

CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING EN VAN
DE VEREENIGING VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE INDUSTRIE

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

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

Redactie-bureau: 's-Gravenhage, Willem Witsenplein 6, telefoon 774520.

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

Inhoud: Mededeelingen van het Secretariaat. — Agenda van vergaderingen. — Aangeboden betrekkingen, werk, subsidies, enz. — Dr. J. F. Reith en Ir. C. P. van Dijk, De microbepaling van kwik in biologisch materiaal bij chronische vergiftigingen. — Ir. N. A. de Jong, Het met de chemie verwante gedeelte van de 43e Jaarbeurs. — Chemische Kringen. — Personalía. — Correspondentie, enz. — Economische berichten.

MEDEDEELINGEN VAN HET SECRETARIAAT DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING

(Willem Witsenplein 6, 's-Gravenhage, telefoon 774520,
postrekening 7680).

Nieuwe leden.

De in de Chemische Weekbladen van 27 Januari en 3 Februari 1940 onder 67—69 genoemde candidaat-leden zijn thans aangenomen als gewone of buitengewone leden.

Candidaat-leden.

87: Henssen (E. W.), ap., Haarlem (Oud Overveen), Bloemveldlaan 56, dir. apotheek N.V. apotheek v. Rijn; voorgesteld door Dr. J. J. Hoff te Haarlem en Dr. T. van der Linden te 's-Gravenhage.

AANVULLINGEN EN VERBETERINGEN VAN DE LEDENLIJST 1939.

- Blz. 31: Bottema (drs. J. K.), den Haag, Sportlaan 135, scheik.-bact. b/h Melkcontrôle. V.V.Z.M.
„ 36: Dal (drs. P. H.), Soestdijk, Stadhouderslaan 52 (mil. adres: 1—21 Depot. Bat. Schoorl).
„ 41: Eerelman (Mej. dra. C.), Veendam, A.E.-kade 20.
„ 53: Iperen (Ir. A. C. van), Modjokerto, Java (N.O.-I.), s.f. Gempolkrep.
„ 61: Le Bret (drs. M. C.), Delft, Vrijenbansche Kade 2, ass. phys.-chem. lab. T.H.
„ 61: Lee (drs. P. J. van der), Woerden, v. d. Valk Boumanlaan 61, scheik. b. d. N.V. ERU kaasfabr.
„ 71: Oliemans (F.), chem. cand., Leiden, Witte Rozenstraat 52A, ass. anorg. chem. R.U.
„ 89: Verborg (drs. H. A. J.), Rotterdam, Statenweg 123 B, tijd. leeraar R.K. gymn. en H.B.S.
„ 92: Vries (drs. H. de), Amsterdam-C., Prinsengracht 789 belét. p.a. den heer Joh. Seinen.
„ 94: Weidema (Ir. M. J.), Amsterdam-Z., Wielingenstr. 121.

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

Agenda van Vergaderingen.

- 5—6 April. Kon. Inst. Ingenieurs, Idem. Vacantieleergangen. Zie Chem. Weekblad, pg. 142.
6 April. Nederl. Natuurkundige Ver., Utrecht, Symposium over bouw en eigenschappen van vloeistoffen. Zie Chem. Weekblad, pg. 142.

- 6 „ Intern. Verein der Chemiker-Coloristen, Nederl. Sectie, Enschede. L. A. Driessen, Europeesche katoendruk van 1600—1800. H. H. Kors, Natuurzijde en hare behandeling in de ververij. Zie Chem. Weekblad, pg. 167.
8 April. Rotterdamsche Chemische Kring, H.B.S. 's-Gravenhage, dijkwal 58, Rotterdam: Prof. Dr. W. G. Burgers, Optische demonstratie van diffractieverschijnselen, welke bij verstrooiing van röntgen- en electronenstralen aan kristallen optreden.
9 „ Chemische Kring Breda (Breda): Dr. W. P. Jorissen, Chemische invloeden van de omgeving op den mensch. Zie Chem. Weekblad, pg. 195.
11 „ Rubber-Stichting, cursus „Inzichten in de wisselwerking en de krachten tusschen atomen, ionen en moleculen, vooral in den vasten toestand en in oplossing“, Dr. E. J. W. Verwey, tiende en laatste lezing, 20 uur, Laboratorium voor Techn. Botanie, Poortlandlaan 67, Delft. Zie Chem. Weekblad pg. 683 (1939).
11 „ Haarlemsche Chem. Kring, Kennemer-Lyceum, Overveen: Mevr. Prof. Dr. C. G. van Arkel, Kleurstoffen in de chemotherapie. Tevens jaarvergadering. Zie Chem. Weekblad, pg. 665 (1939).
12 „ Twentsche Chemische Kring, Hengelo (O.): Ir. R. J. Forbes, Materialen van 3300 jaren geleden. Zie Chem. Weekblad, pg. 195.
16 „ Arnhemsche Chemische Kring (Arnhem): Dr. M. Tausk, Recente aanwinsten op het gebied van het onderzoek der hormonen. Zie Chem. Weekblad, pg. 195.
16 „ Haagsche Chem. Kring, Diligentia: Dr. W. J. van Weerden, Toepassingen van de kristallografie in de organische scheikunde. Zie Chem. Weekblad, pg. 195.

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

Aan het Stedelijk Gymnasium te Leiden is met ingang van 1 September 1940 te vervullen de betrekking van leeraar in de Natuur- en Scheikunde (aantal wekelijksche lesuren 28). Salaris volgens rijksregeling; inlichtingen worden verstrekt door den Rector. Geen bezoek aan Curatoren dan na schriftelijk overleg met den Secretaris van dat College. Sollicitaties uiterlijk 30 Maart 1940 bij den Secretaris van Curatoren van voornoemd Gymnasium, Rapenburg 12, Leiden.

Chemisch ingenieur of drs. gevraagd door het Nederlandsch Octrooibureau. Zie verder de adv. in No. 12.

Chemische fabriek in het centrum des lands zoekt een chemicus. Zie verder de advertentie in No. 12.

Voor researchwerk op organisch gebied wordt, indien mogelijk, voor direct gevraagd een jong chemicus. Zie verder de advertentie in No. 12.

**) Men raadplege ook steeds de advertenties.

545.83 : 546.49 : 615.9-076.1
DE MICROBEPALING VAN KWIK IN
BIOLOGISCH MATERIAAL BIJ
CHRONISCHE VERGIFTIGINGEN,

door

J. F. REITH en C. P. VAN DIJK.

In 1926 en de jaren daarna heeft Stock (Karlsruhe) herhaaldelijk gewaarschuwd tegen het gevaar, dat chemici, physici, tandartsen, glasblazers, enz. kunnen lopen, een chronische kwikvergiftiging op te doen bij het werken met kwik en kwikverbindingen. Zelfs tandamalgamen zouden gevaar meebrengen. Om eenigen indruk te geven over welke zeer geringe kwikhoeveelheden het hier gaat, vermelden wij, hoe Stock¹⁾ drie groepen van personen onderscheidt:

A. „Quecksilberfremde”, d.z. personen, bij welke, afgezien van het voedsel, wikopneming niet aanmerkelijk is (zij hebben dus geen tandvullingen). Gevonden in de faeces 0.3 tot 10 γ kwik per dag en in de urine 0.3 tot 1.7 γ , meestal wel 0.5 tot 1 γ per dag.

B. „Amalgamträger”, personen met amalgamtandvullingen, doch zonder anderen bekenden toevoer van kwik. Men vindt in deze groep uiteenlopende gehalten, b.v.:

in faeces van 4 achtereenvolgende dagen 29, 16, 36 en 50 γ kwik,

in urine van 4 achtereenvolgende dagen, 1, 1.5, 2.5 en 1.5 γ kwik.

C. „Quecksilberberufliche”, b.v. arbeiders in kwikmijnen en in fabrieken van physische instrumenten. Hier vindt men nog veel hogere kwikgehalten, Stock vond tot 235 γ per dagfaeces en tot 76 γ per dagurine.

Stock acht een kwikvergiftiging waarschijnlijk, indien men meer dan 10 γ kwik in de dagurine vindt; de aanwezigheid van 50 γ kwik in de dagurine is z. i. een zeker bewijs van kwikvergiftiging. Hij noemt de volgende klinische verschijnselen: nerveus-psychische storingen, matheid, druk op het hoofd, verminderd geheugen en denkvermogen, tandvleschbloeding, stomatitis, chronische catarrh enz., om van de ernstigste verschijnselen hier niet te spreken.

De publicaties van Stock, die feitelijk een ouden strijd deden herleven, hebben veel opschudding veroorzaakt. Zij vonden een gedeeltelijke bevestiging in het werk van Fleischmann^{1a)}, die echter nog meer den nadruk legt op het verschil in werking van zilver- en koperamalgamen. Van de 14 door dezen onderzochte zilveramalgamdragers vertoonde slechts één positieve kwikreactie in het speeksel en geen enkele klinische verschijnselen. Van 37 onderzochte koperamalgamdragers echter hadden er 30 aantoonbaar kwik in het speeksel en 8 personen klinische stoornissen. Fleischmann bestrijdt, dat een verhoogde kwikuitscheiding moet samengaan met ziekte-symptomen; sommige zijner proefpersonen scheidden abnormaal veel kwik uit en waren geheel gezond.

De laatste jaren is de strijd inzake de schadelijkheid van amalgamvullingen geluwd, doch niet be-

slecht. Uit de literatuur en uit eigen onderzoek besluiten Traub en Holmes^{1b)}: „Zilveramalgamvullingen leveren een verwijderd gevaar op voor chronische kwikvergiftiging. Door koperamalgamen ontstaan nu en dan vergiftigingen.” Hiermede wordt vermoedelijk wel een algemeene opinie weergegeven.

Nog regelmatig worden kwikbepalingen voor diagnostische doeleinden bij het Rijksinstituut voor de Volksgezondheid aangevraagd. Overeenkomstig de ervaring van Stock, dat de urine het aangewezen materiaal is om een abnormalen kwiktoevoer op te sporen, onderzoeken wij dan het kwikgehalte van de mengurine van 2 of meer etmalen.

De analytische moeilijkheden van deze microkwikbepalingen zijn vele. Aan den eenen kant loopt men gevaar het kwik tijdens de vele bewerkingen te verliezen, daar zijn verbindingen vluchtig zijn, adsorptief aan glaswanden en neerslagen kunnen worden vastgehouden en bovendien op de meest ongewenschte oogenblikken geoxydeerd of gereduceerd worden. Aan den anderen kant dreigt steeds het kwikgehalte van reagentia, gummi, filtreerpapier, laboratoriumstof enz. de bepaling te storen, hetgeen niet meer zal verbazen als men bedenkt, dat het gaat om eenige γ kwik per liter urine.

Stock zelf ontmoette vele technische moeilijkheden bij de bepalingen, getuige zijn talrijke, elkander telkens aanvullende of corrigerende mededeelingen²⁾. In het Rijks Instituut werd tot nu toe een modificatie van de methode-Stock toegepast; een desbetreffende studie verscheen in het Jaarverslag 1930, blz. 61, van de hand van mej. Ir. A. J. H. Kam.

De methode-Stock, in welken vorm ook toegepast, is zeer tijdrovend, hetgeen voldoende blijkt uit de volgende opsomming der bewerkingen, welke bijv. urine volgens de nieuwste beschrijving (1938) moet ondergaan. De urine wordt afwisselend met chloorgas behandeld en daarna verwarmd en afgekoeld, totdat ontkleuring optreedt. De overmaat chloor wordt door verwarmen op het waterbad verdreven. Men voegt koper toe en leidt zwavelwaterstof in, de sulfiden worden daarna afgecentrifugeerd en opgelost in chlooraat-zoutzuur. De coprecipitatie als sulfiden wordt herhaald, men lost de opnieuw afgecentrifugeerde sulfiden in chlooraat-zoutzuur op en verdrijft de overmaat chloor door verwarmen. Vervolgens wordt het kwik op een koperdraad neergeslagen door electrolyse in een speciaal toestel. Het kwik wordt nu onder bepaalde voorzorgen van den draad in vacuum afgedestilleerd in een capillair glazen buisje. De aldus verkregen kwikdruppeltjes worden microscopisch gemeten.

Wij hebben nu getracht de microkwikbepaling in biologisch materiaal te vereenvoudigen. Daarbij zochten wij de electrolyse en de kwikdestillatie te vermijden, omdat deze bijzondere toestellen en speciale ervaring vereischen. Men mag deze twee fasen van de methode-Stock echter alleen dan uitschakelen, indien men een eindbepaling van het kwik kiest, welke geheel specifiek is. Het lag voor de hand hiertoe het

^{1b)} E. F. Traub en R. H. Holmes, Arch. Dermatol. Syphilol. 38, 349 (1938).

²⁾ Een volledige lijst van de mededeelingen van A. Stock vindt men in Ber. 71, 550 (1938). De chemische methodiek wordt in de volgende mededeelingen besproken: Z. angew. Chem. 39, 466 (1926); 39, 791 (1926); 41, 546 (1928); 42, 429 (1929); 44, 200 ((1931); 46, 62 (1933); 46, 187 (1933); Ber. 67, 122 (1934); 71, 550 (1938); 72, 1844 (1939).

¹⁾ A. Stock, Z. angew. Chem. 47, 641 (1934).

^{1a)} P. Fleischmann, Deut. med. Wochschr. 54, 304 (1928).

dithizon (hier in het vervolg aan te duiden met het symbool Dz) toe te passen; dit reagens bleek volkomen specifiek te zijn, indien het hierna gegeven voorschrift wordt opgevolgd. Na afsluiting der onderzoeken bleek ons, dat ook Llacer^{2a)} het dithizon gebruikt voor de kwikbepaling in urine, zij het dan op geheel andere wijze en voor grootere hoeveelheden kwik.

Onze nieuwe methode, die sneller verloopt dan de methode-Stock, omvat de volgende bewerkingen:

destructie met chloraat-zoutzuur, verwijdering van de overmaat chloor met hydroxylamine, één coprecipitatie met koper als sulfiden; affilteeren, oplossen der sulfiden in chloorwater, korten tijd luchten, waarna hydroxylamine-toevoeging, eerste extractie van het kwik met een oplossing van Dz in chloroform (HgDz_2 in de chloroformlaag) en vervolgens terugbrengen van het kwik als mercurion in een waterige laag door schudden met een kaliumpermanganaat-oplossing, zoo noodig herhaling van de extractie met Dz en van de kaliumpermanganaatbehandeling, eindbepaling van het kwik met dithizon.

Wij geven nu een toelichting op eenige onderdeelen van dezen analyse-gang.

De destructie met chloraat-zoutzuur volgens Fresenius-Babo.

Stock (l.c. 1938) heeft voor de destructie van faeces, bloed en organen chloraat-zoutzuur aanbevolen, doch voor urine een bewerkelijke behandeling met chloorgas. Wij bevonden echter de eerstgenoemde methode ook voor urine doeltreffend. In navolging van Kippenberger³⁾ voegen wij als katalysator eenig mangaan toe aan organen en weefsels.

Van alle destructiemethoden schijnt degene met chloraat-zoutzuur de minste kwikverliezen te geven; ook Heederik⁴⁾ en Wiltink en medewerkers⁵⁾ kwamen tot deze ervaring.

De reductie van de chloorhoudende vloeistof met hydroxylamine.

Zuiver chloorwater wordt snel en volledig door hydroxylamine gereduceerd. Indien men echter de oplossing van de sulfiden in chloorhoudend water met dit reagens behandelt, blijft de vloeistof eenig oxydans bevatten. Dit heeft ten gevolge, dat tijdens de extracties met de dithizon-oplossing een deel van de dithizon geoxydeerd wordt tot het gele in chloroform oplosbare diphenylthiocarbadiazon, zoodat men er een groote overmaat van moet aanwenden, wil men zeker zijn dat alle kwik is geëxtraheerd. Tegen dit ongemak konden wij geen afdoend middel vinden.

Nog daargelaten, dat zwaveligzuur evenmin als hydroxylamine in staat is de bovengenoemde oxydatie van dithizon in dit stadium tegen te gaan, is deze stof

uit een ander oogpunt volkomen ongeschikt. Het reduceert immers zelfs microhoeveelheden mercurion met merkbare snelheid tot den mercurio-vorm of tot metallisch kwik, waardoor de extractie met dithizon niet meer mogelijk is. De proeven a) t/m d) toonen een en ander aan:

- 50 γ Hg + 5 cm^3 zwavelzuur 3n + 5 cm^3 water, 10 min staan. Titratie: 50 γ Hg.
- 50 γ Hg + 5 cm^3 zwavelzuur 3n + 5 cm^3 water, + 5 dr. SO_2 -water, 10 min staan. Titratie: 45 γ Hg.
- als b) doch 20 min staan. Titratie: 42 γ Hg.
- 50 γ Hg + 100 cm^3 water + $2\frac{1}{2}$ cm^3 sterk zwavelzuur + 10 cm^3 hydroxylamine (dus in verhoudingen als bij een kwikbepaling in urine). Na 18 uur staan titratie: 50 γ Hg.

Het terugbrengen van het kwik in de waterige laag met kaliumpermanganaat-oplossing.

Het eerste dithizon-extract bevat in chloroform oplosbare verontreinigingen uit de urine en oxydatie-producten van dithizon, welke dwingen tot een zuiveringstrap. Het ligt voor de hand, daartoe het kwik zoodanig om te zetten, dat het weder in waterige oplossing verschijnt. Dit slaagt bij vele andere metalen gemakkelijk door pH -veranderingen of het gebruik van complexvormers, bij kwik echter zijn weinige wegen uit analytisch oogpunt fraai. Men kan weliswaar met natriumthiosulfaat-oplossing het kwik onttrekken aan de chloroformlaag, daar het thiosulfaatcomplex met kwik stabiel is dan het HgDz_2 (verg. Winkler⁶⁾ en Sandell⁷⁾), doch het is minder eenvoudig, het gebruikte thiosulfaat weder te verwijderen.

Wij probeerden het kwik-dithizon-complex af te breken met broom (verg. ook Hibbard⁸⁾), doch de oxydatie verliep vrij langzaam en er bleven, na het wegnemen van de overmaat broom met een reductiemiddel, andere oxydeerende stoffen bestaan, die de verdere kwikbepaling stoorden door ontleding van dithizon.

Het gebruik van kaliumpermanganaat voor de ontleding van het HgDz_2 -complex, is reeds voorgesteld door Winkler (1935 l.c.). Hij oxydeert blijkens zijn laatste mededeeling (1939) met een zeer groote overmaat kaliumpermanganaat in sterk salpeterzuur milieu en onder verwarming, om vervolgens de overmaat oxydans met hydroxylamine en hydrazine te verwijderen. Naar onze ervaring zijn echter het salpeterzuur, de verwarming en het hydrazine overbodig en moet het kaliumpermanganaat minder kwistig toegepast worden. Het salpeterzuur geeft bovendien licht storingen, daar reeds een uitermate gering gehalte aan salpeterigzuur leidt tot ontleding van Dz.

Om het kwik uit het HgDz_2 vrij te maken, dient men geruimen tijd te schudden met een ruime overmaat zwavelzuurhoudende kaliumpermanganaatoplossing; bij zuinige doseering van dit oxydans leden wij kwikverliezen in de orde van 20 %, hoewel de chloroformlaag telkens geheel kleurloos was geworden.

⁶⁾ W. O. Winkler, J. Assoc. Official Agri. Chem. 18, 638 (1935); 21, 220 (1938); 22, 341 (1939).

⁷⁾ E. B. Sandell, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 29, 464 (1937).

⁸⁾ P. L. Hibbard, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 29, 127 (1937) en 30, 615 (1938).

^{2a)} A. Llacer, An. Assoc. Quim. Argent. 27, 49 (1939); refer. Chem. Ztg. 1939, II, 3730.

³⁾ Kippenberger, Z. Nahr. Genussm. 1, 683 (1898).

⁴⁾ P. E. Heederik, De destructie van organische stof bij toxicologisch onderzoek, proefschrift Leiden 1927; Pharm. Weekblad 65, 861 (1928).

⁵⁾ J. Wiltink, W. Pluymaekers en L. van Nunen, Folia Pharmaceutica 27, 96 (1936).

Men mag vooral niet de chloroformlaag aflaten, vóór het kaliumpermanganaat met hydroxylamine is weggenomen, omdat de chloroform dan zeer veel kwik zou meeslepen. Wij vermoeden, dat de chloroform partikels bruinsteen bevat, die adsorptief kwik vasthouden.

In het hieronder volgend analyse-voorschrift wordt onder de „Eerste zuivering” aangegeven, dat men de chloroformlaag twee malen met kaliumpermanganaat en zwavelzuur behandelt; dit houdt verband met onze waarneming, dat de éénmaal behandelde chloroformlaag nog ongeveer 4 % van de totale hoeveelheid kwik bevat.

Het analyse-voorschrift vermeldt nog een „facultatieve tweede zuivering met kaliumpermanganaat”, waarbij eveneens twee behandelingen met kaliumpermanganaat-zwavelzuur worden voorgeschreven. Deze herhaalde zuivering is alleen in de uitzonderingsgevallen geboden, dat men bij de allereerste extractie met dithizon een aanmerkelijke oxydatie (geelkleuring) van de dithizon waarneemt en dus groote overmaat Dz moet toepassen. Men loopt in die gevallen naar onze ervaring gevaar, dat het kwik nog begeleid wordt door geringe sporen oxydeerende stof. Gelukkigerwijs kan men zich tijdens het verloop van de analyse vergewissen, of zulk een spoor oxydans nog aanwezig is. Men voegt daartoe aan de éénmaal gezuiverde kwikoplossing enkele druppels (bekende hoeveelheid) verdunde Dz toe en schudt door. De Dz behoort nu oranje te worden tengevolge van het wel steeds aanwezige kwik en indien men dit waarneemt, gaat men over tot de mengkleurcolorimetrie of de titratie. Indien echter de geringe Dz-toevoeging geel is geworden, is het noodig de „tweede zuivering” in te schakelen.

De bepaling van zuivere kwikoplossingen met dithizon-oplossing.

De eigenschappen van het dithizon mogen wij hier als bekend veronderstellen; een algemeen en uitvoerig overzicht gaf Fischer⁹⁾.

De directe titratie met dithizon is een middel om sporen van metalen quantitatief te bepalen; wij¹⁰⁾ beschreven haar in dit weekblad voor lood en bismuth. Zij werd ook voor de bepaling van kwik toegepast door Winkler (l.c.), doch o.i. bestaat hiertegen ernstig bezwaar. Indien men nl. een kwikoplossing en een oplossing van dithizon in chloroform samen schudt, ontstaan zoowel HgDz als HgDz_2 , en wel in een verhouding, die afhangt van de concentraties kwik en dithizon. Indien men zorgt voor een overmaat Dz, wordt alleen HgDz_2 gevormd; de omzetting $\text{HgDz} + \text{Dz} \rightarrow \text{HgDz}_2$ verloopt snel.

Het is duidelijk, dat de uitkomst van een titratie dus afhankelijk is van de grootte der toevoegingen en de proef bevestigt deze verwachting:

e) $50 \gamma \text{ Hg}^{10a)}$ in 15 cm^3 zwavelzuur 1n wordt in een scheitrechter uitgeschud met porties van 1 cm^3 Dz, die telkens na het schudden worden afgelaten. De eerste 7 porties zijn oranje wegens de kwikdithizonaten, de achtste cm^3 blijft groen.

⁹⁾ H. Fischer, Z. angew. Chem. 50, 919 (1937).

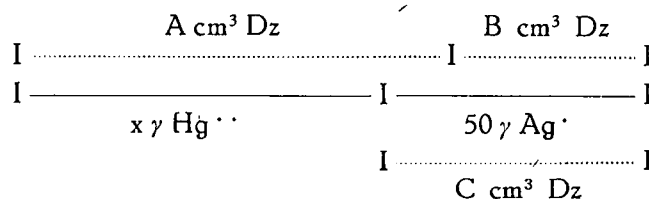
¹⁰⁾ J. F. Reith en C. P. van Dijk, Chem. Weekblad 35, 671 (1938); 36, 341 en 343 (1939).

^{10a)} Zie omtrent de dosering van dergelijke aangegeven hoeveelheden de voorschriften onder het hoofd „reagentia” op blz. 190.

f) als e) doch met een groote portie Dz: 9 cm^3 Dz worden oranje, de volgende 1 cm^3 is lichtgroen.

In hun studie over quantitative kwikbepalingen met Dz geven Fischer en Leopoldi¹¹⁾ drie methoden aan: een colorimetrische (meting van het gebonden Dz in een colorimeter), een door indirecte titratie en een door middel van „mengkleurcolorimetrie”. De beide laatste methoden schenen voor ons doel de geschiktste en worden hier nader besproken.

De indirecte titratie geschiedt in oplossingen, die 1 n aan zwavelzuur zijn. Eerst schudt men het kwik uit met een bekende overmaat Dz ($A \text{ cm}^3$), waarbij alle kwik als HgDz_2 wordt gebonden. vervolgens schudt men met een bekende overmaat b.v. 50γ zilver (waarbij HgDz_2 onveranderd blijft bestaan en eventueel CuDz wordt ontleed) en men titreert het niet als dithizon gebonden zilver, dat in de waterige laag is gebleven, terug ($B \text{ cm}^3$). In een afzonderlijke titratie stelt men vast, hoeveel dithizon door 50γ zilver wordt verbruikt ($C \text{ cm}^3$). De onbekende hoeveelheid kwik komt dan overeen met $A+B-C \text{ cm}^3$ Dz. Onderstaand schema zal deze titratie verduidelijken.



Deze indirecte titratie slaagt naar onze ervaring uitstekend zelfs naast de 2000-voudige hoeveelheid koper.

De mengkleurcolorimetrie berust op de vergelijking der mengkleuren, die met overmaat Dz optreden en die liggen tusschen het oranje kwikdithizonaat en het groene Dz. Men schudt daartoe in een uitschudbuis de oplossing, die de onbekende hoeveelheid kwik (0.3 tot 20γ) bevat, met opklimmende hoeveelheid Dz tot de aanvankelijke oranje kleur is overgegaan in een mengkleur tusschen oranje en groen. Daarna brengt men in een tweede uitschudbuis dezelfde hoeveelheden zwavelzuur en Dz en voegt nu zoo lang kwikstandaard toe, tot na goed doorschudden dezelfde tint is verkregen als in de eerste buis. De gezochte hoeveelheid kwik is dan die, welke in de benodigde hoeveelheid kwikstandaard aanwezig was.

Wij konden met deze methode in zuivere oplossingen $1 \gamma \text{ Hg}$ tot op 0.1γ nauwkeurig bepalen en $20 \gamma \text{ Hg}$ tot op 0.4γ . Voor de kleinste hoeveelheden kwik is deze mengkleurmethode verreweg de geschiktste, want bij de indirecte titratie kan men rekenen met een bepalingsfout van 0.2 cm^3 Dz, dus met een absolute fout van ongeveer $1 \gamma \text{ Hg}$. In geval van urine-onderzoek bij chronische kwikvergiftigingen zijn de hoeveelheden kwik zoo gering, dat de eindbepaling volgens de mengkleurmethode aangegeven is.

Methode voor de kwikbepaling in biologisch materiaal.

Voorbehandeling en destructie van urine. Het

¹¹⁾ H. Fischer en G. Leopoldi, Z. anal. Chem. 103, 241 (1935).

monster urine wordt in de flesch aangezuurd met zoutzuur met behulp van Congopapier, opdat eventueel fosfaatneerslag, dat kwik meesleept, in oplossing gaat. Van de aldus voorbehandelde urine neme men twee porties van $\frac{1}{2}$ l in onderzoek, bovendien doet men een blanco bepaling met $\frac{1}{2}$ l gedestilleerd water.

Men brengt in een Erlenmeyerkol van 750 cm³ $\frac{1}{2}$ l urine + 4 g KClO₃ + 180 cm³ zoutzuur en verwarmt $1\frac{1}{2}$ uur op het waterbad, terwijl een horlogeglas de kolf afdekt. De urine wordt donker bruin, daarna lichtgeel; indien zij daarna weer donker kleurt, voegt men nog $\frac{1}{2}$ g KClO₃ toe en herhaalt dit zoo noodig, tot na $1\frac{1}{2}$ uur verwarmen de kleur lichtgeel is gebleven.

Voorbehandeling en destructie van faeces, organen, enz.

De faeces worden met water in een mortier geveren en organen worden in een vleeschmolen gemalen tot een homogene brij. Hoeveel men hiervan in onderzoek neemt, hangt af van de hoeveelheid beschikbaar materiaal, van het verwachte kwikgehalte en van de geëischte nauwkeurigheid. Wij geven als voorbeeld de destructie van 30 g vleeschbrij: de brij wordt in een Erlenmeyerkol van 300 cm³ gebracht en men voegt 70 cm³ zoutzuur, 10 mg Mn⁺⁺ en 1 g kaliumchloraat toe. Men verdeelt de brij met een glazen spatel in de vloeistof en plaatst de met een horlogeglas bedekte kolf op het waterbad. Spoedig is het gevormde chloor verbruikt, waarna men telkens kleine porties van $\frac{1}{2}$ à 1 g chloraat toevoegt. Na eenige uren verkrijgt men een gele vloeistof met een zwaar bezinksel (gechloreerde vetten). Men beschouwt het eindpunt van de destructie als bereikt, zoodra de vloeistof niet meer bruin geworden, doch zuiver geel gebleven is, indien na de laatste chloraat-toevoeging $1\frac{1}{2}$ uur op het waterbad is verwarmd. Het kaliumchloraat wordt in een ruime hoeveelheid vóór de destructie in een bekerglas afgewogen en men schept hieruit kleine porties naar behoefte; na afloop wordt het overschot kaliumchloraat teruggewogen, zoodat met het oog op blancobepalingen het verbruik ervan bekend is. Voor 30 g vleeschbrij was het verbruik bijna 10 g.

Het destruaat wordt na het volkomen afkoelen gefiltreerd door een wattenprop, die eerst met zoutzuur is gewasschen. Men wast met zoutzuur en water kolf en filter uit, waarbij men telkens door verwarming het vet in de kolf doet smelten, krachtig doorschudt en vervolgens weder het vet door afkoeling doet stollen. Bij het bovengegeven voorbeeld gebruikten wij voor de wasschingen achtereenvolgens 25 zoutzuur, 25 zoutzuur, 125 water en 100 water; de zoutzuurconcentratie van de gemengde filtraten is dan 5 %.

Neerslaan, affiltreeren en oplossen der sulfiden.

Men laat zoo noodig afkoelen, voegt 5 cm³ hydroxylamine-opl. en 20 mg Cu⁺⁺ toe en leidt gedurende $\frac{1}{2}$ tot 1 uur een langzamen stroom zwavelwaterstof door, waarna men de kolf sluit. De gasinleidbuis blijft in de kolf en dient voor het latere chloor inleiden en luchten. Na 3 tot 24 uur staan filtreert men door een glasfilter 11G4, waarbij men de sulfiden zoo veel mogelijk in de kolf houdt; uit-

wasschen is niet noodig, wel is aan te bevelen, de kolf door even lucht doorleiden vrij te maken van zwavelwaterstof. Men brengt nu 10 cm³ gedestilleerd water of chloorwater in de kolf en eveneens deze hoeveelheid op het glasfilter, waarna men in beide chloorgas leidt. De sulfiden lossen weliswaar spoedig op onder zwavelafscheiding, doch voor zekerheid late men nog 1 uur staan, nadat geen zwarte deeltjes meer waarneembaar zijn in de zwavel en aan boven- en onderzijde van het glasfilter. Wrijven met de glazen inleidbuis over het glasfilter bevordert het oplossen.

Na het oplossen zuigt men de chloorhoudende vloeistoffen door het glasfilter, dat geplaatst is op een filtreerinrichting volgens Witt, waarin een Erlenmeyerkol van 200 cm³, en spoelt met water na tot het volume hoogstens 100 cm³ is.

Eerste extractie met dithizon.

De chloorhoudende oplossing wordt met $2\frac{1}{2}$ cm³ sterk zwavelzuur gemengd, waarna men gedurende $\frac{1}{4}$ à $\frac{1}{2}$ uur lucht, welke eerst door water is gewasschen, doorleidt om het grootste deel van het chloor te verwijderen. De rest van het chloor wordt weggenomen door toevoeging van 5 cm³ hydroxylamine-opl. en een nacht over staan, waarbij ook andere oxydantia langzaam verdwijnen.

Men brengt de oplossing vervolgens in een scheitrechter over en extraheert met kleine porties Dz, die men telkens aflaat in een anderen scheitrechter. Kwik reageert snel en zal, indien het aanwezig is, de Dz spoedig oranje kleuren. De volgende extracten blijven tijdens de eerste 30 seconden schudden groen¹²⁾, ten bewijze dat kwik practisch niet meer aanwezig is, doch na eenige minuten schudden kleuren zij zich bruin wegens de vorming van cuprodithizonaat ofwel paars tengevolge van cupridithizonaat. Men mag de extracties beëindigen, zoodra men drie maal een bruinpaars extract heeft afgelaten.

Eerste zuivering met kaliumpermanganaat.

De gezamenlijke extracten worden gewasschen¹³⁾ met 20 cm³ water. Vervolgens brengt men bij de chloroformlaag 15 cm³ zwavelzuur 1 n en een passende hoeveelheid kaliumpermanganaat-opl. Voor de oxydatie van b.v. 6 tot 20 cm³ Dz gebruike men 0.2 tot 0.5 cm³ van dit oxydans. Bij schudden wordt de chloroformlaag spoedig kleurloos of hoogstens zwakgeel, waarna men nog twee minuten schudt. Men voegt nu eenige druppels hydroxylamine-opl. toe tot ontkleuring en nog eenige druppels overmaat hiervan en schudt goed door, tot alle bruinsteen is verdwenen. Het kwik is nu vrijwel geheel overgegaan in de waterige laag. De chloroformlaag wordt afgelaten in een anderen scheitrechter en het daarin nog aanwezige kwik (ongeveer 4 % van het totaal aanwezige) als volgt onttrokken: voeg 10 cm³

¹²⁾ Indien de hydroxylamine minder dan 16 uur heeft ingewerkt, kunnen sporen oxydans de dithizon in dit stadium oxydeeren en worden de extracten herhaaldelijk geel of geelbruin; mocht dit verschijnsel niet spoedig ophouden, dan neme men geconcentreerde Dz, b.v. 3 × de gewone sterkte.

¹³⁾ De techniek van het wasschen is aldus: Na het schudden van de chloroformlaag met het waschwater laat men de chloroformlaag tot op 0.2 cm³ af in een anderen scheitrechter. In den eersten scheitrechter brengt men een weinig chloroform, schudt even door en laat deze chloroform af bij de hoofdhoeveelheid.

zwavelzuur $1\text{ n} + 0.2\text{ cm}^3$ kaliumpermanganaat toe en schud twee minuten. Vervolgens voegt men eenige dr. hydroxylamine toe en schudt tot ontkleuring. De chloroformlaag wordt nu verwijderd en de waterige laag gevoegd bij de reeds verkregen zwavelzure kwikoplossing. Men wast deze oplossing met een weinig chloroform.

Proef op oxydans. Aan de éénmaal gezuiverde kwikoplossing voegt men 0.3 cm^3 verdunde Dz toe, waarna men doorschudt. Indien het chloroformlaagje oranje is, gaat men over tot de mengkleurcolorimetrie of tot de titratie, al naar gelang bij de eerste extractie weinig of veel Dz oranje werd gekleurd.

Indien het chloroformlaagje geel zou zijn geworden, moet men de tweede zuivering inschakelen.

Facultatieve tweede zuivering met dithizon en kaliumpermanganaat.

De kwikoplossing wordt met kleine porties Dz, b.v. van $\frac{1}{2}\text{ cm}^3$, uitgeschud. De eerste extracten zijn geel-oranje of oranje, totdat men het kwik heeft uitgeput. De dan volgende extracten worden groen, daar niet voldoende koper meer aanwezig is om merkbaar te reageren. Men schudt uit, tot men drie malen een groen extract heeft verkregen. De hoeveelheid Dz, die oranje kleurt, geeft een belangrijke aanwijzing, hoeveel kwik ongeveer aanwezig is. De gezamenlijke chloroform-extracten worden nu opnieuw met water gewasschen en met zwavelzuur en kaliumpermanganaat enz. behandeld, als onder „Eerste zuivering” is beschreven, met dien verstande dat men met zeer weinig kaliumpermanganaat (bij $10\text{ }\gamma$ of minder kwik b.v. slechts 2×2 druppels) moet volstaan.

Eindbepaling door mengkleurcolorimetrie (0.3 tot $20\text{ }\gamma$ kwik).

Men brengt de zwavelzure kwikoplossing over in een uitschudbuis met bol volgens tekening. Men verricht eerst een controleproef op storend oxydans: voegt n.l. 0.2 cm^3 verdunde Dz toe en schudt door, waarna de chloroformlaag niet geel mag zijn. Mocht men op deze wijze oxydans waarnemen (hetgeen bij ons nooit het geval was), dan ware de zuivering nog eenmaal te herhalen.

Men brengt nu in de uitschudbuis kleine hoeveelheden verdunde Dz en schudt door, tot de aanvankelijke oranje kleur een zwak paarse neven-tint vertoont.

In een tweede uitschudbuis met bol, van dezelfde afmetingen, brengt men nu dezelfde hoeveelheden zwavelzuur en hydroxylamine en men verzadigt de vloeistof met chloroform. Vervolgens laat men evenveel verdunde Dz toe-vloeien als in de eerste bolbuis, waarna men kleine hoeveelheden kwik toevoegt tot na schudden gelijke kleur optreedt. Ook de eerste bolbuis wordt vóór de vergelijking nog even geschud.

Voor de kleurvergelijking is o.i. daglicht onmisbaar. De mengkleuren zijn eenige uren houdbaar. De verdunde Dz ($1/3$ gewone sterkte) en de ver-

dunde kwikstandaard ($1\text{ cm}^3 = 2\text{ }\gamma\text{ Hg}$) worden afgemeten in microbureten van 5 cm^3 .

Eindbepaling door indirecte titratie ($20\text{ }\gamma$ of meer kwik).

De gezuiverde kwikoplossing wordt ongeveer $\frac{1}{2}$ minuut geschud met 1 cm^3 Dz; indien de laatste oranje wordt, voegt men nog 1 cm^3 Dz toe en schudt weder enz., zoo lang tot de chloroformlaag een groenige tint in het oranje vertoont. Men laat dan deze laag af in een anderen scheitrechter, schudt de waterige laag nog twee maal uit met eenige Dz en voegt deze laatste porties Dz bij de eerste. Men wast éénmaal met chloroform na. Het totale verbruik aan Dz = $A\text{ cm}^3$.

De gezamenlijke chloroformextracten worden met 20 cm^3 water gewasschen, om alle chloride-ion te verwijderen. Van hier af moet in chloride-vrije oplossingen gewerkt worden, dus moeten de scheitrechters met gedestilleerd water zijn uitgespoeld. Men voegt vervolgens aan de chloroformlaag toe 5 cm^3 zwavelzuur $3\text{ n} + 50\text{ }\gamma\text{ Ag} + 5\text{ cm}^3$ water en schudt 5 minuten. Daarop bepaalt men de overmaat zilver in de waterige laag: men laat de chloroformlaag wegvloeien en titreert met kleine porties Dz tot omslag van geel naar groen, tot op 0.1 cm^3 nauwkeurig, op de wijze als b.v. voor lood is beschreven (titercijfer = $B\text{ cm}^3$). Zilver reageert snel met Dz, dus met $\frac{1}{2}$ à 1 minuut schudden bereikt men volledige omzetting en scherpen omslag. Indien men te ver titreert, kan men nog eenig zilver toevoegen.

De afgetitreerde waterige vloeistof wordt gebruikt, om den zilverstandaard te stellen, zoodat dit stellen in hetzelfde milieu geschiedt: men voegt daartoe wederom $50\text{ }\gamma\text{ Ag}$ toe en 2 cm^3 zwavelzuur 3 n en titreert dit zilver op de gewone wijze (titercijfer = $C\text{ cm}^3$)¹⁴.

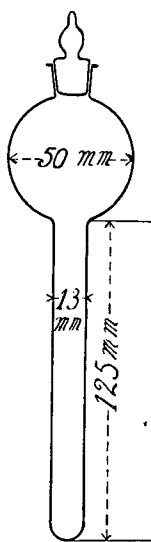
De onbekende hoeveelheid kwik komt overeen met $A + B - C\text{ cm}^3$ dithizon. Op denzelfden dag titreert men een bekende hoeveelheid kwik, waaruit men berekent, met hoeveel kwik 1 cm^3 Dz overeenkomt. (Indien men de titratie wil herhalen, be-waart men alle chloroformlagen, die bij de bepaling van A en B afgescheiden worden en onderwerpt men deze opnieuw aan de kaliumpermanganaatbehandeling, waarbij het zilver weder van het kwik gescheiden wordt).

Reagentia.

Water. Gedestilleerd water wordt uit een geheel glazen toestel, onder toevoeging van een weinig soda of bariet, opnieuw gedestilleerd.

Dithizon. Bereiding zie Reith en van Dijk (l.c. 1938). Indien men bij de reiniging voor het aanzuren verdund zwavelzuur in plaats van zoutzuur zou nemen, krijgt men afwijkende verschijnselen bij de colorimetrie van kwik; dit is dus af te raden. Met de „gewone” sterkte wordt een oplossing in chloroform bedoeld, waarvan 1 cm^3 ongeveer $5\text{ }\gamma$ kwik aanwijst. Men houde ook voorradig een Dz-oplossing van drievoudige sterkte. Voor de meng-

¹⁴) Dit titercijfer mag niet afwijken van het titercijfer voor dezelfde hoeveelheid zilver in gedestilleerd water.



kleurcolorimetrie wordt de „gewone” Dz 1 tot 3 met chloroform verdund.

Kwikstandaard $1 \text{ cm}^3 = 1 \text{ mg Hg}^{\cdot\cdot}$. Men kan dezen bereiden volgens Winkler (l.c. 1935) door oplossen van kwik. Het is o.i. voldoende nauwkeurig, 135.4 mg sublimaat op te lossen in 100 cm^3 zwavelzuur 1 n¹⁵).

Kwikstandaard $1 \text{ cm}^3 = 10 \gamma \text{ Hg}^{\cdot\cdot}$. Men verdunt voornoemden standaard 1 tot 100 met zwavelzuur 1 n.

Kwikstandaard $1 \text{ cm}^3 = 2 \gamma \text{ Hg}^{\cdot\cdot}$. Door verdunnen van voornoemden standaard met zwavelzuur 1 n.

Zilverstandaard $1 \text{ cm}^3 = 1 \text{ mg Ag}^{\cdot}$. Verdun 9.27 cm^3 zilvernitraatoplossing 0.1 n tot 100 cm^3 met zwavelzuur 1 n.

Zilverstandaard $1 \text{ cm}^3 = 10 \gamma \text{ Ag}^{\cdot}$. Men verdunt voornoemden standaard 1 tot 100 met zwavelzuur 1 n.

Koperstandaard $1 \text{ cm} = 10 \text{ mg Cu}^{\cdot\cdot}$. Los 3.9 g gekrist. kopersulfaat p.a. Kahlbaum op tot 100 cm^3 . Zoo noodig wordt deze oplossing kwikvrij gemaakt door een weinig natriumsulfide-oplossing toe te voegen en na eenige dagen staan te filtreren.

Voor sterk zwavelzuur, zwavelzuur 3 n, kaliumchloraat en kaliumpermanganaat zijn de p.a. Kahlbaum-qualiteiten genomen.

Zoutzuur. Dit bevat dikwijls kwik, mogelijk tengevolge van de bereiding volgens een amalgaam-methode. Een monster zoutzuur Kahlbaum p.a. bevatte $100 \gamma \text{ Hg/l}$. De zuivering geschiedt door sterk zoutzuur met een gelijk volume water en $1/100$ volume sterk zwavelzuur te vermengen en van dit mengsel $3/4$ deel af te destilleeren. Dat deze zuivering afdoende is, toonde de volgende proef aan: 200 cm^3 sterk zoutzuur van gewone handelsqualiteit (welke $100 \gamma \text{ Hg}$ per liter bevatte) werd vermengd met 200 cm^3 water, 2 cm^3 sterk zwavelzuur en 20γ kwik. Van het destillaat werd 180 cm^3 volgens het geheele analyse-voorschrift onderzocht door 500 cm^3 water + $20 \text{ mg Cu}^{\cdot\cdot}$ toe te voegen, zwavelwaterstof in te leiden enz. Er was daarbij geen kwik aantoonbaar d.w.z. de blanco van de geheele bepaling bedroeg $< 0.1 \gamma \text{ Hg}$.

Hydroxylamine. Men lost 25 g hydroxylaminehydrochloride op in 100 cm^3 water, voegt 85 cm^3 natronloog 4 n toe en schudt met porties geconc. Dz uit tot deze groen blijft. Men wast vervolgens met chloroform tot deze kleurloos blijft, filtreert in een maatglas, voegt 120 cm^3 zwavelzuur 3 n toe, filtreert het gevormde neerslag af en vult met water aan tot 500 cm^3 . $1 \text{ cm}^3 = 50 \text{ mg}$ hydroxylamine-hydrochloride.

Het glaswerk wordt gezuiverd met sterk salpeterzuur en water; wij gebruiken Sibor of Jenaglas.

Gummistoppen moet men niet toepassen, doch in plaats daarvan in collodion gedrenkte kurken.

Onderzoek der reagentia. Wij controleeren eerst het water en het kaliumchloraat als volgt:

Water: $\frac{1}{2} \text{ l}$ water + 1 dr. zwavelzuur 3 n wordt in een scheitrechter met chloroform verzadigd. Daarna schudt men met 0.2 cm^3 Dz; deze moet groen blijven.

Kaliumchloraat: 8 g van dit zout wordt opgelost in 100 cm^3 water, men voegt 1 dr. zwavelzuur 3 n toe, verzadigt de oplossing met chloroform en schudt daarna met 0.1 cm^3 Dz. Indien deze groen blijft, zijn minder dan $0.3 \gamma \text{ Hg}$ in 8 g aanwezig.

Zoowel water als kaliumchloraat voldeden aan den gestelden eisch, zoodat hun reiniging door schudden met Dz niet noodig bleek. Vervolgens werd een controle-proef verricht op alle overige reagentia, die voor het urine-onderzoek worden toegepast, door $\frac{1}{2} \text{ l}$ gedestilleerd water + 180 cm^3 zoutzuur enz., echter zonder kaliumchloraat, te behandelen volgens het geheele voorschrift. Bij deze controle-proef vonden wij aanvankelijk $1.9 \gamma \text{ Hg}$, na verbeterde zuivering van het zoutzuur $< 0.1 \gamma \text{ Hg}$.

Gedrag van verwante metalen. Specifiteit van de kwikbepaling.

De volgende metalen reageeren met Dz in mineraalzuur milieu: kwik, koper, zilver, goud, palladium en platina. Het schijnt misschien ver gezocht, dat wij rekening zouden houden met het voorkomen van de vier laatstgenoemde metalen in biologisch materiaal. Nu echter ook kwik en vele andere metalen een normaal bestanddeel van het voedsel en van de excreta zijn gebleken, is het niet onredelijk, dat men bij het opstellen van een bepalingsmethode rekening houdt met het voorkomen van andere halfedele en van edele metalen. Sporen hiervan zouden ernstig kunnen storen, omdat het immers ook gaat om de meting van sporen kwik.

Koper. Bij de titratie van een mengsel van enkele γ kwik en 500 mg koper met Dz ziet men eerst de oranje kleur van HgDz_2 ontstaan tot bijna alle kwik is omgezet, daarna ziet men de paarse kleur van CuDz_2 optreden (Fischer en Leopoldi l.c.). Dank zij deze groote affiniteit van het kwik voor Dz zijn de beschreven indirecte kwiktiteratie en de de mengkleurcolorimetrie toepasselijk, omdat na de eerste (ruwe) extractie met Dz en vooral na de kaliumpermanganaatbehandeling nog slechts weinig koper het kwik kan vergezellen.

Zilver. Men kan sporen zilver van sporen kwik scheiden, door de dithizonaten dezer metalen in chloroform te schudden met rhodanide-oplossing. Door een wassching met 10 cm^3 kaliumrhodanide-opl. 1 % + 10 cm^3 zwavelzuur 1 % bleek ons 88 % van het zilver in de waterige laag over te gaan en slechts $1\frac{1}{2} \%$ van het kwik. Echter bevonden wij deze scheidingsmethode hier overbodig: bij de kaliumpermanganaatbehandeling verschijnt geen zilver in de waterige laag, vermoedelijk wordt een neerslag van zilverchloride gevormd.

Goud. Dit metaal vormt dithizonaten met vrijwel even groote affiniteit als kwik; het auridithizonaat

¹⁵) Kwikstandaarden, die met salpeterzuur zijn bereid, ontleiden Dz, vermoedelijk, omdat zij sporen salpeterigzuur bevatten. Kwikstandaarden, die geen zuur bevatten, verliezen volgens de onderzoekingen van Stock (l.c. 1939) kwik door reacties met het glas.

is paars, het aurodithizonaat geel. De reductie tot den auro-vorm geschiedt niet merkbaar door Dz of door hydroxylamine, wel door zwaveldioxyde. Deze door ons gedane waarnemingen stemmen niet geheel met die van Fischer (l.c. 1937) overeen. Men kan sporen goud van andere metalen scheiden volgens Fischer¹⁶⁾ met behulp van zure cyanideoplossing, waarmede men alleen goud onttrekt aan de oplossing der dithizonaten in chloroform.

Naar onze ervaring passeert goud grootendeels (ongeveer 2/3 van het aanwezige goud) de kaliumpermanganaat-trap en stoort het dus de eindbepaling van het kwik. Wij hebben daarom nagegaan, of misschien goud in het eerste stadium van de geheele bepaling van het kwik wordt gescheiden. Dit is inderdaad het geval, zooals blijkt uit de volgende proeven g) en h):

proef g) 1/2 l urine zonder toevoeging: gevonden 0.9 γ (onder aftrek blanco),

proef h) 1/2 l urine + 50 γ Au toevoeging: gevonden 0.9 γ (onder aftrek blanco).

Het grootste deel van het goud wordt blijkbaar bij de coprecipitatie niet meegesleept. Na de eerste kaliumpermanganaatbehandeling ziet men nog een zwak paarse kleur, wijzende op een spoor goud. Na de tweede kaliumpermanganaatbehandeling is geen storing door goud waarneembaar.

Palladium. Palladium vormt in zuur milieu met Dz een vuilgrijspaars dithizonaat en verbruikt daartoe betrèkkelijk veel Dz. Indien men een oplossing van palladium- en kwikchloride schudt met Dz, ziet men de oranje kleur van HgDz_2 optreden; het kwik reageert dus belangrijk sneller dan het palladium. Bij zeer lang schudden, b.v. 1/4 uur, wordt het kwik wederom verdrongen door het palladium.

Dank zij deze eigenschappen van het palladium bleek ons de kwikbepaling naast dit metaal ongestoord uitvoerbaar. Reeds bij de eerste (ruwe) extractie met Dz bereikt men, dank zij de betrèkkelijk korte uitschudtijden, een verregaande scheiding der beide metalen. Bij de kaliumpermanganaatbehandeling wordt de scheiding volkomen.

Platina. Volgens Fischer (l.c. 1937) reageert Pt (IV) niet met Dz, terwijl Pt (II) een in water oplosbaar dithizonaat vormt. Mocht dus de platino-vorm optreden, dan wordt toch het kwik van het platina gescheiden bij de extracties met Dz. Inderdaad konden wij door proefneming bevestigen, dat b.v. 50 γ platina niet stoorden bij de mengkleur-colorimetrie van 2 γ Hg via de kaliumpermanganaat-trap.

Contrôleproeven door kwiktoevoegingen aan biologisch materiaal.

Wij verrichtten een aantal proefanalysen op willekeurige urines en op vleeschbrij, waaraan bekende hoeveelheden kwik werden toegevoegd (zie tabel I). De eindbepalingen geschieden deels colorimetrisch, deels titrimetrisch, hetgeen bij elke bepaling is aangegeven. Wij vermelden hier een voorbeeld van berekening: de titratie van urine M, waaraan 50 γ Hg was toegevoegd, verliep aldus: $A + B - C = 13.0 + 7.1 - 10.1 = 10.0 \text{ cm}^3 \text{ Dz}$. Bij het stellen van de Dz

op 50 γ Hg, eveneens onder toepassing van 50 γ Ag, was het titercijfer: $A + B - C = 12.5 + 6.6 - 10.1 = 9.0 \text{ cm}^3 \text{ Dz}$. Dus 1 $\text{cm}^3 \text{ Dz}$ wijst 5.6 γ Hg aan en de urine bevatte 56 γ kwik.

Tabel I.

Proefanalysen door kwiktoevoegingen aan biologisch materiaal.

	Gevonden γ Hg	Verlies in % van het aanwezige kwik
Urine M. 1/2 liter zonder toevoeging	5.6 (titr.)	—
" " " " + 50 γ Hg	6.7 "	—
" " " " + 100 γ Hg	56 "	0 0/0
Urine A.N. 1/2 liter zonder toevoeging	100 "	6 0/0
" " " " + 20 γ Hg	2.8 (color.)	—
" " " " + 5 γ Hg	2.8 "	—
Urine F. 1/2 liter zonder toevoeging	21.0 "	8 0/0
" " " " + 10 γ Hg	3.1 (color.)	—
Urine W.A. 1/2 liter zonder toevoeging	7.3 "	9 0/0
" " " " + 5 γ Hg	12.5 "	5 0/0
Urine U. 1/2 liter zonder toevoeging	13.2 (color.)	—
" " " " + 10 γ Hg	16.4 "	10 0/0
Urine U. 1/2 liter zonder toevoeging	20.6 "	11 0/0
" " " " + 21.5 γ Hg	0.5 (color.)	—
" " " " + 36.6 γ Hg	(0.4) (color.)	—
Urine E. 1/2 liter zonder toevoeging	19.3 (color.)	12 0/0
" " " " + 50 γ Hg	(18.5) (titr.)	(16 0/0)
" " 1/3 liter + 50 γ Hg	35.6 (titr.)	4 0/0
Urine E. 1/2 liter zonder toevoeging	(36.0) (titr.)	(3 0/0)
" " " " + 20 γ Hg	7.1 (color.)	—
" " " " + 50 γ Hg	(7.0) (color.)	—
Vleeschbrij A 30 g zonder toevoeging	26.7 (titr.)	2 0/0
" " " " + 100 γ Hg	(27.8) (titr.)	+ 3 0/0
Vleeschbrij B 30 g zonder toevoeging	51.6 (titr.)	6 0/0
" " " " + 10 γ Hg	(50.2) (titr.)	(8 0/0)
" " " " + 100 γ Hg	1.0 (color.)	—
" " " " + 100 γ Hg	0.9 (color.)	—
" " " " + 10 γ Hg	91.0 (titr.)	10 0/0
" " " " + 100 γ Hg	1.9 (color.)	—
" " " " + 10 γ Hg	9.8 (color.)	18 0/0
" " " " + 100 γ Hg	99.0 (titr.)	3 0/0

Voor de uitrekening der titraties, vermeld in tabel I, is de dithizon op denzelfden dag gesteld op 5 cm^3 van den kwikstandaard (50 γ Hg). De proefanalysen toonen aan, dat de beschreven kwikbepaling gepaard gaat met verliezen, die meestal in de orde van 5 à 10 % zijn. Men kan met dit verlies rekening houden, door een gemiddelde correctie van 7 % bij de uitkomst op te tellen. Wil men zeer nauwkeurig werken, dan stelle men de gebruikte Dz onder dezelfde condities als bij de bepaling van de onbekende hebben geheerscht, d.w.z. men onderwerpt een bekende hoeveelheid kwik, ongeveer gelijk aan de in het onderzochte materiaal aanwezige, aan hetzelfde zuiveringsproces met kaliumpermanganaat en titreert resp. colorimetreert vervolgens met dezelfde Dz. Het bleek ons, dat in onze handen één zuiverings-trap met kaliumpermanganaat gepaard gaat met 4 à 5 % kwikverlies.

De onderzoeken in de monsters urine U en E zijn een nadere beschouwing waard. Van de beide urines werden na aanzuren en goed mengen drie porties van 1 liter genomen, waarna aan twee dezer bepaalde hoeveelheden kwik werden toegevoegd. Van de aldus toe bereide monsters urine werden 1/2 liter resp. 1/3 liter in onderzoek genomen door de schrijvers van deze mededeeling, die onbekend waren met de grootte der toevoegingen en eveneens onbekend met elkanders bevindingen en uitkomsten. De uitkomsten van den tweeden onderzoeker en zijn bepalingfouten zijn tusschen haakjes

¹⁶⁾ H. Fischer, Z. angew. Chem. 47, 685 (1934).

uitstraalt. De verf kan aan de buitenzijde der ramen worden aangebracht, is dof en spiegelt niet.

De N. V. van den Doel & Fray of „Doel-fray” te 's-Gravenhage toonde eenige noviteiten. Als eerste zij genoemd de „porosaldo”, een praeparaat tegen salpeter-doorslag, schimmel en vocht op muren. De specie, waarop „porosaldo” wordt aangebracht, mag geen kalk bevatten, dus alleen zijn samengesteld uit zuivere portland-cement en rivierzand. Ze wordt als een slappe massa met een plamuurmes opgestreken, en mag vooral niet vermengd worden met vernissen, oliën, terpentijn enz. Als tweede de standmenie „staalstad”. Als basis is hierbij gechlorieerde rubber gebruikt. Het blijkt, dat deze standmenie veel beter tegen roesten beschermt dan ijzermenie of loodmenie. Bovendien bezit ze een veel grooter uitstrijkvermogen. Eenige met deze drie genoemde meniesoorten bestreken ijzeren platen laten duidelijk het verschil in aantasting door vochtige lucht zien. Als derde de „pantserrubberverven”, in gebruik voor schepen, fabrieken en huizen. Zij zijn ook door hun chloorrubber-basis beter dan gewone verven bestand tegen zuren, soda, zoutoplossingen enz.

De stand van de „BG”, de buizengieterij van de Koninklijke Nederlandsche Hoogovens en Staalfabrieken te IJmuiden, gaf buizen te zien van het eigen ruwwijzer der Hoogovens centrifugaal gegoten en met geringere wanddikte dan de gewone ijzeren buizen. Ze worden in verschillende mate geasphalteerd, al naar gelang ze in agressieven of niet-agressieven grond gebruikt moeten worden.

Er was ook een model aanwezig van een knikbare mofverbinding, welke zeer eenvoudig aangebracht kan worden. Verder toonde een spiraalvormig uitgesneden stuk buis de groote elasticiteit van het materiaal.

De stand der firma F. A. J. de Haan te Wasse-naar toonde de „S.N.M.”-metalliseerpistolen. Zij worden gefabriceerd door de Société Nationale de Métallisation te Parijs. Het metalliseeren berust op het verpulveren van het te spuiten metaal, dat in draadvorm in een turbine wordt ingevoerd. Deze turbine wordt pneumatisch bewogen. Het metaal wordt naar de verdeelingskamer gevoerd, waar het in fijn verdeelden toestand gesmolten met kracht tegen het te metalliseeren oppervlak wordt geblazen. Dit oppervlak moet vooraf door zandstralen volkomen roestvrij gemaakt zijn. Het is op deze manier mogelijk de navolgende metalen te spuiten: zink, aluminium, lood, brons, ijzer, roestvrij staal, zilver en goud etc. op hout, gips, cement. Als verwarmingsgas worden gebruikt acetyleen, waterstof, propaangas of lichtgas onder druk.

Als voorbeeld van ijzerspuiten werd getoond een opgespoten as, waarbij nagenoeg niet meer te zien was, dat zij opgedikt was. Deze methode is dus zeer geschikt voor het effen maken van ruwe metaaloppervlakken.

Vermelding verdient nog de stand van „Cetabever” te Beverwijk, welke dezen keer de „buitenbeits” toonde voor het beitsen van houten gebouwen (in 9 kleuren).

Verder zij nog vermeld de „snelsoldeer”, een pasta, bestaande uit tin en lood.

Op het gebied der reproductie dient vermeld te worden de N. V. Chemische Fabriek van der Grinten te Venlo. Met de door haar gemaakte

machine kan men volgens het „Retocé”-systeem positief en negatief reproduceeren en wel geheel langs drogen weg. Dit heeft vooral voordeel voor het snel reproduceeren van tijdschriftartikelen, brieven en teekeningen, die slechts korten tijd uit handen gegeven kunnen worden. Er is hierbij geen donkere kamer noodig, zoodat de bewerking door het kantoor- of teekenkamerpersoneel zelf kan geschieden.

Als tegenhanger van deze methode was aanwezig de „Gevaert-dupliphot”, waarbij men eveneens copieën van brieven maakt langs natten fotografischen weg. De reproductie gaat echter zeer snel in slechts 5 tot 6 minuten.

De Glasfabriek Leerdam toonde naast haar bekende kunstproducten twee nieuwe artikelen, nl. het Leerdam-laboratorium-glas, dat in kwaliteit met het beste buitenlandsche kan concurreren. Verder moet nog genoemd worden het „ignex”-vuurvaste glas voor kookdoeleinden, een tegenhanger dus van het „pyrex”-glas.

De Nederlandsche Aluminium-Maatschappij te Utrecht brengt ook iets nieuws voor Nederland; de talrijke artikelen wijzen op een reeds op hoogen trap staande industrie.

Melding dient ook gemaakt te worden van den zeer interessanten stand der Koloniale Afdeeling. Hier werden de producten van den Indischen bodem getoond als huiden, vezelstoffen, diverse notensoorten, vruchten, tin, asfalt, zwavel, houtsoorten, petroleum, rubber enz.

Duitschland was o.a. vertegenwoordigd door porcelein en het van ouds bekende „Jena-glas”.

De Fransche stands toonden o.a. producten der Fransche koloniën.

Van de firma's op essence-gebied noemen wij Polak & Schwarz te Zaandam en Butter & Co. te Amsterdam.

Op machinegebied waren vele firma's vertegenwoordigd.

Als eerste zij genoemd de Fa. Jansen & Sutorius te Utrecht, die een groote borstellooze flesschenspoelmachine toonde naast machines voor het maken van koolzuurhoudende dranken.

Verder toonde de firma G. Dijkers te Hengelo een zeer groot aantal afsluiters van staal, brons en gietijzer en ook vele voorwerpen en machine-onderdeelen van lichtmetaallegierungen als „silumin” en monelmetaal.

De firma E. Osterman, Jutphaas, bracht de „P3”-ontvettingsmiddelen.

„N. V. Werkspoor” te Amsterdam toonde naast eenige Dieselmotoren een ventilatie-aggregaat voor luchtversching. Ook was aanwezig een schematische voorstelling van gefabriceerde droog-inrichtingen van afvalstoffen.

De N. V. Nederlandsche Staalfabrieken v/h J. M. de Muinck Keizer te Utrecht toonde naast staalgietwerk eenige voorbeelden van gewalst, getrokken, gepolijst en geschild materiaal en verder getrokken draad in gegloeiden, blankgetrokken en verroodkoperden toestand.

De N. V. Gebr. Stork te Hengelo exposeerde een roteerende flesschensteriliseermachine.

Tenslotte zorgde de firma Waldorp te den Haag met haar ventilatoren voor de noodige frissche lucht.

N. A. DE JONG.

CHEMISCHE KRINGEN.

Arnhemsche Chemische Kring. Vergadering op Dinsdag 16 April 1940, des avonds te 20 uur, in een der zalen van Restaurant Riche, Nieuwe Plein, Arnhem. Spreker: Dr. M. Tausk, Oss, over „Recente aanwinsten op het gebied van het onderzoek der hormonen”.

In de laatste vergadering van den Kring, welke in Mei zal plaats hebben is het gewoonte, dat door de leden eenige korte mededeelingen worden gedaan.

Men wordt dringend verzocht om tijdige opgave der betreffende onderwerpen.

* * *

Chemische Kring Breda. Donderdag 14 Maart hield Prof. Dr. Ir. H. I. Waterman, Delft, een voordracht over „Verdere ontwikkeling der statistische methoden bij de chemische fabricageprocessen”.

De ontwikkeling der op het laboratorium voor chemische technologie te Delft uitgewerkte statistische methoden werd toegelicht door verschillende grafieken. De reeds tot stand gekomen industriële ontwikkeling en de nog te verwachten toepassingen van wetenschappelijk onderzoek in de technologie der koolwaterstoffen en vette oliën, doet de behoefte ontstaan aan methoden voor het controleren van het proces. Het gaat hierbij om ringvorming of ringverwijdering, al of niet verbonden met destructie, om molecuulvergroting, zooals deze bij polymerisatie optreedt, dikwijls gekoppeld met nevenprocessen, over het vermeerderen of verminderen van den vertakingsgraad, over het hydrogeneeren of dehydrogeneeren, soms verbonden met destructie, enz. Ook gaat het om de kennis van de structuur der grondstoffen, die de verwerkingsmogelijkheid bepalen en de splitsing door extractie of destillatie hiervan in producten van verschillende chemische geaardheid.

Er wordt de nadruk op gelegd, dat het hier juist om de kennis der mengsels gaat, welke ons veroorlooft om de mogelijkheid van den overgang van het eene mengsel in het andere onder bepaalde condities te bestudeeren.

Tenslotte opent het beschouwde systeem perspectieven voor het onderzoek van silicaten en andere mengsels, welke zijn opgebouwd uit met elkaar verwante componenten.

Een talrijk gehoor heeft den spreker met aandacht gevolgd. Op Dinsdag 9 April zal Dr. W. P. Jorissen, Leiden, te 20 uur 15 in Hotel de Schuur, Catharinastraat, Breda, een lezing houden over: „Chemische invloeden van de omgeving op den mensch”.

* * *

Chemische Kring Eindhoven, Den Bosch e.o. In de vergadering van 15 Maart sprak Prof. Dr. A. H. W. A ten over de „Polarograaf”.

De polarografie berust op het bepalen van stroom-spanninglijnen, d.w.z. van de lijnen, die het verband aangeven tusschen de aangelegde spanning en de stroomsterkte bij electrolyse.

Door een kleine kathode en een groote anode te gebruiken, en door den vloeistofweerstand klein te maken wordt deze spanning gelijk aan de kathode potentiaal. Neemt men als kathode een kwikdruppel, die zijn oppervlak voortdurend vernieuwt, dan verkrijgt men voor het verband tusschen de kathode potentiaal en de stroomsterkte een goed reproduceerbare lijn. De stroomsterkte nadert, als men de kathode potentiaal steeds negatiever maakt, tot een maximale limietwaarde, den grensstroom. Deze grensstroom is evenredig met de concentratie van het zich ontladende ion in de oplossing. De kathode potentiaal, die behoort bij een stroomsterkte, die gelijk is aan den halven grensstroom, de halfwaarde potentiaal, is een grootheid, die onafhankelijk is van de concentratie, en uitsluitend bepaald wordt door den aard van het zich ontladende ion.

Door de bepaling van deze stroomspanningslijnen vindt men dus tegelijkertijd kwalitatief den aard van het zich ontladende ion, en quantitatief de concentratie daarvan. Wanneer er in een oplossing verschillende metaalionen aanwezig zijn, kan men deze naast elkaar bepalen, wanneer de halfwaarde potentialen ver genoeg uit elkaar liggen. Voor tweewaardige metalen moet dit ongeveer 0.1 V zijn. Is dit in een oplossing van de elementaire ionen niet mogelijk, dan kan men soms door complexvormers toe te voegen, den afstand tusschen de potentialen vergrooten. Spr. behandelde eenige voorbeelden hiervan, en ook van de reductie van opgeloste moleculen en anionen.

De polarografische lijnen vertoonen vaak, voordat de grensstroom bereikt wordt, een maximum in de stroomsterkte. Dit maximum kan men onderdrukken, door een geschikt colloïd of hoog moleculaire stof toe te voegen. Deze eigenschap kan dikwijls dienen om de aanwezigheid van een colloïd te constateeren, en ook om de concentratie daarvan te bepalen.

Een ander voorbeeld van een indirecte analyse is de ver-

hooging van de stroomsterkte voor waterstofontwikkeling, door aanwezigheid van geringe hoeveelheden platina-metalen in de oplossing. Deze invloed is voor verschillende metalen zeer verschillend. Palladium is weinig werkzaam, ruthenium zeer sterk.

Tenslotte behandelde spreker de methoden ter bepaling van deze stroomspanningslijnen. Een volledige lijn kan men het best opnemen door hem te registreeren met den polarograaf van Heyrovsky. Is het slechts om enkele punten te doen, wat dikwijls voldoende is, dan kan men deze punten bepalen door uit de hand met behulp van een weerstand, de aangelegde spanning geleidelijk te verhoogen, en de stroomsterkte af te lezen.

Ook kan men op de aangelegde gelijkspanning een wisselspanning superponeeren, en den daardoor resulterenden wisselstroom op het scherm van een oscillograaf aflezen. Uit de vormverandering van dezen wisselstroom, en uit de amplitude vindt men de halfwaardepotentiaal en den grensstroom. Door Boeke en van Suchtelen is deze methode in een zoodanigen vorm gebracht, dat de waarneming zeer gemakkelijk wordt. Deze werd, na de voordracht, door drs. Boeke gedemonstreerd.

De groote belangstelling van de vrij talrijke aanwezigen bleek uit verschillende vragen, die den spreker en drs. Boeke gesteld werden.

* * *

Haagsche Chemische Kring. Vergadering op Dinsdag 16 April 1940, des avonds te 8 uur, in Diligentia, Lange Voorhout 5. Lezing van Dr. W. J. van Weerden over: „Toepassingen van de kristallografie in de organische scheikunde”.

Introductie tot deze vergadering aan te vragen en adresverandering s.v.p. op te geven aan den 2en secretaris, Dr. J. P. van der Hammen, Nassau Dillenburgstraat 2, den Haag.

De penningmeester, Dr. J. W. Elgersma, maakt den leden er op attent, dat de contributie (f 2.—) tot 1 Mei a.s. kan worden gegireerd door overschrijving op zijn postrekening No. 107597. Na dezen datum zal per quantitie over het verschuldigde bedrag, verhoogd met inningskosten, worden beschikt.

* * *

Haarlemsche Chemische Kring. Donderdag 11 April a.s. zal, om 20 uur 15, mevrouw Prof. Dr. C. G. van Arkel, Haarlem, Hoogl. in de Pharm. Scheik. te Amsterdam, voor ons spreken over „Kleurstoffen in de chemotherapie”. Plaats: Kennemer Lyceum te Overveen (bus B van het station).

Korte samenvatting: Uit bijna alle groepen der kleurstoffen kent men geneesmiddelen, vnl. chemotherapeutische antiseptica: thiazinekleurstoffen (Methyleenblauw), acridinederivaten (o.a. Trypaflavine, Rivanol), di- en tri-phenylmethaankleurstoffen (o.m. Auramine, Methylviolet), phthaleinen (Mercurochroom), azokleurstoffen (o.a. Trypaanblauw, Trypaanrood).

Daarnaast behooren ook derivaten van enkele dezer kleurstoffen tot de belangrijke geneesmiddelen. Onderzoekingen, verricht met methyleenblauw, gaven aanleiding tot de synthese van eenige antimalaria-middelen. Van azokleurstoffen zijn enkele complexe ureumderivaten afgeleid (o.m. Germanine), evenals de thans zoo op den voorgrond tredende sulfanilamiden (Prontosil e.d.).

Introducé(e)s zijn van harte welkom.

In de pauze zal de algemeene jaarlijksche vergadering gehouden worden.

* * *

Nijmeegsche Chemische Kring. Op Woensdag 20 Maart sprak voor onzen kring Dr. Ir. G. H. Visser uit Delft over: „Eenige katalytische processen in de moderne petroleumtechniek”. De spreker gaf een duidelijke uiteenzetting van eenige processen, welke het mogelijk maken, koolwaterstoffen, welke voorheen als motorbrandstof geen betekenis hadden, om te zetten in belangrijke producten, die, toegevoegd aan benzine, het octaangetal van deze benzine zoodanig gunstig wijzigen, dat zij aan hooge eischen voldoet.

Hierbij kwam naar voren, dat de moderne motor steeds hoger eischen stelt aan de brandstof en dat zonder wetenschappelijk werk de moderne petroleumindustrie aan deze eischen niet kan voldoen.

* * *

Twentsche Chemische Kring. Lezing op Vrijdag 12 April 1940 door Ir. R. J. Forbes, scheik. ing., voorzitter van den Studiekring Amsterdam van het Vooraziatisch-Egyptisch Gezelschap „Ex Oriente Lux”, 's avonds 8.15 uur, in de bovenzaal van Hotel Eulerink te Hengelo (O.), hotel-ingang schuin tegenover het station.

Onderwerp: „Materialen van 3300 jaren geleden, een oud-Egyptisch diplomatiek archief en zijn les over den toenmaligen stand der metallurgie”.

Leden van „Ex Oriente Lux” zijn bij deze lezing welkom.

* * *

Utrechtsche Chemische Kring. Op Donderdag 11 April a.s. zal in de kleine collegezaal van het Pharmaceutisch Laboratorium, Catharijnesingel 60, een gewone vergadering worden gehouden. Aanvang 19.45 uur. Dr. Ir. P. H. Hermans zal een lezing houden over het onderwerp: „Nieuwe ideeën over den bouw van kunstmatige vezels en de analogie tusschen cellulose en rubber”.

PERSONALIA, ENZ.

Dr. W. van der Slooten.† Te Rotterdam is in den ouderdom van 68 jaren overleden Dr. W. van der Slooten, directeur der N.V. van der Laan's apotheken te Rotterdam. Na te Leiden en te Utrecht gestudeerd te hebben, was de heer van der Slooten in 1895 te Marburg tot doctor in de scheikunde gepromoveerd.

Den 17en Maart j.l. is overleden Prof. Dr. Fr. Ullmann, onder wiens leiding de bekende „Enzyklopädie der technischen Chemie” werd uitgegeven.

Den 25sten December 1939 is te Stockholm op 76-jarigen leeftijd overleden Prof. Alfred Wohl. Geboren te Graudenz, studeerde hij in Heidelberg en Berlijn scheikunde. Van 1891 tot 1904 was hij in laatstgenoemde stad werkzaam in het laboratorium van Emil Fischer. In 1904 werd hij benoemd tot directeur van het laboratorium voor organische chemie en technologie van de Technische Hoogeschool te Danzig, welke positie hij tot zijn pensionering in 1933 bekleedde.

Het 31e *Vlaamsch Natuur- en Geneeskundig Congres* werd op 29, 30 en 31 Maart j.l. te Gent gehouden. Op Vrijdag 29 Maart vond, na een bezoek aan de technische laboratoria en aan de veeartsenijsschool, in de aula van de universiteit de openingsvergadering plaats. Na een drietal toespraken werd door Professor C. Heymans een lezing gehouden over de „Physische en chemische regulatie van de ademhaling”.

Zaterdag 30 Maart en Zondagmorgen 31 Maart hadden sectievergaderingen plaats. In de sectie voor scheikunde en physische scheikunde werden in twee ochtendzittingen en één middagzitting 14 onderwerpen behandeld. Zoo sprak o.a. Prof. Dr. A. J. J. VandeVelde over „Hydrolyse van protiden”, Prof. Dr. J. Gillis over „Statistisch onderzoek naar de waarde van een analyse-schema (resultaten, bekomen met de As-groep). over „Electrische ontladingen in de vlam” en over „Polarometrie”, Ir. D. J. W. Kreulen (Rotterdam) over „Het bepalen van het aantal tusschenstadia, waarover een reactieproduct, hetzij dat dit vast, vloeibaar of gasvormig is, tijdens een reactie wordt gevormd”, terwijl Prof. Dr. J. P. Wibaut (Amsterdam), mede namens den heer P. W. Haayman, sprak over „De Ozonisering van o-xyleen en van 1,2,4-trimethylbenzeen in verband met de structuur van den benzeenring”.

Behalve de sectie voor scheikunde hielden ook die voor mineralogie, geologie en aardrijkskunde en die voor plant- en dierkunde vergaderingen. Eerstgenoemde sectie behandelde op hare vergaderingen een 9-tal onderwerpen en hield op Zaterdagmiddag een geologische excursie naar de nieuwe insnijdingen van het kanaal Gent—Brugge, terwijl laatstgenoemde sectie niet minder dan 22 onderwerpen op hare agenda had, van welke verschillende ook voor biochemici van interesse waren. Op Zondag 31 Maart, des namiddags ten 3 ure, was de slotvergadering, waarin tevens een Rubens-herdenking plaats had.

CORRESPONDENTIE.

Een onzer lezers stelt de volgende vragen:

1. Als ik tin wil korrelen, moet ik het op 200° verhitten. Is dit de technische methode, en waar kan ik literatuur vinden, als er een bepaald toestel wordt gebruikt?
2. Om petroleum van een metaaloppervlak weg te nemen, behandel ik het met zaagsel, wat goedkoop is. Neem ik daarvoor silicagel, dat telkens wordt geregenereerd door gloeien, ben ik dan goedkoper uit en is het even werkzaam?
3. Stort wordt door zoutzuur 1:1 bij gewone temperatuur afgebeten. Zijn er vloeistoffen in den handel, die dit bijproces temperen en door het zoutzuur worden gemengd?
4. Omdat de toestellen van stort, die door zoutzuur afgebeten worden, vrij zwak zijn, wil men er houten vaten voor nemen. Deze worden van binnen geteerd. Bestaat hier soms beter materiaal voor? De bakken hebben een inhoud van $\pm 2 \text{ m}^3$.

Kan een der lezers hierop wellicht van antwoord dienen?

Economische Berichten.

Nadere inlichtingen verstrekt het Bureau der Vereniging van de Nederlandsche Chemische Industrie, Laan Copes van Cattenburch 16, Den Haag¹⁾.

Nederland.*

Invoer. Ingevolge een Beschikking van den Minister van Financiën is de prijs voor methylaethylketon, welke aan belanghebbenden in rekening moet worden gebracht bij levering als mengmiddel voor goederen, in te slaan met geheelen of gedeeltelijken vrijdom voor belasting, van 1 April 1940 af vastgesteld op f 0.70 per liter.

Metalen. Het Rijksbureau voor Metalen wordt verplaatst van den Haag naar Rotterdam. Deze verhuizing houdt verband met den wensch van Minister Steenberghe, de werkgelegenheid te Rotterdam, die door den oorlogstoestand sterk heeft geleden, zooveel mogelijk te bevorderen. Het Rijksbureau, dat van 28 Maart tot 2 April gesloten zal zijn, wordt gevestigd in het nieuwe beursgebouw, Meent 110.

Britsch Guiana.

Invoerlicentieering. Ingevolge een decreet van 10 Januari 1940 is de geheele invoer afhankelijk gesteld van een licentie. Betaling van goederen, waarvoor een licentie verleend is, geschiedt, tenzij uitdrukkelijk anders bepaald is, in de valuta van het land van afzending der goederen.

Finland.*

Algemeen uitvoerverbod. Bij verordening van den President is thans de uitvoer van alle goederen afhankelijk gesteld van een vergunning.

Fransch Marokko.*

Ertsen e.d. Voor het tijdvak van 1 Jan. 1940 tot 31 Dec. 1940 is het uitvoerrecht op producten van den mijnbouw, met uitzondering van graphiet, vastgesteld op 5% (de oude rechten varieerden van 0.50 tot 5%). Het uitvoerrecht op graphiet werd vastgesteld op 0.50% (oud recht eveneens 0.50%). Verlaging van deze rechten kan bij uitzondering bij ministerieel besluit worden verleend voor producten van mijnen, welke niet werden geëxploiteerd in 1939 en welke weder na 1 Jan. 1940 in bedrijf werden genomen.

Groot-Brittannië.

Nieuwe invoerlicentieeringen. Met ingang van 25 Maart 1940 worden weer een aantal producten geplaatst op de lijst van goederen, die slechts met een licentie kunnen worden ingevoerd. Het betreft o.a. bier; diverse voedingsmiddelen, van granen vervaardigd; glas en glaswerken; diverse metaalproducten; accumulatoren.

Italië.*

Invoerlicenties. Aan de Italiaansche douane is de bevoegdheid verleend om, tot nader order, rechtstreeks den geldigheidsduur te verlengen van licenties voor invoer van goederen, herkomstig uit buiten-Europeesche landen, indien voldoende kan worden aangetoond, dat het gebruik der licentie binnen den vastgestelden termijn niet kon plaats hebben wegens vertraging in de aankomst der goederen tengevolge van door oorlogvoerende mogendheden uitgeoefende maritieme controle.

Nigeria.*

Algemeene invoervergunning. In de „Nigeria Gazette” van 18 Jan. 1940 is een algemeene invoervergunning afgekondigd voor benzine, gasolie, stookolie, lichtolie, smeerolie en vet.

Certificaten van oorsprong. Sedert 18 Jan. 1940 dient bij invoer uit neutrale Europeesche landen een oorsprongscertificaat te worden overgelegd, dat in vorm vrijwel gelijk is aan dat voor Cyprus.

Sierra-Leone.

Certificaten van oorsprong. Sedert 5 Jan. 1940 eischt ook deze Britsche kolonie bij invoer uit neutrale Europeesche landen overlegging van een certificaat van oorsprong.

Surtaxes. Met ingang van 15 Dec. 1939 is voor een groot aantal posten een surtax op de invoerrechten ingesteld van 15%, voor enkele andere posten van 25%.

Zweden.*

Invoerbeperving. Op 25 Maart j.l. is de Zweedsche regering er toe overgegaan den invoer van luxegoederen en van goederen, welke voor Zweden niet onontbeerlijk zijn, van een vergunning afhankelijk te stellen. Op deze lijst komen o.a. voor: specerijen (w.o. ongemalen peper); chocolade; diverse conserven; kaarsen.

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