpenen weten wij niet, of zij een physiologische functie vervullen en het merendeel ervan moeten we voorlopig dus maar onder de plantenexcreten rangschikken. Onder de lagere terpenen komen uitzonderingen hierop voor.

Caroteen kent men bijv. tezamen met de andere bladpigmenten bijzondere functies bij de fotosynthese toe. Het splitsingsproduct ervan is het bekende vitamine-A. De dimethylester van crocetine,  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_4$ , bezit geslachtsbepalende eigenschappen voor de gameten van algen en van sommige aetherische oliën en carotenoïde kleurstoffen kunnen we veronderstellen, dat zij door het aantrekken van in-

secten in dienst staan van de voortplanting. De sterioïde hormonen hebben essentiële functies in het dierlijk organisme.

Over de vraag, wat de physiologische betekenis van rubber is, tasten we echter nog in het duister. Vaak is de mogelijkheid geopperd, dat we met een reserve voedingsstof te maken zouden hebben, doch uitgebreide onderzoekingen hebben uitgewezen, dat dit, althans voor Hevea, niet het geval is.

De Haan en van Aggelen-Bot<sup>18)</sup> vonden nl., dat Hevea kiemplanten, waarvan de reservekoolhydraten door hongeren in het donker waren verbruikt, geen afnemende van de hoeveelheid rubber vertoonden. Bij het bestuderen van de metabolische processen bij het uitlopen van de eindknop vonden zij zelfs de regel, dat bij aanleg van nieuwe weefsels, waarbij reservestoffen verbruikt worden, rubber gevormd wordt.

M. S. Moshkina<sup>44)</sup> constateerde voor guayule eveneens, dat zelfs bij extreme hongerstofwisseling de rubber niet verdwijnt.

Over de betekenis van rubber voor de plant kunnen we dus nog slechts speculeren. Voorlopig kunnen we deze polyterpeen met de meeste lagere terpenen het beste onder de plantenexcreten rangschikken. Hierbij dienen we evenwel te bedenken dat ook een excreet wel een zekere physiologische rol zou kunnen worden toegekend. We zien bijv. bij gist het ver gereduceerde product aethylalcohol als excreet optreden. Over de physiologische betekenis van de alcohol verwonderen wij ons echter in het geheel niet meer sinds wij weten, dat de reductie van acetaldehyde tot aethylalcohol nodig is om de oxydatie van glycerinealdehyde tot glycerinezuur (resp. de phosphorverbindingen) mogelijk te maken.

Een dergelijke functie kunnen we ons ook bij rubber wel voorstellen. Immers de reductie na de condensatie van ieder  $\beta$ -methylcrotonzuurmolecule zou ook stapsgewijs kunnen verlopen en het is voor de hand liggend, dat deze reactie eveneens aan een oxydatieve reactie gekoppeld zal zijn. Rubber zou volgens deze opvatting dus het eindproduct zijn van een soort anaerobe ademhaling.

Deze hypothese wordt versterkt door de wetenschap, dat rubber vooral ontstaat in perioden van krachtige groei. Uit andere biologische voorbeelden is bekend dat inderdaad juist in dergelijke perioden sterke anaerobe ademhaling kan plaatsvinden.

## Slotconclusies.

Wanneer wij tenslotte de moderne onderzoekingen over de verschillende klassen der terpenen met elkan-der confronteren, kunnen we de volgende conclusies maken:

1. De belangrijke rol, die acetaat speelt als leverancier der koolstofatomen, komt steeds duidelijker naar voren (rubber, caroteen, sterioïden).
2. Voor guayule is aannemelijk gemaakt, op welke wijze de  $\text{C}_2$ -verbinding (acetaat) omgezet wordt in een vertakte  $\text{C}_5$ -verbinding ( $\beta$ -methylcrotonzuur), dat als de zich herhalende eenheid in het rubbermolecule kan worden beschouwd.
3. Er is geen reden, om voor andere terpenen een analoge vorming uit te sluiten. In sommige gevallen (cholesterol, lupeol) vormt een dergelijke hypothese zelfs de meest aannemelijke verklaring voor de waargenomen feiten.
4. Hoewel het niet ondenkbaar is, dat ook bij de



carotenoïden  $\beta$ -methylcrotonzuur een rol kan spelen, zullen we hier voor de opbouw van het terpeenmolecule uit de precursor afwijkende mechanismen moeten aannemen.

Het zal uit het voorgaande duidelijk zijn, dat over

de biosynthese der z.g. „isoprenoïde” verbindingen het laatste woord nog geenszins gesproken is, doch dat door de onderzoeken der laatste jaren een inzicht begint te rijpen, dat hoopvolle uitzichten biedt voor de verdere toekomst.

- 1) Ullmann, M., Wertvolle Kautschukpflanzen des gemässigten Klimas, Berlin 1951.
- 2) Schweizer, J., Arch. Rubbercult. 26, 360 (1949).
- 3) Prokofiev, A. A., Bull. acad. sci. URSS 908 ((1939).
- 4) Ruzicka, L. en Rosenkranz, G., Helv. Chim. Acta 23, 1311 (1940).
- 5) Davy, G. S., Halsall, T. G. en Jones, E. H. R., Chemistry & Industry 1950, 732.
- 6) Hendricks, S., India Rubber World 110, 297 (1944).
- 7) Tempel, M. v. d., Trans. Inst. Rubber Ind. 28, 303 (1952).
- 8) Haan-Homans, L. N. S. de en Gils, G. E. van, Arch. Rubbercult. 27, 229 (1950).
- 9) Gee, G. en Koch, H. P., India-Rubber J. 124, 299 (1953).
- 10) Verhaar, G., India Rubber World 126, 636 (1952).
- 11) Aggelen-Bot, G. M. v., Arch. Rubbercult. 26, 115 (1948).
- 12) Ruinen, J., Arch. Rubbercult. 27, 267 (1950).
- 13) Schlesiger, W. en Leeper, H. M., Ind. Eng. Chem. 43, 398 (1951).
- 14) Frey-Wyssling, A., Ernährung und Stoffwechsel der Pflanzen, Zürich 1945, blz. 245.
- 15) Nederl, F., Forschungen u. Fortschr. 26 (2), 19 (1950).
- 16) Ambros, O., Rev. gén. caoutchouc 133, 3 (1937).
- 17) Miklin, D. M. en Bronovitskaya, Z. S., Doklady Akad. Nauk. SSSR 82, 113 (1952).
- 18) Haan, I. de en Aggelen-Bot, G. M. v., Arch. Rubbercult. 26, 115 (1948).
- 19) Pinevitch, L. M., Doklady Akad. Nauk. SSSR 82, 797 (1952).
- 20) Spence, D. en Mc. Callum, J., Trans. Inst. Rubber Ind. 11, 119 (1935).
- 21) Bonner, J. en Arreguin, B., Arch. Biochem. 21, 109 (1949).
- 22) Arreguin, B. en Bonner, J., Arch. Biochem. 26, 178 (1950).
- 23) Arreguin, B., Bonner, J. en Wood, B. J., Arch. Biochem. Biophys. 31, 234 (1951).
- 24) Neiman, M. B., Prokofiev, A. A., Shantarovitch, P. S., Doklady Akad. Nauk. SSSR 78, 367 (1951).
- 25) Altman, R. F. A., Rubber Chem. and Technol. 22, 893 (1949).
- 26) Compagnon, P. en Tixier, P., Rev. gén. caoutchouc 27, 591 1950; 27, 663 (1950).
- 27) Kremers, R. E., J. Biol. Chem. 50, 31 (1922).
- 28) Cretin, C., J. Rubber Research Inst. Malaya 13, 114 (1951).
- 29) Haan-Homans, L. N. S. de, Trans. Inst. Rubber Ind. 25, 346 (1950).
- 30) Okanenko, A. S. en Ostrovskaya, Izvest. Akad. Nauk. SSSR, Ser. biol. 5, 91 (1951).
- 31) Chapman, G. W., J. Rubber Research Inst. Malaya 13, 117 (1951).
- 32) Mac Kinney, G., Ann. Rev. Biochem. 21, 473 (1952).
- 33) Porter, I. W. en Lincoln, R. E., 27, 390 (1950).
- 34) Turian, G. en Haxo, F., J. Bact. 63, 690 (1952).
- 35) Goodwin, T. W. en Lijinski, W., Biochem. J. 50, 140 (1951).
- 36) Schopfer, W. H. en Grob, E. C., Experientia 8, 140 (1952).
- 37) Beets, M. G. J., Ann. Perfumer 56, 377 (1950).
- 38) Littlejohn, W. R., Perfumery Essent. Oil Record 41, 281 (1950).
- 39) Bloch, K., Recent Progress in Hormone Research 6, 111 (1951).
- 40) Channon, H. J., Biochem. J. 20, 400 (1926).
- 41) André, E. en Canal, H., Bull. soc. chim. France (4) 45, 498 (1928).
- 42) Langdon, R. G. en Bloch, K., J. Biol. Chem. 200, 129, 135 (1953).
- 43) Mondon, A., Angew. Chem. 65, 333 (1953).
- 44) Moshkina, M. S., Bull. akad. sci. URSS, Ser. biol. 4, 619 (1940).

## Bepaling van het nitrietgehalte in water met de photoëlectrische colorimeter

door R. Sijderius.

543.344 : 545.813 : 546.212

De rode kleur, die verkregen wordt met de methode van Shinn bij de bepaling van nitriet, wordt snel gevormd en is goed reproduceerbaar en lang houdbaar, in tegenstelling tot die met het reagens van Griess-Romijn, welke langzaam gevormd wordt en vrij vlug weer verloopt. Deze kleur, verkregen volgens de methode van Shinn, is zeer geschikt om met de photoëlectrische colorimeter te worden gemeten, in het bijzonder kan dit voordeel hebben, wanneer het water troebel is of een eigen kleur heeft. De hierdoor veroorzaakte licht-absorptie kan door een blanco proef worden bepaald.

Het aantonen en bepalen van nitriet geschiedt meestal met het reagens van Griess-Romijn. Dit berust op het diazoteren van sulfanilzuur door het in het water aanwezige nitriet in zuur milieu en het verkregen diazoprodukt daarna te koppelen met  $\alpha$ -naphthylamine tot  $\alpha$ -naphthylamine-*p*-azobenzeensulfonzuur, dat een rode kleur heeft. De volledige vorming van de kleur, na toevoeging van dit reagens, dat bestaat uit een vast mengsel van 1 deel  $\alpha$ -naphthylamine, 10 delen *p*-aminobenzeensulfonzuur (sulfanilzuur) en 89 delen wijnsteenzuur, duurt ca. 30 minuten. Het is wel noodzakelijk de vergelijking van de kleur te doen tussen 30 en 45 minuten na de toevoeging van het reagens. Om deze tijd te bekorten wordt het te onderzoeken water en de standaarden soms verwarmd tot 60° C, zodat de maximale intensiteit van de kleur, die nu veel sneller wordt bereikt, reeds na

5 minuten vergeleken kan worden met een standaard.

Bovendien bleek bij het onderzoek van de bepaling van nitriet met de photoëlectrische colorimeter, dat de standaardkleuren, gemaakt met het reagens volgens Griess-Romijn onregelmatigheden vertoonden, terwijl de intensiteit van de kleur met de tijd veranderde.

Rider en Mellon<sup>1)</sup> hebben de verschillende invloeden als pH, tijd en de wijze van toevoegen van de reagentia op de diazotering en koppeling nog eens uitvoerig nagegaan. Hierbij vonden zij, dat aan de volgende voorwaarden voldaan moest worden:

1. diazoteren in sterk zuur (azijnzuur en wijnsteenzuur zijn niet sterk genoeg.)
2. diazoteren bij zo laag mogelijke temperatuur (niet verwarmen).



3. koppeling eerst uitvoeren, nadat de diazotering volledig is (reagentia afzonderlijk toevoegen).
4. koppelen bij zo laag mogelijke pH als toelaatbaar is voor de kleurstabiliteit.

Door Whitehead<sup>2)</sup> werd bij de nitriet-bepaling met een photoëlectrische colorimeter gevonden, dat tussen de toevoeging van sulfanilzuur en  $\alpha$ -naphthylamine een voldoende lange tijd (60 minuten) moest verlopen om de diazotering volledig te laten worden.

Indien het water gekleurd is, moet hiervoor nog een correctie worden aangebracht of het water moet eerst ontkleurd worden bijv. met ferrihydroxyde of met zinkacetaat en soda-loog.

Door Shinn<sup>3)</sup> nu is de nitriet-bepaling belangrijk verbeterd door wijziging van de reagentia, waardoor niet alleen de diazotering en koppeling zeer snel geschieden en de pH nog belangrijke variaties toelaat, doch vooral doordat er nu een veel stabielere kleurstof gevormd wordt. Deze kleur is ook zeer geschikt om te worden gemeten met een photoëlectrische colorimeter, waarbij tevens de invloed van de kleur van het water en van eventueel gesuspenderde deeltjes door een „blanco” proef in rekening gebracht kunnen worden.

Shinn gebruikt sulfanilamide in plaats van sulfanilzuur en laat daarna het diazo-product koppelen met N - (1 - naphthyl) - aethyleendiaminedihydrochloride, waardoor een rode kleurstof gevormd wordt.

De voordelen van deze methode zijn, dat de ontwikkeling van de kleur na de toevoeging van de reagentia reeds na 10 minuten vrijwel volledig plaats heeft gevonden, terwijl de kleur na 1½ uur nog gelijk is gebleven.

Ook de invloed van de pH over het traject van 0.1 tot 1.0 is zeer gering. Volgens Shinn verloopt de diazoteringsreactie tussen sulfanilamide en nitriet volledig volgens de stöchiometrische verhouding, zodat evengoed een nitriet-standaard met overmaat sulfanilamide, als een sulfanilamide standaard met een overmaat nitriet voor de vergelijking van de kleuren gebruikt zou kunnen worden.

De methode van Shinn, die hier nu verder is onderzocht, heeft zeer goed voldaan.

Gebruikt werden de volgende reagentia:  
Sulfanilamide p.a. 0.2% oplossing in gedestilleerd water.  
Zoutzuur (1:1) ca. 20%.  
Ammoniumsulfamaat 0.5% in water.  
N-(1-naphthyl)-aethyleendiaminedihydrochloride 0.1% in water.

#### Werkwijze.

100 cm<sup>3</sup> van het water in een maatkolf van 100/110 cm<sup>3</sup> wordt zuur gemaakt met 2 cm<sup>3</sup> zoutzuur (1:1). Daarna wordt 5 cm<sup>3</sup> sulfanilamide-oplossing toegevoegd, waarbij de diazoverbinding wordt gevormd. Na 3 minuten wordt 1 cm<sup>3</sup> ammoniumsulfamaat-oplossing er bij gedaan en weer drie minuten later wordt 1 cm<sup>3</sup> N-(1-naphthyl)-aethyleendiaminedihydrochloride-oplossing toegevoegd, waardoor de kleurstof gevormd wordt. Na iedere toevoeging werd de oplossing goed gemengd. Tenslotte wordt aangevuld tot 110 cm<sup>3</sup> en na 15 minuten wordt de extinctie van de kleur gemeten in een cuvet van 4 cm lengte bij 5500 Å.

Bij het maken van de blanco, die vooral bij gekleurd en troebel water in het zelfde watermonster moet worden gedaan, wordt de volgorde van de toevoeging van de sulfanilamide en het sulfamaat omgewisseld. Doordat het sulfamaat het nitriet volledig wegneemt, bevat deze blanco behalve de zelfde kleur en troebeling ook de zelfde hoeveelheden van de reagentia.

De blanco wordt als volgt bereid:

Na toevoegen van 2 cm<sup>3</sup> zoutzuur (1:1) wordt eerst 1 cm<sup>3</sup> ammoniumsulfamaatoplossing toegevoegd en daarna na 3 minuten 5 cm<sup>3</sup> sulfanilamide-oplossing en weer na 3 minuten 1 cm<sup>3</sup>

N-(1-naphthyl)-aethyleendiaminedihydrochloride-oplossing en tenslotte wordt aangevuld tot 110 cm<sup>3</sup>.

#### Eigen onderzoek:

Allereerst werd de stabiliteit van de kleur nagegaan en gecontroleerd of de extinctie van de kleur de wet van Beer volgt. Hiervoor werden oplossingen met oplopende hoeveelheden nitriet in gedestilleerd water gemaakt, de reagentia toegevoegd en de extinctie na verschillende tijdstippen bepaald. Tevens werd een blanco gemaakt van een oplossing met 0.05 mg NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/l.

Tabel I.

Extinctie-metingen van verschillende hoeveelheden nitriet na verschillende tijd t.o.v. gedestilleerd water in cuvet van 4 cm bij 5500 Å.

| Hoeveelheid nitriet in mg NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> /l. | Extinctie na: |        |        |       |        |
|------------------------------------------------------------|---------------|--------|--------|-------|--------|
|                                                            | 15 min        | 30 min | 1½ uur | 3 uur | 19 uur |
| blanco                                                     | 0.000         |        |        |       |        |
| 0.002                                                      | 0.012         |        |        |       | 0.008  |
| 0.010                                                      | 0.041         |        |        |       | 0.033  |
| 0.050                                                      | 0.204         |        |        | 0.203 | 0.192  |
| 0.100                                                      | 0.408         | 0.407  | 0.412  |       | 0.396  |
| 1.000                                                      | >3.000        |        |        |       | >3.000 |

Uit de cijfers van tabel I volgt, dat de extinctie van de kleur na 15 minuten en na 3 uur nog niet is veranderd. Na 19 uur is er een vermindering waar te nemen. Verder blijkt, dat ook aan de wet van Beer wordt voldaan.

De hoeveelheid toegevoegde reagentia heeft weinig invloed op de gemeten extinctie. Zo werd er geen verschil geconstateerd, wanneer 1 of 2 cm<sup>3</sup> zoutzuur; 2, 5 of 10 cm<sup>3</sup> sulfanilamide-oplossing of 1 of 2 cm<sup>3</sup> N - (1-naphthyl)-aethyleendiaminedihydrochloride-oplossing werden gebruikt.

Ook werd nagegaan of de tijd van inwerken van de verschillende reagentia voldoende was.

De tijd van inwerken van sulfanilamide werd varieerd van 1 tot 10 minuten. De verdere afwerking geschiedde normaal. Het bleek, dat er geen verschil in de gemeten extincties was te constateren, zodat het nitriet en het sulfanilamide zeer snel en volledig met elkaar reageren.

De reactie van ammoniumsulfamaat met nitriet was ook na één minuut reeds afgelopen.

Tabel II.

Invloed van de tijd op het koppelen van N-(1-naphthyl)-aethyleendiamine met de diazoverbinding na de toevoeging van het ammoniumsulfamaat.

| Tijd in minuten | Extinctie |
|-----------------|-----------|
| 1               | 0.320     |
| 1½              | 0.360     |
| 2               | 0.382     |
| 2½              | 0.398     |
| 3               | 0.400     |
| 5               | 0.402     |
| 10              | 0.408     |
| 20              | 0.409     |
| 40              | 0.410     |

Voor de koppelingsreactie van N-(1-naphthyl)-aethyleendiamine met de diazoverbinding is enige tijd nodig. De kleur wordt vrij snel zichtbaar en verdiept zich bij langer staan. Uit tabel II volgt, dat de volledige ontwikkeling van de kleur na 10 minuten is voltooid.

De ionen, die bij deze reactie kunnen storen, zullen vrijwel dezelfde zijn als die met het reagens volgens *Griess-Romijn*.

*Rider en Mellon*<sup>1)</sup> hebben nog eens een hele serie ionen onderzocht op hun invloed op de intensiteit van de kleur van de nitrietreactie. Behalve enkele ionen, die normaal praktisch niet in water voorkomen, vonden zij storing door koper, 20 mg  $\text{CuSO}_4/\text{l}$ , 7 % fout; ferro, 40 mg  $\text{FeSO}_4/\text{l}$ , 4 % fout; ferri 10 mg  $\text{FeCl}_3/\text{l}$  gaf neerslag. Door mij is nog eens de invloed onderzocht van enkele veelvuldig in water voorkomende ionen op deze nitriet-bepaling.

Tabel III.

Invloed van verschillende ionen op de nitrietbepaling. Gebruikt werd een oplossing met 0.1 mg  $\text{NO}_2^-/\text{l}$ . De extinctie is gemeten in een cuvet van 4 cm bij 5500 Å.

| Toegevoegd                                                        | mg/l | Extinctie |
|-------------------------------------------------------------------|------|-----------|
| Ca++                                                              | 300  | 0.421     |
| Mg++                                                              | 60   | 0.406     |
| Mn++                                                              | 10   | 0.421     |
| Fe+++                                                             | 10   | 0.466     |
| Fe++                                                              | 1    | 0.406     |
| Fe++                                                              | 10   | 0.398     |
| Cu++                                                              | 1    | 0.404     |
| Cu++                                                              | 10   | 0.396     |
| $\text{NO}_3^-$                                                   | 20   | 0.413     |
| $\text{NH}_4\text{Cl}$ <sup>1)</sup>                              | 7    | 0.014     |
| $\text{NH}_4\text{Cl}$ en overmaat $\text{NaAsO}_2$ <sup>2)</sup> | 7    | 0.406     |
| $\text{NH}_4^+$                                                   | 10   | 0.412     |
| zonder toevoeging                                                 | —    | 0.408     |

1)  $\text{NH}_4\text{Cl}$  is gemaakt door een oplossing met 10 mg  $\text{Cl}_2$  bij een overmaat  $\text{NH}_4\text{Cl}$  te voegen.

2) Als bij 1) doch de overmaat chlooramine werd eerst door arseniet weggenomen, voordat het bij de nitriet-oplossing werd gevoegd.

Uit de cijfers van tabel III blijkt, dat met de grote hoeveelheden toegevoegde stoffen, die hier gebruikt zijn, praktisch geen storing wordt gevonden, behalve bij de aanwezigheid van ferri en chlooramine.

Vrij chloor reageert snel met nitriet onder vorming

van nitraat. Uit tabel III blijkt verder, dat chlooramine onder deze proefomstandigheden ook het nitriet heeft omgezet. Het is mij gebleken, dat deze reactie afhankelijk is van de pH. Dit wordt nu nader onderzocht.

De invloed van ferri-ionen op de kleurreactie van de nitriet-bepaling is nog eens nagegaan door oplopende hoeveelheden ferri-ionen toe te voegen.

Tabel IV.

Invloed van verschillende hoeveelheden ferri-ionen op de extinctie van nitrietoplossingen (0.1 mg  $\text{NO}_2^-/\text{l}$ ) gemeten bij 5500 Å in een cuvet van 4 cm.

| Toegevoegd ferri in mg $\text{Fe}^{+++}/\text{l}$ | Extinctie t.o.v. gedestilleerd water |
|---------------------------------------------------|--------------------------------------|
| 0                                                 | 0.408                                |
| 0.5                                               | 0.410                                |
| 1.0                                               | 0.416                                |
| 2                                                 | 0.425                                |
| 3                                                 | 0.427                                |
| 5                                                 | 0.440                                |
| 10                                                | 0.463                                |

Uit tabel IV blijkt, dat 1 mg ferri slechts een zeer kleine verhoging van de extinctie geeft, zodat er bij het onderzoek van leidingwater praktisch geen hinder van het ijzer ondervonden zal worden.

Uit bovenstaande blijkt, dat de methode volgens *Shinn* te verkiezen is boven die volgens *Griess-Romijn*.

De heer *P. C. van Vliet*, 1e analyst, dank ik hier voor zijn medewerking bij dit onderzoek.

Laboratorium van de Drinkwaterleiding der Gemeente Rotterdam.

1) *Rider, B. F.*, en *Mellon, M. G.*, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 18, 96—99 (1946).

2) *Whitehead, E. I.*, Proc. S. Dakota Acad. Sci. 23, 76 (1943).

3) *Shinn, M. B.*, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 13, 33—34 (1941).

## Boekbesprekingen

621.9(083.6)

*Tool Engineers' Data Book* by *Gerhard J. Gruen*, Consulting Engineer. Reinhold Publishing Co., New York, 1953, 16 × 24 cm, IV + 219 pag., geb. \$ 5.50.

Zonder enige uitleg of theoretische bespreking geeft de schrijver een groot aantal praktische tabellen en formules ten behoeve van hen, die te maken hebben met gereedschapswerktuigen. Deze beknoptheid heeft het voordeel van grote overzichtelijkheid en van snel kunnen opzoeken van verlangde gegevens. Het nadeel is, dat vele letters (bijv. uit de formule-tabel) geen universeel gebruikte zijn en hierdoor dus moeilijkheden kunnen ontstaan. Deze ontstaan voor ons nog in veel sterker mate, doordat de schrijver zich uitsluitend bedient van het Angel-Saksische systeem van maten en gewichten en van de thermometer-schaal van Fahrenheit. Ondanks de bijzonder uitgebreide en verzorgde herleidingstabellen (op zichzelf al van grote waarde voor velen) blijft het herleiden in metrische maten en graden Celsius tijdrovend. Toch staan er in dit boek vele tabellen, die nuttig kunnen zijn voor allen, die veel met metalen en alliages te maken hebben, omdat een groot aantal dezer opgaven langs andere weg moeilijk bereikbaar zijn door hun verspreiding in de vakliteratuur. Voor

ons chemici zijn van belang o.a. de tabellen van de fysische constanten van metalen en legeringen, van de chemische samenstelling der gebruikelijke alliages en van hun mechanische eigenschappen (in deze laatste tabel kloppen een aantal waarden niet met die van het „*Allegheny Ludlum Stainless Steel Handbook*” en met die van „*Properties of some Metals and Alloys*” van de International Nickel Company). Verder de tabellen van de algemene eigenschappen van plastics, de warmte behandeling van metalen en de spoedidentificatie (spot-testing) ter plaatse van metalen en alliages en van plastics. Wat de eerste groep van spot-testing betreft, volgt de schrijver in hoofdzaak het systeem, dat ook gegeven wordt in „*Rapid Identification of some Metals and Alloys*” van de International Nickel Company, doch jammer genoeg ontbreken de daarin gegeven zeer bruikbare schema's. Een storende drukfout is op regel 17 van blz. 103, waar reagens 20 staat, hetgeen 21 moet zijn. In sommige gevallen, zoals bij de tabel van de definities en de behandeling van het gebruik van de rekenliniaal, is het ontbreken van illustraties storend. Al met al een zeer nuttig boek voor ieder, die in deze richtingen gegevens nodig heeft. De uitgever heeft dit boek bijzonder goed verzorgd (papier, typografie, band, enz.).

E. S. Levison.

Erich Manegold, S c h a u m. Uitgever Strassenbau, Chemie und Technik Verlagsgesellschaft m.b.H., Heidelberg, 1953, 512 blz., 294 fig., 16,5 × 22 cm, geb. DM 64,—.

Aangezien het principe der schuimvorming in de laatste jaren steeds meer voor technische doeleinden wordt toegepast, bestond er een grote behoefte aan een goede monographie over dit onderwerp. In deze behoefte is thans voorzien door het onlangs verschenen werk „Schaum” van Erich Manegold, dat aansluit aan het in 1952 van zijn hand verschenen werk „Emulsionen”.

Het eerste hoofdstuk van dit nieuwe werk handelt over „Kugelschaum” en „Polyederschaum”. In het tweede hoofdstuk worden achtereenvolgens besproken de neiging tot schuimen, het schuimend vermogen en de schuimbestendigheid van waterige en organische oplossingen. In hoofdstuk 3 wordt een overzicht gegeven van de eigenschappen van lamellen en blazen, welk overzicht wordt voorafgegaan door theoretische beschouwingen over de statica en dynamica hiervan. Het 4e hoofdstuk is gewijd aan de praktische toepassingen van schuim en het voorkomen van schuimvorming. Ten slotte volgt een uitgebreide literatuurlijst met vermelding van ca. 400 auteurs, waaraan slechts weinige onderzoekers op dit gebied, zoals R. H. Hopkins, E. A. Leonard, M. H. Hassialis en I. W. Wark ontbreken.

Op uitvoerige en heldere wijze geeft Manegold inzicht in het wezen van schuim, het gas-vloeistof systeem, dat zich bij comprimering gedraagt als een gas, dat de oppervlakte-energie heeft van een vloeistof en dat de vloeistof weerstand bezit van een vaste stof. Dit merkwaardige gas — vloeistof — vaste stof karakter van schuim (polyeder) biedt zeer veel technische mogelijkheden, welke in dit boek achtereenvolgens worden besproken en waarbij nieuwe suggesties worden gegeven.

Dit uitmuntende werk is zeer aan te bevelen aan een ieder, die zich bezighoudt met de problemen der schuimvorming of schuimbestrijding. De uitvoering van het boek is goed en de prijs redelijk.

Binnenkort zal in U.S.A. een nieuw werk over schuim verschijnen van de hand van J. J. Bikerman, doch het valt te betwijfelen of dit werk dat van Manegold zal kunnen overtreffen.

A. de Stoubendorff.

\* \* \*

668.2

Glycerol, A.C.S. Monograph No. 117 edited by Carl S. Miner, Director and Founder, The Miner Laboratories, Chicago, Illinois, and N. N. Dalton, Past Research Director, Glycerine Producer's Association of America. New York N.Y. Book Division Reinhold Publishing Corporation, 330 West Forty-second Street, New York 36, U.S.A., 1953, XIV + 460 pp., 16 × 23,5 cm, 91 fig., 88 tab., geb. \$ 12.—.

Deze Monografie kwam tot stand door de steun van de „Glycerine Producer's Association of America”.

Alle belangrijke ontwikkelingen op het gebied van synthese, zuivering, analyse enz. van glycerol worden in dit boek volledig behandeld.

De gegevens omtrent analyse, fysische en chemische eigenschappen zijn voorzien van uitvoerige en gemakkelijk hanteerbare tabellen. (Hoofdstuk VI, VII en VIII). O.a. vindt men er uitgebreide gegevens over soortelijk gewicht en glycerol-gehalte bij 4 temperaturen, tabellen over brekings-index, soortelijke warmte, oplosbaarheid van verscheidene verbindingen in glycerol enz. enz.

In hoofdstuk IX vindt men een behandeling van het

biochemische gebruik van glycerol, en in hoofdstuk X van de fysiologische werking van glycerol. Tenslotte bespreken auteurs in hoofdstuk XI andere mogelijkheden van gebruik van glycerol, o.a. in likeur, bier, cosmetica, tabak-, textiel-, en leerindustrie.

Tevens zijn naast de vele tabellen, vele figuren en installatie-schetsen in dit werk aanwezig. Aan het eind van elk hoofdstuk vindt men vele literatuurverwijzingen (875), zodat het teruggrijpen naar de oorspronkelijke literatuur erg vereenvoudigd wordt.

Uitvoering en druk zijn zeer goed, zoals bij de meeste monographieën van de American Chemical Society.

S. Herzberg.

\* \* \*

547.454

Advances in Carbohydrate Chemistry, Vol. 7. Edited by C. S. Hudson, M. L. Wolfrom and S. M. Cantor. Academic Press Inc., Publishers, New York, 1952, 370 + 10 blz., 22,5 × 15 cm, geb. \$ 7.50.

De zevende band van deze met grote regelmaat verschijnende serie bevat de volgende bijdragen:

R. A. Laidlaw and (the late) E. G. V. Percival: The Methyl Ethers of the Aldopentoses and of Rhamnose and Fucose;

R. J. Dimler: 1,6-Anhydrohexofuranoses, a New Class of Hexosans;

C. P. Barry and John Honeyman: Fructose and its derivatives;

J. V. Karabinos: Psicose, Sorbose and Tagatose;

S. A. Barker and E. J. Bourne: Acetals and Ketals of the Tetritols, Pentitols and Hexitols;

B. Helferich: The Glycols;

A. B. Foster and M. Stacey: The Chemistry of the 2-Amino Sugars (2-Amino-2-Deoxy-Sugars);

C. T. Greenwood: The Size and Shape of Some Polysaccharide Molecules.

Het artikel van Greenwood brengt een zeker zeer welkom overzicht over de zeer verspreide onderzoekingen met betrekking tot het molecuulgewicht en het lineair dan wel vertakt zijn van de polysacchariden met uitzondering van de twee bekendste: cellulose en zetmeel.

In dit nog maar nauwelijks ontsloten, voor de biochemie snel in belangrijkheid toenemend gebied, treft ons enerzijds de rijke variatie van vormen, die de natuur ook hier produceert en anderzijds de beperktheid en veelal nog onzekerheid van de tot nu verzamelde kennis.

Druk en verzorging van het werk zijn weer uitstekend.

P. H. Hermans.

\* \* \*

577.17

Recent Progress in Hormone Research. The Proceedings of the Laurentian Hormone Conference. Vol. VIII. Edited by Gregory Pincus. Uitg. Academic Press Inc., New York, 1953, 603 pp., 16 × 23 cm, geb. \$ 10.80.

Het achtste deel van deze serie geeft een overzicht van de in September 1952 gehouden voordrachten, zodat de achterstand op de literatuur tot ongeveer een jaar beperkt blijft. Ondanks deze onvermijdelijke achterstand is dit werk, evenals de vorige werken van de serie, een zeer belangrijke gids op het uitgebreide gebied van de endocrinologie. De discussies na iedere groep van voordrachten zijn mede opgenomen. Dit commentaar is vaak zeer verhelderend en maakt het werk veel levendiger. Het grote aantal voordrachten maakt het onmogelijk ze in dit

kleine bestek alle met titel en auteur te noemen. Uiteraard zijn ze ook niet alle voor de chemicus van belang. Volstaan zij derhalve met de hoofdrubrieken van het symposium te geven en de namen van de sprekers in ieder van deze rubrieken.

De eerste rubriek is gewijd aan de chemie en biochemie van de corticosteroiden met als auteurs: Rosenkranz c.s., Venning c.s., Zaffaroni en Dorfman.

Dan volgt een hoofdstuk over de physiologie van de bijnier, waarvoor Selye, Ingle c.s., Thorn c.s., Bauer c.s. en Huggins bijdragen leverden.

Hoofdstuk III behandelt de physiologie van de voortplanting, met voordrachten van Guterman c.s., Jost en Szego c.s.

Het laatste deel heeft tot onderwerp: groeihormoon en metabolisme. Hieraan werkten mede: Young, Bodo c.s. en Gurin c.s.

Zoals al dergelijke series is het werk als inleiding tot het desbetreffende gebied niet bruikbaar. Voor hen die zelf de endocrinologie beoefenen is het echter vrijwel onmisbaar.

J. Lens.

\* \* \*

674:54

Louis E. Wise en Edwin C. Jahn, *Wood Chemistry*. ACS-monograph Series no. 97. 2nd Edition, vol I & II. Reinhold Publishing Corporation, 1952, XXXI + IX + 1343 pp., 15 × 23 cm, geb. ieder \$ 15.—.

In de serie chemische monographiën van de American Chemical Society is de tweede editie verschenen van no. 97, *Wood Chemistry*, van de hand van Wise en Jahn, tezamen met vele andere medewerkers. De eerste uitgave verscheen in 1944. Het is kenmerkend voor het terrein van de houtchemie, dat de thans verschenen uitgave in twee delen gesplitst moest worden, daar anders het werk veel te omvangrijk geworden zou zijn, terwijl bovendien vele hoofdstukken geheel opnieuw geschreven moesten worden.

Het doel van dit werk was en is nog steeds het naar voren brengen van de chemische grondslagen van het hout en de verschillende producten, die hieruit verkregen kunnen worden, alsmede van de daartoe gebruikelijke fabricageprocessen. Daarbij is natuurlijk ook een zeker botanisch en fysisch inzicht nodig, zodat de stof verdeeld is in de volgende hoofdstukken: in deel I de groei, anatomie, mechanische en fysische eigenschappen van het hout, de bestanddelen en de chemie van de celwand, de extraheerbare bestanddelen van het hout; in deel II de oppervlakte-eigenschappen van cellulose, zoals adsorptie, zwelling etc., de chemie van de industriële processen, zoals hydrolyse, cellulosefabricage, thermische ontleding, de ontleding door micro-organismen, de chemische analyse van hout.

Uit deze opsomming blijkt wel het enorme terrein, dat door deze monographie bestreken wordt, en men mag dan ook niet verlangen, dat elk der onderwerpen volledig behandeld is. Het feit echter, dat elk hoofdstuk geschreven is door een specialist op dat gebied, en de overvloed van literatuurverwijzingen (NB 4600!) maakt, dat men bij het dagelijks gebruik van dit boek nooit tevergeefs zoekt. Dit werk behoort een ieder, die met dit terrein te maken heeft, direct bij de hand te hebben; hij vindt in de eerste plaats up-to-date informatie over datgene, wat hij op een gegeven ogenblik wil weten, en hij kan bovendien de verleiding niet weerstaan om een blik te werpen in die hoofdstukken, die niet direct tot zijn eigen gebied behoren. En ook dit laatste is zeer belangrijk!

Druk en uitvoering zijn uitstekend.

G. A. Schoonkind.

\* \* \*

C. Courty, professeur de chimie physique à la faculté des sciences de Lyon: *Charbons actifs* (adsorption des gaz et des vapeurs). Paris, Gauthier-Villars, Quai des Grands-Augustins 55, 1952, pp. IX + 534, 116 fig., 154 tab., 16,5 × 25 cm, frs. 4500,— ing.

Dit boek is beperkter dan de titel aangeeft. Behalve de in de ondertitel vermelde beperking tot gassen en dampen wordt zowel de bereiding van de actieve kool als haar technische toepassingen geheel buiten beschouwing gelaten. Hetgeen overblijft is een uitvoerige behandeling van de fysische chemie van de adsorptie, waarbij herhaaldelijk ook andere adsorptiemiddelen in de beschouwing betrokken worden. Achtereenvolgens worden behandeld: de definitie van adsorptie, adsorptietheorieën, adsorptiewarmte, kinetica van de adsorptie, gelijktijdige adsorptie van twee of meer gassen, adsorptieverdringing, adsorptie van een stromend gas (waarbij ook de gasmaskers ter sprake komen), desorptie, porositeit en oppervlak van actieve kool, chemische naast fysische adsorptie.

De behandeling is gedegen, soms wat al te breedvoerig. Het boek is grotendeels reeds tijdens de oorlog geschreven; schr. heeft wel getracht de tijdens en na de oorlog verschenen publicaties te verwerken, doch is daarin slechts ten dele geslaagd; de uitvoerige bibliographie van 563 nummers vermeldt behalve twee artikelen van schr. zelf uit 1950, slechts enkele Franse publicaties uit 1949 en geen latere Amerikaanse publicatie dan uit 1947.

Druk en uitvoering zijn goed. De bibliographie is alphabetisch gerangschikt; een naam- en zaakregister ontbreken echter.

W. Scholten.

\* \* \*

5(042)

*Natuurkundige Voordrachten*, Nieuwe Reeks No. 31. Voordrachten gehouden in de Maatschappij Diligentia te 's-Gravenhage. N.V. Uitgeverij W. P. van Stockum & Zoon, 's-Gravenhage, 1953, 15 × 23 cm, XVIII + 153 pag., zonder prijs.

Deze uitgave bevat de lezingen, voor de Maatschappij Diligentia gehouden, in het winterseizoen 1952—1953. Ter oriëntatie worden hier de onderwerpen en de sprekers vermeld:

1. De woestijnvegetatiën in Zuid-Californië, Prof. Dr. F. W. Went;
2. De flora van Suriname, Prof. Dr. J. Lanjouw;
3. De nieuwste microscoop-objectieven, Dr. B. S. Blaisse;
4. De betekenis van biologische en sociale factoren voor het ontstaan van psychosomatische ziektebeelden, Dr. J. Groen;
5. Werking en constructie van kernreactoren, Prof. Dr. C. J. Bakker;
6. Over frustratie en drangconflicten bij dieren, Prof. Dr. N. Tinbergen;
7. Fronten; de strijd rond een theorie, Prof. Dr. W. Bleeker;
8. Troebelingsstroming, een belangrijk geologisch verschijnsel, Prof. Dr. Ph. H. Kuenen;
9. Zeestromingen en zeegolven, Prof. Dr. P. Groen;
10. Natuurwetenschappelijk onderzoek ten dienste van de justitie, Dr. W. Froentjes;
11. De ontwikkeling van het onderzoek over geneesmiddelen voor tuberculose, Dr. H. Veldstra;
12. Hefschroefvliegtuigen, Ir. J. Meijer Drees;
13. Phenomenologie van de oorlog, A. van Sorge.

J. Groen.

\* \* \*

Maximum permissible amounts of radioisotopes in the human body and maximum permissible concentrations in air and water, National Bureau of Standards Handbook 52. For U.S. Department of Commerce and The National Bureau of Standards by U.S. Government Printing Office, Washington 25 D.C., issued March 20, 1953, 13 × 20 cm, 45 pagina's, Prijs 20 \$cents.

Een commissie van het Bureau of Standards geeft hier een overzicht van de maximaal toelaatbare concentratie van verschillende radioactieve stoffen in het menselijke lichaam, in drinkwater en in lucht. Vooral de beide laatste gegevens zijn nuttig, de concentratie in het menselijke lichaam is wel moeilijk te bepalen en is na een eenmaal gebeurd ongeluk slechts in geringe mate meer te beïnvloeden. De tabellen zijn uitvoerig en de gegeven getallen zijn zorgvuldig geargumenteed.

Het veel moeilijker probleem van de wijze, waarop de verschillende monsters geanalyseerd moeten worden, is in dit boekje niet behandeld. Tenslotte mag nog op een fout gewezen worden, namelijk de aanbeveling op blz. 5 om in plaats van  $\text{Ca}^{45}$  als tracer  $\text{Ca}^{47}$  te gebruiken (Dit laatste isotoop is alleen in zeer geringe hoeveelheid en dan nog slechts met grote moeite te verkrijgen).

A. H. W. Aten Jr.

\* \* \*

546.02 : 621.384

Radio-isotopes in Industry, edited by John R. Bradford, Book Division, Reinhold Publishing Corporation, 330 West 42nd Street, New York 36, N.Y., 1953, 16 × 23 cm, 309 pagina's, geb. \$ 88,—.

Zoals de meeste boeken, waarin ieder hoofdstuk door een andere schrijver opgesteld is, zijn de verschillende delen van dit boek van sterk uiteenlopend gehalte. Sommige hoofdstukken, zoals de Inleiding en „Distribution of Isotopes” zijn eenvoudig oninteressant en nutteloos, andere, zoals „Radiochemical laboratories” en „Desing of laboratories” onnodig uitgebreid. Daar staat tegenover, dat „Fundamentals of radiochemistry” en „Applications of radio-isotope techniques” een uitstekend overzicht geven van deze gebieden, maar uit de aard der zaak toch minder compleet dan een gewoon leerboek der radiochemie. Op zichzelf interessant is het — in hoofdzaak met toekomstfantasieën gevulde — hoofdstuk „Industrial uses of radioactive fission products”.

Als lezer kan men dan ook niet nalaten zich af te vragen, voor wie een dergelijk boek eigenlijk bestemd is. Aan de ene kant is het voor ondeskundigen niet populair genoeg, terwijl het voor wie zelf op dit terrein werkzaam is, toch ook weer niet voldoende gegevens bevat. Slechts in enkele zeer bijzondere gevallen zal aanschaffing van dit werk aan te bevelen zijn.

A. H. W. Aten Jr.

\* \* \*

530.145.6

N. F. Mott, Elements of Wave Mechanics. At the University Press, Cambridge, 1952, 156 pg., 14 × 21 cm, geb. 21 sh.

Dit boek is geschreven ter vervanging van een vroeger verschenen werk van deze auteur: An Outline of Wave Mechanics (1930). Het is bedoeld als een kort begrip van de golfmechanica voor gevorderde studenten, en tevens als een inleiding voor de bestudering van uitgebreidere leerboeken. De schrijver gaat daarbij uit van de experi-

mentele feiten en zo behandelt hij de relatie van de Broglie  $\lambda = h/p$  als resultaat van de waarnemingen, waarop dan verder de theorie van de golfmechanica kan worden opgebouwd. Op verschillende plaatsen heeft de schrijver met het oog op het elementaire en beknopte karakter van zijn boek mathematische afleidingen en uitweidingen vervangen door een redenering, die het resultaat plausibel maakt, of wel hij verwijst naar andere boeken. Het is de vraag of de schrijver op verschillende plaatsen toch niet zijn doel voorbij is geschoten, doordat hij ondanks de geringe plaatsruimte toch veel onderwerpen heeft willen behandelen, hetgeen dan echter vaak zo beknopt gebeurt, dat de lezer, die nog niet met de stof bekend is, er weinig aan zal hebben. Dit bezwaar verdwijnt grotendeels, wanneer het boek gebruikt wordt naast een college; voor zelfstudie is het weinig geschikt. Een paragraaf van slechts 1 bladzijde waarin „behandeld” worden de Van der Waalskrachten, de afstotingskrachten en de ionenbinding, schenkt uiteraard de lezer geen bevrediging, evenmin als een stukje van gelijke lengte over de atoombinding in andere moleculen dan waterstof, waarin o.a. de gerichte valenties en de hybridisatie ter sprake komen.

Evenzeer moet worden opgemerkt, dat de schrijver op vele plaatsen in zeer kort bestek een heldere behandeling geeft van tal van moeilijke problemen. Op verschillende plaatsen zijn opgaven ingelast, waarvan de oplossing aan de lezer wordt overgelaten.

J. A. A. Ketelaar.

\* \* \*

547(075)

Dr. Friedrich Klages, Professor der organischen Chemie an der Universität München, Lehrbuch der organischen Chemie, in drei Bänden. I. Band: Systematische organische Chemie. 2. Hälfte: Stickstoff- und andere Nichtmetallverbindungen, Metallorganische Verbindungen, Cyclische Verbindungen u.a. Walter de Gruyter & Co., Berlin W 35, 1953, XV + 454 blz., 17 × 24 cm, (mit 5 Abbildungen und 16 Tabellen), geb. DM 62.—.

De gunstige indruk van dit werk, die door de 1. Band, 1. Hälfte gewekt werd (zie Chem. Weekblad 48, 955 (1952)) wordt door dit deel, dat de systematische organische chemie afsluit, volkomen bevestigd. Behandeld worden N, S, nietmetaal en metaalorganische verbindingen, „Verbindungen mit anomalen Funktionen”, waaronder de schrijver koolmonoxyde en zijn derivaten, vrije radicalen en kunstmatige isotoopenmengsels in de organische chemie tezamen vat.

Dan volgt een hoofdstuk over cyclische verbindingen, waarin homo- en heterocyclische verbindingen behandeld worden met uitzondering van de benzeenderivaten, daar deze reeds tezamen met de aliphatische verbindingen behandeld zijn.

De afsluiting vormt een hoofdstuk van goed 50 blz. over „die Reaktion am Kohlenstoffgerüst”. Hier vat de schrijver de stof nogmaals tezamen, waarbij hij echter als leidraad de verschillende reactiemogelijkheden aan het koolstofskelet kiest. Hij bespreekt dus oxydatie en oxydatiemiddelen, reductie, opbouw van C—C-bindingen, condensaties, dieensynthese en splitsing van C—C-bindingen. Van systematisch standpunt gezien, vraagt men zich af of deze verhandeling over theoretische praeparatieve chemie niet eerder in de III. Band, Sondergebiete, thuis behoort. Beschouwt men het werk als een „leer”-boek, en naar zijn gehele opbouw is het dit, dan vormt dit hoofdstuk op deze plaats een uitstekende herhaling van de behandelde stof, maar dan van een ander gezichtspunt uit gezien.

Ten slotte mag nog opgemerkt worden, dat de schrijver steeds daar, waar het verhelderend werkt, gebruik maakt van de electronentheorie der organische chemie.

J. van Alphen.

## Personalia

De Society of Chemical Industry (London) heeft de medaille, welke eens in de drie jaar wordt verleend aan degene, die naar haar mening de grootste verdienste heeft voor de internationale samenwerking op het gebied van de wetenschap, ditmaal toegekend aan Prof. Dr. H. R. Kruyt te 's-Gravenhage.

Het is de eerste maal dat deze onderscheiding aan een buitenlander wordt verleend. Zij zal aan hem uitgereikt worden op Woensdag 28 April a.s. tijdens een officiële maaltijd van de Society of Chemical Industry, waarbij ook de deelnemers aan de excursie van de Kon. Ned. Chemische Vereniging naar Engeland (zie hieromtrent het Chem. Weekblad van 9 Jan. j.l. blz. 28) aanwezig zullen zijn.

\* \* \*

Mejuffrouw Ir. A. E. M. Bosch, onderdirecteur van de Utrechtse Keuringsdienst van Waren is per 1 Maart a.s. benoemd tot directeur van de Keuringsdienst van Waren aldaar.

Hiermede heeft de eerste vrouwelijke directeur haar intrede gedaan in het corps van directeurs van Keuringsdiensten van Waren.

\* \* \*

Dr. ir. J. A. J. Diepen, lector te Delft, is benoemd tot gewoon hoogleraar aan de afdeling der Scheikundige Technologie aan de Technische Hogeschool om onderwijs te geven in de anorganische en fysische scheikunde.

\* \* \*

Dr. G. E. van Gils, leider van de Researchafdeling van de Stichting Indonesisch Instituut voor Rubberonderzoek te Bogor, heeft per ult. 1953 zijn dienstverband bij het TNIRO na een 16-jarige loopbaan beëindigd in verband met zijn te verwachten benoeming tot gewoon hoogleraar in de kolloïd-chemie aan de Faculteit van wis- en natuurkunde van de Universiteit van Indonesië te Bandung.

Voorlopig zal de leiding van de Researchafdeling worden waargenomen door de directeur Dr. Ir. G. J. van der Bie.

\* \* \*

Bij de N.V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij (Koninklijke/Shell Laboratorium te Amsterdam) zijn in het tijdvak 2 December—2 Januari in dienst getreden de heren Drs. H. van Hoorn en Drs. G. J. E. Thijsse.

\* \* \*

Aan de Universiteit te Leiden zijn geslaagd voor het doctoralexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak scheikunde, de heren D. M. Brouwer (cum laude) en F. van Voorst Vader.

\* \* \*

Aan de Universiteit te Utrecht is bevorderd tot apotheker de heer Dr. J. B. F. Spijkers.

## Verenigingsnieuws

### Mededelingen van het Secretariaat

(s-Gravenhage, Lange Voorhout 5, tel. 110744, postrekening 7680).

#### Nieuwe leden.

De in het Chemisch Weekblad van Zaterdag 21 November onder 81 t/m 84 genoemde candidaat-leden zijn thans aangenomen als buitengewone leden der Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging.

#### Candidaat-leden.

165. Huyghe (Drs. G. E.), Arnhem, v. Lawick van Pabststraat 40, scheikundige bij de N.V. KEMA; voorgesteld door Ir. G. B. Smit en Ir. J. P. Ehrenburg, beiden te Arnhem.
166. Krayeveld (H. J.), tech. stud., Delft, Oostplantsoen 1 B; voorgesteld door Ir. G. E. ten Bokkel Huinink te 's-Gravenhage en Ir. K. J. Metman te Voorburg.
167. Roos (J.), Oss, Hertogin Johannasingel 10, bedrijfsleider chemische fabricage Philips bedrijven te Oss; voorgesteld door Dr. J. Hoekstra te Utrecht en Ir. H. C. A. Holleman te Eindhoven.
168. Wilde (Drs. J. H. de), 's-Gravenhage, van Alkemadelaan 191; voorgesteld door Prof. Dr. H. Gerding en Dr. P. C. Nobel, beiden te Amsterdam.
169. Kaufmann (G. W.), pharm. cand., Groningen, H. Colleeniusstraat 60;

170. Stroes (J. A. P.), pharm. cand., Groningen, H. W. Mesdagstraat 18a; beiden voorgesteld door J. S. Faber, ap. en R. G. Boiten, ap., beiden te Groningen.

#### Adreswijzigingen, enz. aan te brengen in de ledenlijst 1953.

Blz. 14: Sectie voor Organische Chemie:

- Prof. Dr. H. J. den Hertog, voorzitter.  
Dr. F. L. J. Sixma, Amsterdam-C., N. Achtergracht 129, secretaris.  
Dr. E. C. Kooyman, penningmeester.  
Dr. W. A. J. Borg.  
Dr. C. Koningsberger.
- „ 31: Berg (J. van den), pharm. stud., Utrecht, Croeselaan 202.
- „ 38: Bouman (Drs. J.), Oss, Vijversingel 10.
- „ 45: Cosijn (A. H. M.), chem. cand., Utrecht, Bouwstr. 72.
- „ 60: Groot (Ir. J. W. A. Klein de), 's-Gravenhage, A. Goekooplaan 99 B.
- „ 78: Knol (Drs. B. P.), Groningen, Nieuwe Ebbingestraat 98 A.
- „ 80: Koopman (H.), chem. cand., Odorp (Gr.), Spoorlaan 2.
- „ 85: Leeuw (Ir. A. J. de), Rotterdam, Statensingel 56 B.
- „ 107: Resing (Drs. W. L.), Laren (N.H.), Oude Kerkweg 26.
- „ 124: Tjebbes (Drs. E. J.), Trelleborg, Zweden, Klörupsvägen 124.
- „ „: Tjio Tek Beng (Drs.), Delft, Hof van Delftlaan 36.
- „ 137: Wester (Prof. Dr. D. H.), 's-Gravenhage, Benoordenhoutseweg 219.

### Mededelingen van verwante verenigingen

#### The Chemical Society, London.

Jaarvergadering te Manchester op 31 Maart t/m 2 April 1954.

##### Voorlopig programma:

Woensdag 31 Maart.

10.30—18.00 u.: Symposium over „Dynamische Stereochemie“, georganiseerd in samenwerking met de Manchester Sectie van het Royal Institute of Chemistry, de Society of Chemical Industry en het Institute of Petroleum.

20.00 u.: Ontvangst door de Council van de Universiteit.

Donderdag 1 April.

11.30 u.: Liversidge Lecture, „Organic Compounds containing fluorocarbon radicals“, door Prof. H. J. Emeléus.

19.30 u.: Jaardiner.

Excursies voor de gehele dag zullen vermoedelijk plaats vinden naar de Shell Petroleum Company Limited, het Thornton Research Centre en de Stanlow Refinery.

Verder middagexcursies van 13.30 uur af naar: Adlington Hall, British Rayon Research Association; Chloride Battery Company; Imperial Chemical Industries Limited, Dyestuffs Division.

Vrijdag 2 April.

11.00 u.: Rede van de voorzitter, Prof. C. K. Ingold.

13.00 u.: Lunch voor genodigden, aangeboden door President en Directeuren van „The Clayton Aniline Company Limited“.

19.30 u.: Ontvangst en bal voor genodigden, aangeboden door de Imperial Chemical Industries Limited, Dyestuffs Division.

Middagexcursies na 14.30 uur naar verschillende instituten en industriële instellingen.

### Mededelingen van verschillende aard

#### Diesviering Rijksuniversiteit te Leiden.

Ook dit jaar zullen te Leiden ter gelegenheid van de Diesviering colleges gegeven worden voor de oud-alumni(ae) der Leidse Universiteit, en wel op Zaterdag 6 Februari 1954.

Aanmeldingsformulieren hiervoor kunnen worden aangevraagd bij de Diescommissie, p/a Rapenburg 6, Leiden.

##### Programma voor Scheikunde.

(Anorganisch Chemisch Laboratorium).

Aan de hand van twee inleidende voordrachten zal een algemene discussie worden uitgelokt over de verhouding tussen de universitaire en industriële research, met name op chemisch



gebied, en over de problemen, die hiermede samenhangen.

10.45 u.: Ontvangst van de deelnemers.

11.00—12.30 u.: Inleidende voordrachten door Prof. Dr. C. J. F. Böttcher (Leiden) en Dr. E. H. Reerink (directeur N.V. Philips-Roxane te Weesp).

12.30—14.00 u.: Gezamenlijke lunch (broodmaaltijd) in het Organisch Chemisch Laboratorium.

14.00 u.: Discussie, gevolgd door thee en gelegenheid tot bezichtiging der laboratoria.

## Hoofdkommissie voor de Normalisatie in Nederland.

### Normalisatie van het practische eenhedenstelsel.

De Hoofdkommissie voor de Normalisatie in Nederland (HCNN) heeft als definitieve normen gepubliceerd:

N 1221 Het Praktische Eenhedenstelsel. Geometrie en Kinematica.

N 1222 Idem. Statica en Dynamica.

N 1223 Idem. Electriciteit en Magnetisme (Stelsel van Giorgi).

N 1224 Idem. Warmte en Straling (Licht en Geluid).

N 950 Idem. Algemene toelichting bij N 1221—N 1224. (12 pag., formaat A 4)

in welke normen het Praktische Eenhedenstelsel aan de Nederlandse technici wordt aanbevolen.

Deze normen, samengesteld door Commissie Bo, Algemene aanwijzingen voor technische geschriften, waren in 1949 als ontwerp-normen ter critiek gepubliceerd onder de titel „Het Praktische Maatstelsel”. De ingekomen critiek is door genoemde commissie met raadpleging waar nodig van andere commissies en instanties die op speciale gebieden deskundig te achten waren, bestudeerd en, voor zover juist bevonden, in de thans verschenen definitieve uitgave verwerkt.

Als belangrijkste wijzigingen zijn te vermelden de keuze van de ampère als vierde grondeenheid in plaats van de ohm, naast meter, seconde, kilogram (massa) en graad Celsius (zults in navolging van het in deze genomen internationale besluit) en voorts in N 950 in het bijzonder nog de verwerking van het gedeelte gewijd aan de rationalisatie van de elektrische en magnetische eenheden en grootheden. Terzake van het laatste zal intussen nog moeten worden afgewacht hoe de rationalisatie internationaal zal worden geregeld.

Hieronder volgt nog een samenvatting van de inhoud van genoemde normbladen in de thans verkregen definitieve vorm.

De grondeenheden van het nieuwe eenhedenstelsel zijn de meter, het kilogram (massa), de seconde, de ampère en de graad celsius. De meter, het kilogram (massa) en de seconde vormen de basis van een mechanisch stelsel, bij velen reeds bekend als het M.K.S.-stelsel.

Deze drie grondeenheden, tezamen met de grondeenheid ampère, vormen de basis van een practisch electro-mechanisch stelsel van eenheden, dat, naar de ontwerper er van, het stelsel van Giorgi wordt genoemd. De toepassing van het stelsel van Giorgi werd uitgebreid met betrekking tot de leer van „Warmte en Straling (Licht en Geluid)” door het aannemen van een vijfde grondeenheid, de graad celsius.

De vijf grondeenheden tezamen vormen de basis van een universeel eenhedenstelsel voor het gehele gebied van de Natuurkunde en de Techniek; vandaar heeft men dit stelsel „Het Praktische Eenhedenstelsel” genoemd.

De elektrische eenheden in het Praktische Eenhedenstelsel zijn dezelfde als de algemeen gebruikelijke, met name de volt, ampère, ohm, joule, watt, coulomb, farad, henry en weber.

De mechanische eenheden van het Praktische Eenhedenstelsel wijken af:

1. van het gebruikelijke technische maatstelsel met de grondeenheden meter, kilogram (kracht) en seconde en
2. van het in de natuurkunde toegepaste C.G.S.-stelsel met de grondeenheden centimeter, (gram) (massa) en seconde.

Toepassing van het Praktische Eenhedenstelsel vraagt voor elk der beide oude stelsels slechts één ingrijpende wijziging. Deze betreft 1) de vervanging van de met de breedte op aarde veranderlijke kilogramkracht en 2) de vervanging van de dyne (eenheid van kracht in het C.G.S.-stelsel) door de eenheid van kracht in het practische stelsel, die men newton heeft genoemd en waarvoor geldt:

1 newton = 0,102 kilogramkracht (benaderd) =  $10^5$  dyne.

Een minder ingrijpende verandering bij overgang naar het nieuwe stelsel is de vervanging van de calorie (de eenheid van

hoeveelheid warmte) door een eenheid, die gelijkwaardig is met de newtonmeter; deze gelijkwaardigheid is een tweede kenmerk van het Praktische Eenhedenstelsel. Het spreekt vanzelf dat de nieuwe eenheid van hoeveelheid warmte eveneens gelijkwaardig is met de joule en men heeft haar dan ook joule genoemd. Ter onderscheiding van de joule als eenheid van hoeveelheid warmte wordt de elektrische eenheid van arbeid in plaats van joule veelal wattsecunde genoemd.

De herleidingsformule: 1 calorie = 0,427 kgm komt niet meer in aanmerking.

Grootheden, eenheden en dimensies in het Praktische Eenhedenstelsel worden met de daarbij behorende symbolen in de normen N 1221—N 1224 groepsgewijze aangegeven. De achterzijde van elk blad is van een aantal toelichtingen voorzien.

In het vijfde blad N 950 worden, ten behoeve van een ruime lezerskring, de beginselen waarop het Praktische Eenhedenstelsel berust, beknopt uiteengezet.

Het spreekt vanzelf dat studie en toepassing van natuurkunde en techniek door het gebruik van een in zichzelf gesloten algemeen geldend eenhedenstelsel vereenvoudigd zullen worden en wij bevelen onze lezers dan ook aan van de bladen kennis te nemen, zich aan toepassing van het Praktische Eenhedenstelsel te gewennen en te trachten het stelsel in eigen kring ingang te doen vinden.

De normen kunnen worden gesteld bij de boekhandel of rechtstreeks bij Uitgeverij Waltman, Hippolytusbuurt 4, Delft.

De prijs van N 1221—N 1224 bedraagt f 0.50 per stuk; van N 950 f 2.50, voor leden van de Stichting voor de Normalisatie in Nederland en resp. f 0.75 en f 3.75 voor niet-leden. Ook aan daarvoor in aanmerking komende onderwijsinstellingen, alsmede aan hen die aantonen het onderwijs daaraan te volgen, worden de normen tegen ledenprijs beschikbaar gesteld.

## Vraag en Aanbod

### Plaatsing geschiedt alleen voor leden der Kon. Ned. Chem. Vereniging.

Correspondentie wordt over deze rubriek niet gevoerd: de Redactie, Lange Voorhout 5, 's-Gravenhage, zendt alleen brieven door, waarvoor men porto insluit.

Ter overneming gevraagd:

- \* Carnap, Die Aufgabe der Wissenschaftslogik (Einheitswissenschaft, Heft 3).
- Frank, Das Kausalgesetz und seine Grenzen.
- Popper, Logik der Forschung.
- Schlick, Gesammelte Aufsätze.
- \* Wood, Introduction to the theory of statistics.
- \* Perry, Chemical Engineering Handbook.
- Hodgman, Handbook of Chem. & Physics.

Ter overneming aangeboden:

- \* Chemistry and Industry London, 1942 t/m 1948 ingen.; 1949 en 1950 los.
- J. Soc. Chem. Ind. London, Trans. 61 (1942) t/m 69 (1950) los.
- Petroleum Refiner Juni 1946 t/m Dec. 1952 los.
- \* Seibert microcoop, fabr. 1933, obj. 8 en 45 x; oc. 5, 10 en 15 x.
- \* Chem. Weekblad 1934 t/m 1953.
- W. L. van Warmels, De vijand v. d. oorlog in verband met de moderne techniek.
- E. E. Reynolds, Nansen.
- Christiaan Huygens, 1629—1929.
- Isaac Beeckman, Simon Stevin.
- A. J. P. Moreels, Chr. Snouck Hurgronje.
- Moerman en Klijnhout, Grote Nederlanders.
- Verslagen en rapporten uit de Ned. Staatscourant 1915, enz.
- Natuurk. voordrachten Nwe Reeks no. 28, 1950.
- E. du Perron, In deze grootse tijd.
- J. H. Schogt, Theor. mechanica 1926.
- B. de Greve en Dr. Rutgers, Mechanica.
- G. Bakker, Werktuigkunde, 2e druk.
- M. Planck, Einf. i. d. allg. Mechanik.
- M. Planck, Einf. i. d. allg. mech. deformierbarer Körper.
- E. J. Dijksterhuis, Val en worp.
- S. W. Visser, Seismologie.
- H. A. Brouwer, Vulkanen.
- J. H. v. Nieuwenbos, Pract. Aëiologie.
- Prof. v. Everdingen, Alg. klimatologie. 1949.
- Fischer, Kinderaantal en kinderleven in Indonesië.
- F. J. Faber, De wordingsgeschiedenis van Nederland.
- O. Bakker, Statistiek.



Gedenkboek Kamerlingh Onnes, 1904.  
 Vollewens en Manders, Repetitiedictaat theoor. mechanica.  
 Zernike, v. Cittert, Druyvestein, Prins, Vernieuwing van het natuurk. onderwijs.  
 Atoomkernen als energiebron 1947.  
 Röntgenstralen en hun toepassingen, 1944.  
 P. Feenstra Kuiper, De groene straal.  
 J. H. Kohlbrugge, Pract. sociologie I—IV.  
 Macavly, Geschiedenis van Engeland I—IV.  
 A. W. Byvanck, De voorgeschiedenis van Nederland.  
 L. Schubart, See Atlas, 24 Karten.  
 K. Zeeman, Moderne geographie van Nederland.  
 H. C. Grosjean, Materialenkennis. 1914.  
 P. Landberg, Ijzer en staal.  
 Mulder v. Baes, Materialenkennis voor loodgieters.  
 P. v. d. Wielen, Cacao, cultuur en bereiding, 1906.  
 A. Vosmaer, Prak. werktuigkunde v. ingenieurs, technici, chemici, machinisten. Ned. Metallieke Materialen.  
 Kon. Ned. Petroleum Mij. 1890—1950.  
 Handl. b. h. onderwijs in receptuur, H. J. Schröder, Scheikunde.  
 G. Nonhebel, ap. scheik., Populair wetensch. causerieën. In en om de rechtzaal.  
 Bragg v. Bragg, X-rays and crystal structure.  
 G. Briot & J. G. Bouquet, Leçons de géométrie analytique.  
 J. Duclaux, Leçons de chimie physique. Introduction à l'étude des protéins.  
 Michaelis und Roma, Physik. Chemie, insbes. der Kolloid-chemie f. Mediciner u. Biologen.  
 A. Noyes, Photochimie.  
 Le rapport entre la spectroscopie et les réactions imitinées par la lumière.  
 Tg. H. Vellinga, Scheepswerktuigkunde voor stuurlieden I.  
 R. v. d. Zee-J. C. Piek, Motoren voor de kust- en binnenvaart. Handleiding voor electr. bedrijf Uitg. Krachtwerktuigen.  
 Handl. v. Verbrandingsmotoren, Uitg. Krachtwerktuigen.  
 Handleiding voor het stoombedrijf, Uitg. Krachtwerktuigen.  
 F. Westendorp, Inl. tot de werktuigbouwkunde.  
 Jellema, Gereedschappen, steigers en werktuigen in het bouwvak.  
 J. J. Sohner en C. H. Volbrach, Passen en meten voor de werktuigbouw.  
 Bouwmaterialen, 11e druk 1951.  
 P. L. Janssen, Wij bouwen bruggen.  
 J. de Meijer, Bruggen, oud en nieuw in Nederland.  
 R. Brauns, Mineralogie.  
 Kenning, De Nederl. zeescheepvaart.  
 G. Minderhoud, De Nederl. Landbouw.  
 E. de Vries, De aarde betaalt.  
 J. H. de Jongh, Van Kanninefaat tot duizendkunstenaar.  
 W. Slummer, De wereldhuishouding.  
 J. Semjonous, De rijkdommen der aarde.  
 E. Rheim, Van omroep tot televisie.  
 Gerrits, Natuurkunde I, II en III.  
 G. Büscher (J. C. Alders), De wonderen der stralen.  
 J. v. Roon en P. Haverkamp, Leerb. d. zeevaartkunde I en II.  
 A. E. P. E. Vermeulen, Theor. zeevaartkunde.  
 H. J. v. Lensen, Landmeten — waterpassen.  
 H. Groot, Cosmografie.  
 A. J. H. Meertens, Landmeetkunde.  
 M. Minnaert, De sterrekunde en de mensheid.  
 T. v. Lohuizen, Grote Nederl. sterrekundigen.  
 Zakatlas v. d. sterrenhemel.  
 S. de Gast, De hemellichamen. Cosmogr.  
 R. Brandt, Himmelwunder im Feldstecher.  
 Brouwer, Clay, d. Hertog, C. Mannoney, Tas, Réveiz, Tinbergen, v. d. Waals jr., De uitdrukkingwijze der wetenschap.  
 Kristensen, Tas, Dijk, Sterhuis, Kramers en Kramers, Oort, Antieke en moderne kosmologie.  
 Sir J. Jeans, Het Heelal. W. de Citter, Kosmos.  
 Russell, Ducan, Stewart, Astronomy, I en II.  
 Raimardt, Het electrische planetarium.  
 H. J. C. Bath, Leerb. d. cosmographie.  
 A. A. Nijland, De bouw van het heelal.  
 Pannekoek, Kosmographie.  
 J. v. d. Bilt, Sferische sterrekunde.  
 J. v. d. Bilt, Sterrekunde met 130 afbeeldingen.  
 Newcomb-Engelsmann, Populäre Astronomie, 7. Aufl.  
 Die Röntgentherapieanlage für 1 Million Volt Spannung im Allg. Krankenhaus. Hamburg-Bairnschick.  
 \* Ind. Eng. Chem. 1949, nr. 4, 7, 12; 1950 (— 2, 3, 4).  
 Recueil 1950, 5 t/m 12; 1951 (— nr. 8).  
 \* Chem. Weekblad 1941 t/m 1953 (los).

\* Dr. J. v. d. Bilt, Sferische sterrekunde. Servire 1944.  
 L. Bieberbach, Theorie d. Differentialagl. Dover.  
 R. von Misses, Wahrscheinlichh.rechnung 1945.  
 Courant-Hilbert, Math. Physik I en II.  
 E. Madelung, Die math. Hilfsmittel des Physikers. Dover 1943.  
 L. Brillouin, Wave propagation in periodic structures. 1946.  
 Bijvoet-Kolkmeijer, Röntgenanalyse v. krist. 2de dr. 1938.  
 P. Terpstra, Leerb. d. geometr. kristallografie.  
 \* Pool, Leerb. Diff. en Integr. Rek. 1933 dl. I en II.  
 Derksen, Inl. Hoogere Wiskunde. 1919.  
 Schuh, Vollewens, Nieuw Leerb. Vlakke Driehoeksmeting. 1939.  
 de Vries, De vierde dimensie. 1925.  
 Dijksterhuis, Vreemde woorden in de Wiskunde. 1939.  
 van der Waerden, Logische grondslagen Euklidische Meetk. 1937.  
 Colerus, Van punt naar vierde dimensie. 1941.  
 Colerus, Van  $1 \times 1$  naar integraal. 1942.  
 Wijdenes, Lagere Algebra. dl. I en II. 1920.

*De enige van een inzender afkomstige opgave of de eerste van een serie van eenzelfde inzender afkomstige opgaven is met een ster gemerkt.*

*Reflectanten kunnen daardoor volstaan met insluiting van eenmaal porto voor doorzending van brieven welke betrekking hebben op van eenzelfde inzender afkomstige opgaven.*

## Aangeboden betrekkingen

Zie de advertenties in no. 3.

Aan de Rijksseruminrichting te Rotterdam bestaat de mogelijkheid tot tewerkstelling van een biochemicus in T.N.O.-verband voor het verrichten van research betreffende zuivering van tuberculine.

Unilever N.V. zoekt een scheikundig ingenieur of universitair gevormde chemici.

## Gevraagde betrekkingen

- 522: Scheikundig ingenieur, diploma 1927, met jarenlange industriële ervaring als kolloidchemicus, bekend met analytische chemie en verfstoffen, goede talenkennis, zoekt verbetering van positie.
- 769: Scheikundig ingenieur, diploma Delft 1932, zoekt werk als adviseur. Genegen op elk terrein werkzaam te zijn.
- 821: Chem. Dra., hoofdvak organische chemie, bijvakken microbiologie en fysiologische chemie, met ruim 3 jaar ervaring in literatuurstudie en research, goede talenkennis, beschikend over type- en stencilmachine, wonend in Amsterdam, zoekt thuiswerk, eventueel ook op ander gebied.
- 845: Scheikundig ingenieur, researchervaring water en bodemonderzoek, visserij-technologie, conservering e.d., met tropenervaring, zoekt werkzaamheden.
- 849: Dr. in de scheikunde, in het Zuiden van het land, wenst zijn vrije tijd (enige middagen en avonden en vacaties) productief te maken.
- 860: Chemisch doctorandus zou gaarne zijn vrije tijd productief maken, liefst in het Westen van het land.
- o67: Chemisch ingenieur, doctor in de technische wetenschap, 57 jaar, met veel binnen- en buitenlandse ervaring op verschillend gebied, zoekt functie.
- 870: Scheikundig ingenieur met jarenlange ervaring op levensmiddelengebied, meer speciaal oliën en vetten, ook werkzaam geweest op ander gebied, zoekt werkkring.
- 873: Chem. drs. met vele jaren ervaring in de vet-chemische industrie, zowel op chemisch, technisch als op commercieel terrein, zoekt een passende werkkring. Bij voorkeur voor het ontwikkelen van nieuwe projecten.
- 874: Scheikundig ingenieur, 50 jaar, diploma Delft 1929, met ervaring op verschillend gebied, zowel in bedrijf als laboratorium, zoekt werkkring, onverschillig waar.
- 875: Chem. Drs., organicus, 6 jaar werkzaam geweest bij het onderwijs, met ruim 5 jaar ervaring in literatuurstudie, met uitgebreide talenkennis, zoekt een hem passende werkkring, bij voorkeur in documentatie en literatuurrecherche.