

CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING

Redactie-Commissie: Prof. Dr. Jan Smit, voorzitter, Dr. T. van der Linden, secretaris, Dr. Ir. P. M. Heertjes, Ir. J. G. Hoogland, Dr. J. Kalf en Dr. C. P. A. Kappelmeier.

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

Redactiebureau: 's-Gravenhage, Lange Voorhout 5, tel. 110744.

N.V. D. B. CENTEN's Uitgevers-Maatschappij, Amsterdam-C., Sarphatikade 12, telefoon administratie 48695, directie 35371, postrekening 39514.

INHOUD: Mededeelingen van het Secretariaat. — 97ste Algemeene Vergadering der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Agenda van Vergaderingen. — Oproep tot aanmelding voor het Analysetexamen eerste gedeelte, het vereenvoudigd Analysetexamen eerste gedeelte en het Materiaallaborantsexamen eerste gedeelte in 1947. — Pieter Langerhuizen Lambertuszoon-Fonds. — Aangeboden betrekkingen. — Gevraagde betrekkingen. — Chemisch Jaarboekje, deel I A, Aanvullingen en verbeteringen van de ledenlijst 1946. — Dr. L. C. E. Kniphorst, Gecombineerde bepaling van het gehalte aan ijzer en mangaan in voedingsmiddelen met behulp van sulfosalicylzuur en formaldoxime (vervolg). — Dr. J. Rinse, De toekomstige ontwikkeling van de verfbereiding. — Chemische Kringen. — Personalía. — Ontvangen boeken. — Verslag van de Vergadering der Internationale commissie voor vetten en oliën. — Economische berichten.

MEDEDEELINGEN VAN HET SECRETARIAAT DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING

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

Op 23 October 1946 is in den leeftijd van 40 jaar te Rotterdam overleden Drs. J. de Haan, leeraar schei- en natuurkunde aan de M.T.S. te Rotterdam, lid der Nederlandsche Chemische Vereeniging.

* * *

Op 15 November 1946 is te Arnhem op 66-jarigen leeftijd overleden Dr. C. Euwen, leeraar H.B.S. 5 j.c., lid der Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Candidaat-leden per 1 Januari 1947.

- 14: Akkerman (R.), tech. stud., Delft, Laan van Overvest 47; voorgesteld door Dr. C. P. van Dijk en Ir. P. H. de Bruyn te Rotterdam.
- 15: Bokhorst (Dr. S. C.), Amsterdam, Vossiusstraat 45, directeur 1e H.B.S. 5 j.c.; voorgesteld door Prof. Dr. H. J. C. Tendeloo te Wageningen en Dr. T. van der Linden te Amsterdam.
- 16: Bosman (Dr. J.), Hilversum, Borneolaan 4, zelfstandig werkzaam te Hilversum; voorgesteld door Dr. Ir. P. Maltha en Dr. Ir. P. Cohen Henriquez, beiden te Deventer.
- 17: Flegenheimer (H.), chem. stud., Necochea (F. C. S.) U.T. 615, Argentinië, Boulevard Pellegrini 501; voorgesteld door de dames Dra. A. C. B. Dekking te Leiden en Dr. E. M. Petri te 's-Gravenhage.
- 18: Gool (W. van), chem. stud., Amsterdam-W., v. Speyckstraat 50 III; voorgesteld door Dr. H. J. den Hertog en Drs. R. J. C. Kleipool, beiden te Amsterdam.
- 19: Gribnau (Ir. W. G.), i.i., chem. Drs., Roermond, Venloosche weg 52a; voorgesteld door Ir. K. J. B. De Kleermaeker te Maastricht en Dr. Fr. B. Gribnau te Deventer.
- 20: Langereis (Ir. A. W.), Enschede, Laareschsingel 2A, scheikundige bij de N.V. Gerh. Jannink & Zonen N.V. te Enschede; voorgesteld door Ir. W. B. Oort en Dr. J. A. van der Hoeve, beiden te Enschede.

- 21: Radstake—Daansen (Mevrouw M. J.), chem. stud., Oegstgeest, Willem de Zwijgerlaan 35; voorgesteld door Mej. A. C. B. Dekking te Leiden en Dr. C. J. F. Böttcher te Rotterdam.
- 22: Blaauboer (D. J.), chem. stud., Amsterdam-O., Crommelinstraat 25 III;
- 23: Blom (L.), chem. cand., Amsterdam-Z., Valeriusstraat 212 II;
- 24: Bokhout (B.), chem. stud., Amsterdam-W., Bonairestraat 41;
- 25: Breederveld (H.), chem. stud., Bloemendaal, Bosch en Duinlaan 7;
- 26: Dijkstra (J.), chem. stud., Amsterdam-Z., Vossiusstraat 54;
- 27: Engelsman (J. J.), chem. stud., Amsterdam-Z., Corn. Schuytstraat 15b;
- 28: Hoek (F. J.), chem. stud., Amsterdam-C., Keizersgracht 162;
- 29: Hoytink (G. J.), chem. stud., Alkmaar, Maclaine Pontstraat 4;
- 30: Jansen (J. C.), chem. stud., Amsterdam-C., Keizersgracht 688;
- 31: Kes (K.), chem. cand., Marken, Kerkbuurt 142;
- 32: Limburg (P. C.), chem. cand., Amsterdam-Z., Herculesstraat 60hs;
- 33: Schaafsma (Y.), chem. stud., Amsterdam-O., Balistraat 26 I;
- 34: Stuis (J. J. van der), chem. cand., Amsterdam-Z., v. Baerlestraat 93bov.;
- 35: Verlinde (C.), chem. stud., Ouderkerk a.d. Amstel, Amstelzide 89;
- 36: Verlinde (L. C.), chem. stud., Ouderkerk a.d. Amstel, Amstelzide 89;
- 37: Visser (B. J.), chem. stud., Amsterdam-C., A.T.V.A., Kamer 73, Marnixstraat 290; allen voorgesteld door Prof. Dr. Ir. J. Coops te Amsterdam en Dr. E. van Dalen te Badhoevedorp.

* * *

De Secretaris is voorloopig slechts na gemaakte afspraak te spreken. Het Bureau is in den regel geopend van 9.30—12.30 u. en van 14.00—16.30 u., des Zaterdags van 9.30—12.00 u.

Dr. T. VAN DER LINDEN.

97ste Algemeene Vergadering der Nederlandsche Chemische Vereeniging.

De 97ste Algemeene Vergadering, de wintervergadering 1946, zal worden gehouden op Vrijdag 20 December a.s. te Amsterdam. Zooals gebruikelijk is de voormiddag bestemd voor de Huishoudelijke Algemeene Vergadering, gevolgd door een wetenschappelijke voordracht, de namiddag voor sectievergaderingen.

Het volledige programma zal opgenomen worden in het Chemisch Weekblad van 7 December a.s.

Agenda van Vergaderingen.

- 27 November Nijmeegsche Chemische Kring (Nijmegen): Ir. C. J. Snijders, Astrologie, pharmacie en chemie. Zie pg. 338.

- 3 December Haagsche Chem. Kring ('s-Gravenhage): Ir. J. R. H. van Nouhuys, Eenige aspecten van textiel- en papierresearch in de Vereengde Staten. Zie Chem. Weekblad, pg. 338.
- 11 December Haarlemsche Chem. Kring (Overveen): Dr. J. Rinse, Indrukken van een reis naar Noord-Amerika. Zie Chem. Weekblad, pg. 338.
- 20 December Ned. Chem. Vereeniging. Algemeene Vergadering te Amsterdam.

Oproep tot aanmelding voor het Analystexamen eerste gedeelte, het vereenvoudigde Analystexamen eerste gedeelte en het materiaallaborantsexamen eerste gedeelte in 1947.

Aanmeldingen voor de in hoofde genoemde examens worden zoo spoedig mogelijk en tot uiterlijk 6 Januari a.s. ingewacht bij het Secretariaat van de Centrale Commissie voor het Analystexamen, p.a. Ned. Chem. Vereeniging, Lange Voorhout 5, 's-Gravenhage.

De aangiften voor de examens moeten geschieden op formulieren, welke op aanvraag worden toegezonden.

Op deze formulieren moeten onder het hoofd „Opleiding voor het Analystexamen”, de namen vermeld worden van al degenen, die den candidaat voor het examen hebben les gegeven. De onderteekening behoeft alleen te geschieden door de opleiders gedurende het laatste jaar.

De aangiften moeten vergezeld gaan van:

- 1e. Geboortebewijs of uittreksel uit het bevolkingsregister (dit behoeft niet op gezegeld papier).
- 2e. Verkregen getuigschrift op grond waarvan de candidaat geheel of gedeeltelijk is vrijgesteld van het examen naar de algemeene ontwikkeling.

[Dit laatste stuk dient, behalve de omschrijving van het afgelegde examen (genoten onderwijs), ook den volledige naam, geboorteplaats en -datum te bevatten. Het moet zijn onderteekend door den Directeur of het Hoofd van de bezochte school of vanwege de desbetreffende examencommissie].

In verband met verloren of in het ongereede raken van stukken is het zeer gewenscht afschriften te zenden, die dan „voor copie conform” door den opleider moeten zijn geteekend.

Reeds vroeger afgewezen kandidaten, die in het bezit zijn van een namens de Centrale Commissie voor het Analystexamen afgegeven verklaring omtrent geheele of gedeeltelijke vrijstelling van het examen algemeene ontwikkeling, kunnen met inzending dezer verklaring naast het volledige ingevulde formulier volstaan. Zij behoeven geen geboortebewijs of getuigschrift in te zenden, wel zijn zij examengeld verschuldigd.

- 3e. Postwissel, storting of overschrijving van f 12.50 op postrekening 173900 van de Centrale Commissie voor het Analystexamen van de Ned. Chem. Vereeniging te 's-Gravenhage.

NIET op de postrekening van de Ned. Chem. Vereeniging. Duidelijk vermelden op welk examen de storting betrekking heeft. (Betaling van het examengeld op andere wijze wordt niet toegestaan).

Alleen opgaven waarbij het bewijs van storting of overschrijving is gevoegd, worden in behandeling genomen.

Voor het Vereenvoudigd Analystexamen eerste gedeelte dient bovendien overgelegd te worden een of meer verklaringen van werkgevers, waaruit blijkt, dat de candidaat meer dan 6 jaar geregeld als aspirant-analyst is werkzaam geweest.

Voor verdere op de examens betrekking hebbende gegevens wordt, wat de beide analystexamens eerste gedeelte betreft, verwezen naar het Programma (I) voor het door de Nederlandsche Chemische Vereeniging ingestelde examen ter verkrijging van het diploma van Analyst; wat het materiaallaborantsexamen eerste gedeelte betreft, naar het Programma (II) voor het door de Nederlandsche Chemische Vereeniging en den Bond voor Materiaal-kennis ingestelde examen ter verkrijging van het diploma van Materiaallaborant. Deze worden toegezonden na storting van f 0.35 per exemplaar op postgirorekening 173900 van de Centrale Commissie bovengemeld. Op het girostrookje geve men aan, welk der beide programma's men wenscht te ontvangen.

Het schriftelijke examen in de vakken schei- en natuurkunde zal waarschijnlijk plaats hebben in de tweede helft van Februari,

terwijl het mondelinge deel en de praktische manipulaties zullen worden afgenomen omstreeks Paschen.

Examen algemeene ontwikkeling.

De eischen voor dit examen en de redenen tot vrijstelling ervan zijn vermeld in bovengenoemde programma's.

Het examen algemeene ontwikkeling wordt slechts afgenomen aan diegenen, die zich tevens voor het analystexamen eerste gedeelte of het materiaallaborantsexamen eerste gedeelte aanmelden; het zal waarschijnlijk worden afgenomen in Maart.

De aanmeldingen voor het examen algemeene ontwikkeling kunnen geschieden aan het bovengenoemde adres tot uiterlijk 6 Januari a.s.

Formulieren hiervoor worden op aanvraag toegezonden. Deze aangiften moeten vergezeld gaan van getuigschriften of gewaarmerkte afschriften daarvan, die recht geven op gedeeltelijke vrijstelling van het examen.

De voldoening van het examengeld (f 10.— voor het volledige examen alg. ontwikkeling, f 5.— voor een tot drie vakken), dient tegelijk met die voor het Analystexamen eerste gedeelte of het Materiaallaborantsexamen eerste gedeelte te geschieden.

De kandidaten hebben het recht het afleggen van het Analystexamen eerste gedeelte (ook het vereenvoudigde) of het Materiaallaborantsexamen eerste gedeelte, voor onbepaalden tijd uit te stellen, mits hiervan bij de aanmelding terstond kennis wordt gegeven. Indien van dit recht gebruik gemaakt wordt, is bij afwijzen voor het examen algemeene ontwikkeling bij herhaling slechts voor dit examen opnieuw examengeld verschuldigd.

De mogelijkheid bestaat, dat bij uitzondering en slechts in bijzondere gevallen, geheel of gedeeltelijk vrijstelling kan worden verleend van het betalen van examengeld. Slechts indien daartoe door den opleider van den candidaat een met redenen omkleed verzoek aan de Centrale Commissie wordt gedaan, kan een verzoek in behandeling worden genomen.

Het Bureau der Centrale Commissie behoudt zich het recht voor om aanmeldingen, die te laat binnenkomen of niet aan de eischen voldoen, ter zijde te leggen, zoodat de desbetreffende kandidaten niet worden opgeroepen.

Aan de opleiders wordt in overweging gegeven om de stukken van de door hen opgeleide kandidaten te controleren, alvorens ze aan het Secretariaat van de Commissie *) worden opgezonden.

Ten slotte wordt er de aandacht op gevestigd, dat bij zich terugtrekken voor een der examens, wanneer de oproep tot deelneming aan het examen door het Secretariaat der Commissie is verzonden, terugzending der gestorte examengelden, behalve in geval van ernstige ziekte of duidelijke overmacht, niet in overweging kan worden genomen.

De Centrale Commissie voor het Analystexamen.

Pieter Langerhuizen Lambertuszoon-Fonds.

Het Dagelijksch Bestuur van de Hollandsche Maatschappij der Wetenschappen heeft besloten de bate van vermoedelijk f 4500, die in 1947 door de Maatschappij uit het Pieter Langerhuizen Lambertuszoon-Fonds zal worden verleend, te besteden tot bevordering van de studie der Chemie.

Tot het ontvangen der bate komen in aanmerking personen, al dan niet leden van de Hollandsche Maatschappij der Wetenschappen, zoowel als instellingen, al dan niet rechtspersoonlijkheid bezittend.

Aanvragen tot het verkrijgen der bate moeten voor 1 Januari 1947 aan den Secretaris der Maatschappij, Dr. J. A. Bierens de Haan, Spaarne 17 te Haarlem, worden gezonden met inachtneming van het volgende:

De aanvraag geschiedt schriftelijk en moet behelzen:

- a. de naam, voornamen, woonplaats en werkkring van den aanvrager, en wanneer het een instelling betreft, eene duidelijke aanduiding dier instelling;
- b. het doel waartoe de bate zal worden besteed;
- c. een zoo nauwkeurig mogelijke begroting of berekening der kosten;

*) Verzoeken dringend bij de adresseering der stukken vermelding van persoonsnamen achterwege te laten.

Onvoldoend gefrankeerde stukken worden geweigerd.

- d. al datgene, wat de reden van de aanvraag, zoowel als de omstandigheden waaronder de aanvraag geschiedt, nader kan in het licht stellen of aannemelijk maken;
- e. eene verklaring door den aanvrager dat bij toekenning der bate de resultaten van het onderzoek, waartoe de bate strekt, aan de Maatschappij ter opneming in hare werken zullen worden aangeboden en in geen geval binnen zes maanden na de aanbieding zonder toestemming der Maatschappij zullen worden in het licht gegeven; een en ander tenzij de bate verstrekt ware in samenwerking met eenig ander lichaam of genootschap en omtrent die uitgave met zulk lichaam of genootschap eenige andere regeling getroffen is. Bij publicatie van de resultaten van het onderzoek, waartoe de bate verstrekt werd, is de begunstigde gehouden de ondersteuning van het Langerhuizen-Fonds te vermelden.
- Aanvragen van het geheele bedrag hebben de voorkeur boven kleinere aanvragen.

Aangeboden betrekkingen.

Verkade's Fabrieken N.V., Zaandam, vraagt voor het verichten van analytische en researchwerkzaamheden een bekwaam chemicus met academische vorming. Zie verder de advertentie in no. 45/46.

Van Gelder Zonen N.V. Koninklijke Papierfabrieken, gevestigd te Amsterdam, vragen een chemicus Dr(s) of Ir. Zie de advertentie in no. 45/46.

Op de afdeling Kindergeneeskunde van het Academisch Ziekenhuis te Leiden wordt gevraagd een conservator (chemicus) voor het wetenschappelijke werk op het laboratorium. Zie de advertentie in no. 45/46.

N.V. Bataafsche Petroleum Maatschappij vraagt voor documentatie-werkzaamheden op haar Hoofdkantoor te 's-Gravenhage een scheidkundig Ingenieur of chemicus met universitaire opleiding (mnl. of vrl.). Zie de advertentie in no. 45/46.

De werkgemeenschap voor Endocrinologie te Utrecht zoekt inventief organochemicus. Zie de advertentie in no. 45/46.

Gevraagd in Den Haag een Dr. in de chemie voor het geven van eenvoudige warenkennis op Chem. Cosm. gebied (in clubverband). Zie de advertentie in no. 45/46.

Gevraagd door Chemische Fabriek in het Oosten des lands eenige chemici Dr., Drs. of Ir. voor Fabriek en Research-laboratorium. Zie de advertentie in no. 45/46.

De Algemeene Kunstzijde Unie N.V. te Arnhem vraagt chemici (academisch gevormd). Zie de advertentie in no. 45/46.

Gevraagde betrekkingen.

- 655: Dr. in de chemie, 40 jaar, fysisch-chemicus, met veelzijdige researchervaring, zeer goede talenkennis, zoekt werkring met octrooi- of bibliotheekwerk.
- 774: Chemisch Drs., 27 jaar, organicus-pharmacoloog, met 3 jaar practijk op medisch laboratorium, zoekt wetenschappelijke of industrieel werkring, bij voorkeur op biochemisch of organisch-synthetisch gebied.
- 783: Chemicus, Dr. Ir., 31 jaar, 3 j. researchwerk (speciaal kat. hydreeing), 2 jaar cellulosefabriek (Zwitserland), 1 jaar commercieele ervaring U.S.A., zoekt nieuwen werkring, ook in het buitenland. Eventueel financieele deelneming.
- 789: Scheikundig ingenieur (Zwitserisch diploma), Hollander, 33 jaar, hollandsche, fransche, engelsche en duitsche taal machtig, zoekt bij fabriek of groote instelling in Holland of buitenland hem passende betrekking.
- 792: Chem. drs., 30 jaar, 3 jaar ervaring in levensmiddelenindustrie en in fysisch chemisch researchwerk, met technische belangstelling, wenscht van betrekking te veranderen.
- 794: Drs. pharm., bijvakken phytopathologie en analytische scheikunde, 3 jaar researchervaring op fungicidengebied, zoekt wetenschappelijk werk op dit terrein.

Chemisch Jaarboekje deel IA.

Aanvullingen en verbeteringen van Personalia 1946.

- Blz. 25: Aldershoff (Drs. W. G.), Leiden, Lorentzkade 26.
- " 26: Amstel (M. van), chem. en pharm. cand., den Haag, Naarderstraat 6.
- " " Andriessen (J.), chem. cand., Leeuwarden, Boerhaavestraat 16.
- " " : Avenarius (Drs. J. C.), Haarlem,, Zijlweg 103.
- " " : Baan (Drs. H. S. van der), Groningen, Nassaulaan 18 a.
- " 27: Barendregt (Drs. F. J.), Utrecht, Oude Gracht 417, ass. org. chemie R.U.
- " 28: Bels (Drs. P. J.), Houthem (L.), Provincialeweg 276.
- " 32: Bogers (Drs. L. J. J.), Ginneken, Valkenierslaan 246.
- " 33: Bosschieter (Dr. G.), Bay City, Michigan (U.S.A.), 2222 Carroll Park.
- " 34: Bout (Ir. M. F. v. d.), Utrecht Lessinglaan 63 a.
- " 39: Cranendonk (Ir. A. C.), Arnhem, Apeldoornscheweg 43, scheik. b. d. A.K.U.
- " 44: Dijkstra (Drs. E.), Coevorden, van Heutszingsel 25, leeraar Coevorder lyceum.
- " 47: Gellings (P. J.), chem. stud., Leiden, Rapenburg 85.
- " 48: Ghijssen (Dr. Ir. W. L.), Dordrecht,, A. v. Bleyenburghstraat 12.
- " 38: Cohen—de Meester (Mevr. Dr. W. A. T.),
wordt:
- " 48: Ginneken—de Meester (Mevr. Dr. W. A. T. van), Bergen op Zoom, Hoogstraat 27.
- " 49: Gracht (Ir. A. F. J. de Rijck van der), 's-Gravenhage, Riouwstraat 166.
- " 54: Hermans (Prof. Dr. J. J.), Groningen, Bloemingsel 10.
- " 58: Hulleman (H.), chem. stud., Oegstgeest, Rijnszichtweg 27.
- " 59: Jansen (Ir. H. C.), Australië, corresp. adres: Schiedam, Westvest 39.
- " 62: Kanner (Dr. Ir. M.), Scheveningen, Badhuisweg 10.
- " 63: Klinkenberg (Dr. L. J.), 's-Gravenhage, van Heutzstraat 46.
- " 64: Klopensburg (Dr. C. C.), Zeist, Utrechtscheweg 103 A.
- " 65: Koningsberger (Dr. C.), Leiden, Vreewijkstraat 8.
- " 67: Kruyssse—Agema (Mevrouw G. H.), P. C. Hoofdstraat 9, pharm. cand.
- " " : Kunst (Drs. E. D.), Gouda, Krugerlaan 37, scheik. Keram. inst. T.N.O.
- " " : Kuyper (Ir. J. R.), Soest, Julianalaan 80.
- " 69: Lanzing (Mej. Dr. J. C.), Batavia-C., p.a. Dr. Kostermans, Bodjonegoroweg 3.
- " 73: Marches (J.), Rijswijk (Z.-H.), Haagweg 184.
- " " : Mathot (Dr. Ir. H. J.), Batavia-C., Panaroeakanweg 35.
- " 75: Meijer (Dr. Th. M.), Noordwijk aan Zee, Atjehweg 12.
- " 77: Muller (Dr. F. M.), Haren (Gr.), Dilgtweg 30.
- " 79: Nijholt (Ir. J. A.), Alphen a.d. Rijn, Stationsstraat 28.
- " 82: Platzek (Dr. P.), Delft, Oostsingel 80.
- " " : Pluim (Drs. L. J.), Groningen, H. A. Kooykenplein 7a.
- " 83: Postma (H.), chem. cand., Groningen, van Houtenlaan 26b.
- " 89: Schnellen (Drs. Ch. G. T. P.), Breda, Prins Frederiklaan 6, chef v. h. lab. v. d. Drie Hoefijzers.
- " " : Schermerhorn (Ir. E. J. G.), Bandoeng, Ananaslaan 6, dir. v. h. proefst. v. d. Javasuikerind. te Pasoeroean, leider v. h. tech. onderz. te Bandoeng.
- " 92: Smelt (Ir. C. M.), 's-Gravenhage, Frankenslag 92.
- " " : Smit (Dr. A. J. Haagen), Pasadena (4), Cal., U.S.A., Cal. Inst. of techn., prof. of organic chemistry.
- " 93: Spoelstra (Dr. D. B.), Amersfoort, Kon. Sophialaan 14.
- " 100: Verhaar (Drs. G.), 's-Gravenhage, Daendelstraat 35.
- " " : Vermande (Dr. Ir. C.), Delft, Oude Langendijk 3a, scheik. b. d. N.V. Lijm- en gelatinefabriek „Delft”.
- " 103: Vos (F. A.), chem. cand., Utrecht, Fred. Hendrikstraat 63.
- " 106: Westrik (Dr. R.), Geleen, Kerensheide, Graetheidelaan 2b, scheik. b. d. Staatsmijnen in Limburg.

Wie kent het adres van:

Ir.(?) W. H. Boer, vroeger Den Haag, Tuinfluitelaan 37;
Dr. F. H. J. Picard, vroeger scheik. b. d. B.P.M., lab. Amsterdam?
Drs. C. W. Horsting, vroeger Passaic, N.J. (U.S.A.).

Met mededeeling zal men den secretaris zeer verplichten.

614.3 : 545.81 : 546.7
**GECOMBINEERDE BEPALING VAN HET
 GEHALTE AAN IJZER EN MANGAAN IN
 VOEDINGSMIDDELEN MET BEHULP VAN
 SULFOSALICYLZUUR EN
 FORMALDOXIME *)**

door

L. C. E. KNIPHORST.

(Vervolg en slot van blz. 316).

**II. Colorimetrische bepaling van ijzer en mangaan
 naast elkaar.**

Mn ionen geven bij behandeling met sulfosalicylzuur en ammonia een eenigszins bruinachtig gele kleur, waarvan de intensiteit toeneemt met de NH_3 -concentratie en met den tijd van staan.

Indien de colorimetrie binnen het uur plaats heeft, bleken zelfs 10-voudige hoeveelheden Mn naast Fe aanwezig te kunnen zijn zonder te storen. Na een nacht staan echter kan zelfs een verhouding $\text{Mn} : \text{Fe} = 1 : 1$ tot sterk verhoogde uitkomsten aanleiding geven. Bij het onderzoek van voedingsmiddelen zal dus het mangaangehalte bij de ijzerbepaling niet altijd te verwaarloozen zijn. De in dit geval te volgen, hieronder beschreven methode, berust op een combinatie van de sulfosalicylzuurmethode voor ijzer, nadat dit met behulp van zinkhydroxyde uit de oplossing is afgescheiden, met de formaldoxime-methode voor bepaling van het in oplossing gebleven mangaan.

Colorimetrische mangaanbepaling met formaldoxime.

Inleiding:

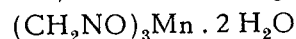
Door Bertrand¹⁴⁾ werd het mangaangehalte in organisch materiaal bepaald na een voorzichtige droge verassing bij lage temperatuur. De kooldeeltjes moeten zoo volledig mogelijk verbrand worden. Eventueel gevormd MnO_2 wordt met een weinig geconcentreerd HCl in MnCl_2 omgezet en de chloriden vervolgens door afrooken met H_2SO_4 in sulfaten veranderd. De laatste spoortjes koolstof worden hierbij verwijderd. Het mangaan werd vervolgens colorimetrisch bepaald na oxydatie tot MnO_4' en wel hetzij volgens Crum¹⁵⁾ met PbO_2 of volgens Marshall¹⁶⁾ met persulfaat en AgNO_3 . Aan de laatste methode werd door hem de voorkeur gegeven.

Een snellere methode werd in 1941 door Cook¹⁷⁾ beschreven. Hierbij werd een natte verassing met behulp van salpeterzuur en perchloorzuur toegepast, waarna het mangaan overeenkomstig de methode van Willard en Greathouse¹⁸⁾ door toevoeging van NaJO_4 in MnO_4' omgezet en colorimetrisch bepaald werd (zie Z.U.L. 85, 87 (1943)).

De reactie van mangaan met formaldoxime werd het eerst in 1919 door Brenner¹⁹⁾ bestudeerd.

Door Deniges²⁰⁾ werd gevonden, dat de typische bruin-roode kleur die mangaan met formaldoxime geeft zeer bestendig is en zelfs een verhitting van 15 minuten in een kokend waterbad verdraagt, in tegenstelling met de meer violet-roode kleur die optreedt bij reactie met ferri-verbindingen, welke kleur reeds na 2 minuten verhitten in een kokend waterbad verdwijnt onder vorming van een neerslag van $\text{Fe}(\text{OH})_3$. De reactie werd door hem voor wateronderzoek aanbevolen. Deze colorimetrische methode ter bepaling van mangaan werd vervolgens door Kahane²¹⁾ meer uitvoerig onderzocht. Hij vestigde er de aandacht op, dat de methode het groote voordeel heeft, dat de reactie zowel met Mn^{++} als met alle andere oxydatietrappen, bijv. MnO_4'' of MnO_4' , tot hetzelfde resultaat voert.

De ontstane verbinding heeft volgens Hofmann en Ehrhardt²²⁾ de samenstelling



en is dus afgeleid van 3-waardig mangaan.

Manganozouten worden door luchtzuurstof tot den mangani-vorm geoxydeerd. De roode kleur ontstaat dan ook het eerst in de bovenste lagen van het reactiemengsel. Bij reactie met hoogerwaardige vormen van mangaan moet aangenomen worden, dat deze eveneens tot den 3-waardigen vorm gereduceerd worden onder oxydatie van een deel van het reagens. De reactie bleek, wat gevoeligheid betreft, de meting in den vorm van MnO_4' nog te overtreffen. Met concentratieverhoudingen binnen de grenzen 0.5—2.0 vond hij dat de kleur de wet van Lambert-Beer bevredigend volgt.

Reagens: Het door Kahane gebruikte reagens wordt bereid door oplossen van 2 g hydroxylaminehydrochloride en 1 cm^3 formol (40 %) in 50 cm^3 water.

Uitvoering van de reactie.

Aan het te onderzoeken volume vloeistof (meestal eenige cm^3) werd een druppel geconcentreerde NaOH -oplossing en daarna 1 of 2 druppels reagens toegevoegd. De kleur verschijnt na eenige seconden en bereikt na eenige minuten een maximum.

Ijzer moet verwijderd worden. Hiertoe werd de geneutraliseerde vloeistof behandeld met 5 of 10 cm^3 van een zinkhydroxyde suspensie²³⁾ waarbij ferrihydroxyde neerslaat en mangaan in oplossing blijft. Na eenige minuten omschudden werd gefiltreerd en in het filtraat op bovengenoemde wijze het mangaan bepaald. In hoeverre deze scheidingmethode ook toe te passen is op oplossingen die tevens calcium en magnesium naast fosfaat bevatten, werd door dezen onderzoeker niet nagegaan.

Onderzoek van de colorimetrische methode met formaldoxime.

De gebruikte mangaanstandaardoplossing werd bereid door oplossen van 219 mg $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ tot 500 cm^3 . Het gehalte van het gebruikte preparaat van Kahlbäum werd gecontroleerd door neerslaan als carbonaat en gloeien tot Mn_3O_4 .

¹⁴⁾ Bull. soc. chim. de France 4e Serie IX, 362 (1911).

¹⁵⁾ Ann. der Chem. u. Pharm. 35, 219 (1845).

¹⁶⁾ Chem. News 83, 76 (1901).

¹⁷⁾ Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 13, 48 (1941).

¹⁸⁾ J. Am. Chem. Soc. 39^{II} 2366 (1917).

¹⁹⁾ C. Brenner, Beiträge zur Trennung des Mangans von Nickel und Kobalt Thèse, Zurich 1919.

²⁰⁾ Compt. rend. 1941, 895 (1932).

²¹⁾ Ann. chim. anal. 40e Jaarg. 3e serie 17, 175 (1935).

²²⁾ Ber. 46, 1457 (1913).

²³⁾ 50 g zinksulfaat in 1 liter water worden met een geringe overmaat ammonia behandeld. Het neerslag wordt na uitwassen (door decanteeren) opgenomen in 500 cm^3 water.

Gevonden werd 22.82 en 23.11 % Mn (theoretisch 22.80 %). Bepaald als pyrofosfaat werd gevonden 23.07 %.

Uit eenige voorloopige proeven, uitgevoerd volgens het voorschrift van Kahane in stopcylinders van 50 cm³ waarin na de kleurontwikkeling tot 50 cm³ werd aangevuld, bleek het volgende:

- 1e. De meest geschikte concentratie voor kleurvorming ligt tusschen 0.05 en 0.20 mg Mn. Ook met hoeveelheden Mn tot ongeveer 0.02 mg per 50 cm³ kunnen echter nog goede metingen worden verricht.
- 2e. De snelheid der kleurontwikkeling hangt in hooge mate af van de OH⁻ concentratie. De verdunning waarbij de kleurreactie wordt uitgevoerd heeft weinig invloed op de reactiesnelheid.
- 3e. Met 10 % NH₃ werden regelmatigere resultaten verkregen dan met NaOH. Na toevoeging van 1 druppel 10 % NH₃ per 10 cm³ vloeistof en een voldoende hoeveelheid reagens bleek de kleurontwikkeling na 5—7 minuten een maximum bereikt te hebben.
Na toevoeging van een grootere hoeveelheid namelijk 5 druppels 10 % NH₃ per 10 cm³ werd praktisch hetzelfde resultaat verkregen, hetwelk in dit geval een weinig sneller bereikt werd. Wanneer de oplossingen in het donker worden weggezet, zijn de kleuren na 1 nacht staan praktisch onveranderd.
- 4e. Bij reactie van 0.2 en 0.5 cm³ reagens met 0.1 mg Mn werden volkomen dezelfde resultaten verkregen. Met 1.0 cm³ reagens is de verkregen kleur minder sterk en meer geel van tint. Een groote overmaat reagens dient dus vermeden te worden. Een hoeveelheid van 0.1 cm³ reagens bleek echter onvoldoende. Bij de volgende proeven werd gewerkt met 0.25 cm³ reagens.

Evenredigheid van kleur en concentratie (Wet van Beer).

Gemeten werden de kleuren, verkregen uitgaande van 0.020, 0.030, 0.040, 0.050, 0.075, 0.125, 0.150 en 0.175 mg Mn, tegenover een standaard verkregen uit 0.100 mg Mn. Uit zes aflezingen werd het gemiddelde berekend.

Gevonden werden de volgende series:

gem. na 10 min 0.022, 0.030, 0.041, 0.049, 0.075, 0.130, 0.150, 0.175
gem. na 10 min 0.020, 0.030, 0.039, 0.050, 0.074, 0.125, 0.147, 0.173
gem. na 1 nacht 0.019, 0.030, 0.040, 0.050, 0.075, 0.120, 0.154, 0.176²⁴⁾

Hoewel in een enkel geval de afwijkingen wat te groot zijn om uitsluitend aan afleesfouten te kunnen worden toegeschreven is in het algemeen de overeenstemming bevredigend te noemen.

Invloed van calcium, magnesium en fosfaat.

De hiertoe gebruikte calciumoplossing werd verkregen door oplossen van 89.3 mg zuiver calciumcarbonaat onder toevoeging van 1 cm³ 4 n HCl tot 50 cm³ (1 cm³ = 1 mg CaO). De magnesiumoplossing werd bereid door 0.306 g MgSO₄ · 7 H₂O pro analyse tot 50 cm³ op te lossen (1 cm³ = 1 mg MgO). Het P₂O₅ werd in den vorm van een KH₂PO₄ oplossing bevattende 3.83 g per 100 cm³ (20 mg P₂O₅ per cm³) toegevoegd.

Uit het in tabel I gegeven overzicht van deze proeven blijkt, dat naast 0.1 mg Mn 10 mg CaO, 10 mg MgO of 200 mg P₂O₅ kunnen voorkomen zonder te storen.

Bij aanwezigheid van magnesium ontstond na toevoeging van de ammonia een troebeling van Mg(OH)₂, die echter onder invloed van het reagens zeer gemakkelijk oploste.

²⁴⁾ idem, doch met 0.50 cm³ reagens:

gem. na 15 min 0.050, 0.075, 0.126, 0.149, 0.176.
gem. na 1 nacht 0.050, 0.074, 0.125, 0.147, 0.172.

Tabel I. (Invloed van calcium, magnesium en fosfaat) Hoeveelheid reagens: 0.25 cm³. De vloeistof werd na kleurontwikkeling aangevuld tot 50 cm³.

Samenstelling v/d onderzochte oplossing				Gevonden mg Mn gem. van 6 aflezingen	
Mn mg	CaO mg	MgO mg	P ₂ O ₅ mg	afgelezen na	
				10 min.	1 n
0.100	1			0.099	
"	2			0.099 0.100	0.100
"	10			0.099 0.100	
0.100		1		0.098	
"		2		0.097	
"		10		0.095 0.100	0.100
0.100			200	0.102 0.103	0.103 0.104
"			"	0.101	0.102 ¹⁾

¹⁾ Hier bleef de ammoniakaal gemaakte oplossing 1 u staan vóór toevoeging van het reagens. Een verlies door precipitatie van MnNH₄PO₄ treedt niet op.

De gelijktijdige aanwezigheid van calcium of magnesium en fosfaat doet echter bij de vereischte ammoniakale reactie van het milieu moeilijkheden verwachten door precipitatie van calcium- of magnesium-ammonium-fosfaat. Indien naast elkaar 10 mg CaO, 10 mg MgO en 200 mg P₂O₅ aanwezig zijn, is de door deze precipitatie veroorzaakte storing zelfs zoo groot dat in het geheel geen kleur meer optreedt. Bij nader onderzoek bleek, dat vooral het magnesium-ammoniumfosfaatneerslag verantwoordelijk is voor het mangaanverlies. *De storing treedt namelijk alleen dan op, wanneer het MgNH₄PO₄ precipiteert vóórdat de reactie met formaldoxime heeft plaats gehad.* In gevallen waarbij dit neerslag eerst meer dan enige minuten na toevoeging van het formaldoxime gevormd wordt, kan men de gekleurde vloeistof zelfs 2 nachten met het neerslag laten staan zonder dat kleurvermindering plaats heeft. Vermoedelijk is de precipitatie van mangaan als MnNH₄PO₄ de oorzaak van het mangaanverlies. Deze verbinding, die in water zeer weinig oplosbaar is, precipiteert waarschijnlijk gemakkelijk tezamen met de overeenkomstige magnesiumverbinding. *Door voorafgaande reactie van het mangaan met formaldoxime wordt dit echter verhinderd.* Bovendien bleek aanwezigheid van groote hoeveelheden ammoniumzout de oplosbaarheid van de storende fosfaten aanmerkelijk te verhoogen. Een nadeel hiervan is echter dat de kleurontwikkeling aanmerkelijk vertraagd wordt, een verschijnsel, dat in hoofdzaak moet worden toegeschreven aan de bufferende werking, waardoor groote hoeveelheden ammonia noodig zijn om de voor de reactie gunstige p_H van meer dan 10 te benaderen.

Invloed van ammoniumzout.

De bestudeering van den invloed van ammoniumzout was vooral ook van belang in verband met de mogelijkheid van

Tabel II. (Invloed van calcium en magnesium naast fosfaat). Bij aanwezigheid van 10 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Hoeveelheid reagens 0.4 cm³. Voor kleurmeting (na 1 nacht staan) werd aangevuld tot 100 cm³.

No.	Samenstelling van de onderzochte oplossing				neerslag na neutraliseeren	neerslag na toevoeging van ammonia en van reagens	gevonden mg Mn gem. van 6 aflezingen
	Mn mg	CaO mg	MgO mg	P ₂ O ₅ mg			
1	0.1	5	—	20	na 1 nacht geen neerslag	na 1 nacht geen neerslag	0.102
2	"	5	—	40	idem	idem	0.100
3	"	10	—	40	idem	eerst na 1 nacht gering neerslag	0.099
4	"	10	—	60	idem	na 1 n. tamelijk veel prec.	0.099
5	"	20	—	60	idem	direct veel neerslag	0.100
6	"	20	—	200	idem	idem	0.090
7	0.1	—	5	20	idem	na 1 n. na omschudden weinig neerslag	0.101
8	"	—	5	40	idem	na 1 n. weinig neerslag	0.099
9	"	—	10	40	idem	binnen 1/2 u. gering neerslag	0.099
10	"	—	10	60	idem	binnen 1/2 u. vrij veel prec.	0.097
11	"	—	5	200	idem	na 1 n. weinig neerslag	0.095
12	0.1	5	5	20	idem	na 1 n. weinig neerslag	0.100
13	"	5	5	40	idem	idem	0.099
14	"	10	10	40	idem	binnen 5 min. gering neerslag	0.095
15	"	10	10	60	idem	binnen 5 min. vrij veel neerslag	0.101

1) Indien men bij deze proeven de ammoniakaal gemaakte oplossing vóór toevoeging van het reagens eenige uren laat staan dan gaat een groot deel van het mangaan voor de kleurontwikkeling verloren. Het bevindt zich waarschijnlijk als MnNH_4PO_4 , in het neerslag. Bij de overeenkomstige proeven met calcium werd een minder opvallend verlies aan Mn waargenomen.

toepassing van de natte verassing met H_2SO_4 en HNO_3 . Indien men aanneemt dat van de hierbij toegevoegde 5 cm³ geconcentreerd zwavelzuur na afloop van de verassing nog ruim 4 cm³ over zijn, worden bij neutralisatie met ammonia niet minder dan 10 g ammoniumsulfat gevormd. De volgende proeven over de storing van calcium en magnesium naast fosforzuur werden daarom in tegenwoordigheid van deze hoeveelheid uit zwavelzuur gevormd ammoniumsulfat uitgevoerd. De neutralisatie van de vloeistof met 25% ammonia en tenslotte met 10% ammonia geschiedde met behulp van een stukje congo- en lakmoespapier in de oplossing tot beide rood waren. Na 1 nacht werd gecontroleerd of zich een neerslag gevormd had.

Om de reactie met formaldoxime met voldoende snelheid te laten plaats hebben is het noodzakelijk hierna nog ten minste een aequivalente hoeveelheid NH_3 toe te voegen, waardoor de pH tot ongeveer 9.5 wordt opgevoerd²⁵⁾. Er werd dus steeds evenveel ammonia, als voor neutralisatie van het zuur noodig was, extra toegevoegd, omgeschud en direct daarop met het formaldoxime reagens vermengd. Ook onder deze omstandigheden heeft echter de kleurontwikkeling met het formaldoxime-reagens veel langzamer plaats dan bij afwezigheid van ammoniumzout. De kleurmeting werd eerst na 1 nacht staan uitgevoerd en ook dan wordt het zonder $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ verkregen kleurmaximum niet geheel bereikt. De te gebruiken standaardoplossing moet dus eveneens met ammoniumsulfat bereid worden en na 1 nacht staan gebruikt worden. Na de toevoeging van ammonia en reagens werd het eventueel optreden van een fosfaatneerslag aangetekend. De oplossingen, waarvan het volume na neutralisatie ± 50 cm³ bedroeg, werden vervolgens tot 100 cm³ aangevuld. De hoeveelheid reagens werd in verband met het van 50 tot 100 cm³ opgevoerde eindvolume tot 0.4 cm³ verhoogd.

De verkregen resultaten werden verzameld in tabel II.

De groote invloed van ammoniumsulfat op de oplosbaarheid van de storende fosfaten is opvallend. Voor het oplosbaarheidsproduct bij 25° C van

MgNH_4PO_4 ($\text{Mg}^{++} \times \text{NH}_4^+ \times \text{PO}_4^{---}$) wordt 5×10^{-12} opgegeven. Hieruit volgt, dat in 100 cm³ van de waterige oplossing slechts ongeveer 0.4 mg Mg (± 0.67 mg MgO) kan voorkomen, welk bedrag in tegenwoordigheid van overmaat PO_4^{---} en NH_4^+ natuurlijk nog veel geringer is. Voor de oplosbaarheid van het mangaanammoniumfosfaat werd door Brenner opgegeven 0.42 mg $\text{MnNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ per liter, hetgeen ongeveer overeenkomt met 0.013 mg Mn per 100 cm³ (de oudere opgave van Fresenius was ongeveer $70 \times$ hooger). De mangaanconcentratie in de onderzochte geneutraliseerde oplossingen (vol. ± 50 cm³) was dus ruim $10 \times$ hooger dan in de verzadigde waterige oplossing van MnNH_4PO_4 . Om den invloed van ammoniumzout op de oplosbaarheid van MnNH_4PO_4 na te gaan werden eenige bepalingen van de oplosbaarheid verricht, waarvan de resultaten in het volgende tabeltje zijn samengevat.

Toegevoegd zout	Volume cm ³	mg Mn opgelost als MnNH_4PO_4
—	100	0.05
2.5 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	100	0.6
5 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	100	1.2
20 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	100	4—5
10 g NH_4Cl	100	0.4
10 g Na_2SO_4	100	0.3

Hieruit blijkt, dat in het bijzonder $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ de oplosbaarheid van MnNH_4PO_4 sterk verhoogt, zoodat afgezien van de mogelijkheid van meesleepen door MgNH_4PO_4 , de kleine hoeveelheden mangaan

²⁵⁾ Zie echter ook blz. 20—21.

waarom het hier gaat van ± 0.1 mg onder de omstandigheden van de proef gemakkelijk in oplossing kunnen blijven.

Wat de storing door $\text{Ca} + \text{Mg} + \text{P}_2\text{O}_5$ bij aanwezigheid van $10 \text{ g } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ betreft, kan in verband met de resultaten van tabel II worden aangenomen, dat deze eerst zal kunnen optreden wanneer CaO of $\text{MgO} > 10 \text{ mg}$ en $\text{P}_2\text{O}_5 > 60 \text{ mg}$.

Aangezien men in den regel ongeveer 2 g stof zal verasschen, komt dit overeen met 500 mg CaO of MgO per 100 g . en $3 \text{ g P}_2\text{O}_5$ per 100 g .

Slechts bij enkele voedingsmiddelen zal het dus noodig zijn de hoeveelheid te verasschen materiaal te verminderen.

Mechanisme van de reactie met formaldoxime.

Uit de goede uitkomsten van de proeven No. 14 en 15, waarbij reeds binnen 5 minuten een fosfaat-neerslag ontstond, volgt, dat de reactie van mangaan met formaldoxime, waardoor het mangaan beschermd wordt tegen precipitatie, veel sneller plaats heeft dan de eigenlijke kleurontwikkeling, waarvoor oxydatie tot 3 -waardig mangaan noodig is. Wat deze oxydatie betreft is het zeker, dat de snelheid sterk afhankelijk is van de OH' -ionenconcentratie en bij p_{H} van ± 10 nog slechts gering is. Of de snelheid van de voorafgaande verbinding met formaldoxime van p_{H} afhangt, kon niet worden nagegaan. In ieder geval kan deze reactie slechts bij neutrale of alcalische reactie plaats hebben, aangezien waargenomen werd dat het formaldoxime zeer gevoelig is voor spoortjes zuur en hierdoor snel ontleed wordt. Indien de te onderzoeken vloeistof neutraal of alcalisch reageert kan men echter met voordeel de volgorde van toevoeging wijzigen en dus eerst het reagens en vervolgens na omschudden de ammonia toevoegen.

Invloed van ijzer.

De reeds eerder genoemde door Kahane toegepaste methode ter verwijdering van ijzer met behulp van een zinkhydroxydesuspensie bleek ook bij aanwezigheid van fosfaat goede resultaten op te leveren. Het is echter noodzakelijk de vloeistof vóór toevoeging van het $\text{Zn}(\text{OH})_2$ zorgvuldig te neutraliseren, aangezien anders te veel $\text{Zn}(\text{OH})_2$ oplost. Dit geschiedde met behulp van een stukje congo- en lakmoespapier ($\pm 6 \times 12 \text{ mm}$) in de oplossing. Bij

afwezigheid van fosfaat werd bij nadering van het eindpunt met n . ammonia gewerkt, anders met 10% -ige ammonia. Na neutralisatie tot zwak zuur (congo-rood en lakmoesrood) ($p_{\text{H}} = \pm 5$) voegt men 5 cm^3 zinkhydroxydesuspensie toe en schudt eenige minuten om. Vervolgens filtreert men door een aschvrij filtertje in een stopcylinder of maatkolfje van 100 cm^3 en wast het neerslag $4 \times$ met weinig water uit.

Aangezien de scheiding van ijzer en mangaan op deze wijze quantitatief bleek plaats te hebben²⁶⁾, lag het voor de hand te trachten ijzer en mangaan volgens deze methode naast elkaar te bepalen, waardoor dan tevens de eventuele storing der ijzerbepaling door mangaan uitgeschakeld zou kunnen worden.

Het neerslag werd hiertoe opgelost in 20 cm^3 heet $4 n$ zwavelzuur en $3 \times$ met weinig water uitgewasschen. Men neemt van de zoo verkregen oplossing een zoodanige hoeveelheid als naar schatting ongeveer overeenkomt met 0.1 mg Fe en bepaalt het ijzer op de reeds vroeger beschreven wijze met sulfosalicylzuur. Het ijzergehalte van het gebruikte $\text{Zn}(\text{OH})_2$ werd afzonderlijk bepaald en bleek ten hoogste 0.003 mg te bedragen. Bij het ammoniakaal maken van de sulfosalicylzuurhoudende oplossing kan een neerslag van zinkfosfaat ontstaan, dat echter met eenige druppels overmaat ammonia gemakkelijk oplost en verder niet stoort. Aangezien de oplossing tamelijk veel $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ bevat, kunnen zonder bezwaar 10 druppels 10% ammonia extra toegevoegd worden.

Gecombineerde ijzer- en mangaanbepaling.

Voor de volgende proeven werd gebruik gemaakt van een ferristandaard, welke met behulp van salpeterzuur uit Mohr's zout bereid werd, en een KH_2PO_4 oplossing, bevattende $5 \text{ mg P}_2\text{O}_5$ per cm^3 .

Deze proeven werden wederom uitgevoerd in tegenwoordigheid van $10 \text{ g } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, gevormd door neutraliseren van 4 cm^3 geconcentreerd H_2SO_4 .

Tabel III (invloed op de Mn-bepaling van ijzer naast fosfaat bij aanwezigheid van $10 \text{ g } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$).

No.	Mn Mg	Fe mg	KH_2PO_4 ber. als P_2O_5 mg	meting met:	E	gevonden in mg gem. v. 6 aflezingen	
						Mn	Fe
1	0.200	0.200	25	H		0.173	0.206
1a	"	"	50	"		0.178	0.200
2	0.120	0.500	25	"		0.120	0.500
2a	"	"	50	"		0.108	0.500
3	0.060	1.00	25	"		0.061	1.01
3a	"	"	50	"		0.056	1.00—
4	} 0.100	} 0.100	} 25	} P	0.545	} 0.098	} 0.102
					0.400		
5	} 0.080	} 0.100	} 25	} "	0.429	} 0.080	} 0.103
					0.402		
6	} 0.050	} 0.100	} 25	} "	0.274	} 0.050	} 0.102
					0.398		

Indien men bij deze proeven het ammoniumsulfaat weglaat, worden veel te lage uitkomsten voor mangaan verkregen. Aan welke oorzaak het mangaanverlies bij de proeven 1 en 1a moet worden toegeschreven is nog niet duidelijk.

²⁶⁾ Het bleek dat niet alleen ferri-ionen doch ook ferro-ionen met $\text{Zn}(\text{OH})_2$ quantitatief uit de oplossing verwijderd werden. Deze werkwijze verbonden met de colorimetrische ijzerbepaling met behulp van sulfosalicylzuur maakt het dus mogelijk in een oplossing die ferri- en ferro-ionen naast elkaar bevat het totaal ijzergehalte te bepalen ook zonder voorafgaande oxydatie.

Hoeveelheid reagens: 0.5 cm³.

Kleurmeting na verdunning tot 100 cm³ en na 1 nacht staan.

Bij meting van den Hellige colorimeter werd de kleur vergeleken met die van een standaard, bereid uit 0.2 mg Mn. Eenige waarnemingen, aangeduid met den letter P, werden verricht met den Pulfrich-photometer, waarbij filter S 47 en een cuvet van 30 mm gebruikt werd. Voor de extinctie ϵ van een oplossing van 0.1 mg Mn per 100 cm³, gemeten in een cuvet van 10 mm, werd een waarde van 0.186 gevonden. De blanco voor deze bepaling bedroeg ten hoogste 0.005.

Bij de uitvoering van de ijzerbepaling (na aanvulling tot 50 cm³) werd filter S 43 gebruikt en de meting verricht in een cuvet van 20 mm. ϵ bedraagt 0.098 en de blanco van het gebruikte sulfosalicylzuur, H₂SO₄ en Zn(OH)₂ kan op 0.027 gesteld worden.

Uit de verkregen resultaten volgt, dat Mn naast Fe en fosfaat quantitatief op deze wijze bepaald kan worden, wanneer de hoeveelheid Mn < 0.1 mg. De gebruikte hoeveelheid van 5 cm³ Zn(OH)₂-suspensie: (± 160 mg Zn(OH)₂) bleek ruim voldoende voor afscheiding van 1 mg Fe⁺⁺⁺. Deze hoeveelheid kan niet worden verminderd, omdat het neutraliseeren van de oplossing, dat toch al tamelijk tijdroovend²⁷⁾ is, dan nog zorgvuldiger zou moeten plaats hebben om te voorkomen dat het Zn(OH)₂ geheel oplost.

In aanmerking genomen dat meestal minder mangaan dan ijzer zal voorkomen en de colorimetrie met sulfosalicylzuur gewoonlijk met ongeveer 0.1 mg ijzer wordt uitgevoerd, kan zonder bezwaar aan de bovengenoemde voorwaarde voldaan worden.

Aangezien bij eenige proeven met droge verassing steeds mangaanverliezen werden waargenomen, werd op grond van de bovenvermelde gegevens het volgende voorschrift beproefd:

Voorschrift voor de colorimetrische bepaling van mangaan naast ijzer na voorafgaande natte verassing.

De hoeveelheid te verasschen materiaal wordt zoo gekozen, dat de hoeveelheid CaO < 10 mg MgO < 10 mg en P₂O₅ < 60 mg en Fe < 1 mg.

Indien blijkt, dat de gevonden hoeveelheid mangaan > 0.1 mg, moet de bepaling herhaald worden met minder materiaal.

De verassing met geconcentreerd H₂SO₄ en geconcentreerd HNO₃ heeft plaats zooals bij de ijzerbepaling met sulfosalicylzuur beschreven, met dit verschil dat in de hals van de Kjeldalkolf een trechttertje geplaatst wordt om mangaanverliezen tijdens de destructie zooveel mogelijk te vermijden²⁸⁾. Men voert tevens een controleproef uit met toevoeging van 0.1 mg Fe en 0.1 mg Mn ter controle van ijzer en eventueel mangaangehalte van het gebruikte H₂SO₄, HNO₃ en Zn(OH)₂²⁹⁾. Nadat de bruine dampen verdwenen zijn³⁰⁾ worden de trechttertjes verwijderd en met zeer weinig water in een

²⁷⁾ Na afkoelen van de door de neutralisatie verhitte vloeistof loopt de roode kleur van het congopapier weer terug zoodat daarna nog 1 à 3 druppels ammonia moeten worden toegevoegd.

²⁸⁾ Vergelijk K a h a n e en B r a r d, Bull. soc. chim. biol. 16, 710 (1934). Door deze auteurs werden mangaanverliezen tijdens de destructie met H₂SO₄ + HNO₃ + HClO₄ waargenomen. Bij eenvoudige destillatie met zuur hebben practisch geen verliezen plaats. Deze waarnemingen konden worden bevestigd.

²⁹⁾ De door ons gevonden correctie voor ijzer: 0.017 mg was ongeveer als volgt samengesteld: < 0.002 voor 5 cm³ H₂SO₄, < 0.003 voor 5 cm³ Zn(OH)₂, dus ± 0.012 voor 15 cm³ HNO₃. De correctie voor mangaan was = 0.

³⁰⁾ Het gebruik van het trechttertje bleek tevens het voordeel te hebben, dat aanmerkelijk minder HNO₃ noodig is voor de verassing.

Erlenmeyertje van 100 cm³ afgespoeld. Met behulp van perhydrol wordt een zoo volledig mogelijke ontkleuring bereikt. Na afkoelen wordt met ± 10 cm³ water gedurende 3 minuten opgekookt. Men brengt de vloeistof over in het reeds genoemde Erlenmeyerkolfje, voegt een stukje congopapier en een stukje lakmoespapier ($\pm 6 \times 12$ mm) toe en neutraliseert met 25 %-ige NH₃ en eventueel tenslotte met 10 %-ige NH₃ tot congo helder rood en lakmoes zwak rood (afkoelen). De benodigde hoeveelheid NH₃ bedraagt ± 13 cm³ 25 %-ige NH₃. Vervolgens worden ter afscheiding van het ijzer 5 cm³ zinkhydroxyde-suspensie toegevoegd en eenige minuten omgeschud. (Het lakmoespapier is nu blauw.) Men filtreert door een aschvrij filtertje in een stopcylinder of maatkolfje van 100 cm³ en wascht $4 \times$ met weinig water uit³¹⁾. Aanvankelijk werd ter ontwikkeling van de kleur aan het filtraat (± 80 cm³) 0.4 cm³ formaldoximereagens (bereiding: zie blz. 12) toegevoegd en vervolgens ter verhooging van de p_H tot ± 9.5 met nog evenveel 25 % NH₃ aq, als voor de neutralisatie van het H₂SO₄ gebruikt was (± 13 cm³) vermengd. De kleur werd dan na 1 nacht staan en aanvullen tot 100 cm³ gemeten. Later werd gevonden, dat spoortjes koper de kleurontwikkeling met formaldoxime zeer versnellen, waarschijnlijk door katalytische beïnvloeding van de oxydatie tot 3-waardig mangaan. Bovendien was reeds door B r e n n e r geconstateerd, dat kleine hoeveelheden koper bij deze mangaanbepaling niet storen, indien een flinke hoeveelheid ammoniumzout aanwezig is. In de toevoeging van spoortjes koper heeft men dus een middel om de door het ammoniumsulfaat teweeggebrachte vertraging van de kleurontwikkeling te compenseren. De overmaat ammonia kan nu ook tot slechts 2 cm³ worden teruggebracht. Ook bleek de regelmatigheid van de uitkomsten bij lage mangaanconcentraties door de kopertoevoeging gunstig beïnvloed te worden.

Volgens de gewijzigde uitvoering voegt men dus aan het filtraat eerst 0.1 cm³ van een kopersulfaatoplossing toe, welke 0.1 mg Cu per cm³ bevat, vervolgens 0.4 cm³ formaldoximereagens en vermengt tenslotte met 2 cm³ 25 %-ige NH₃. Men laat het kolfje 1 uur geopend staan, vult aan tot 100 cm³ en kan daarna de colorimetrie direct uitvoeren. Naast de controleproef met 0.1 mg Fe en 0.1 mg Mn wordt tevens een standaard van 0.1 mg Mn (eveneens met 4 cm³ gec. H₂SO₄) op overeenkomstige wijze bereid. Het verschil tusschen controle en standaard levert de correctie voor mangaan. Deze bleek practisch = 0 te zijn, zoodat het gebruikte H₂SO₄, HNO₃ en Zn(OH)₂ als mangaanvrij zijn te beschouwen.

Het ijzerhoudende residu op het filter wordt opgelost in 20 cm³ heet 4 n H₂SO₄ en het filter $3 \times$ met weinig water uitgewassen. In een zoodanig gedeelte van de verkregen oplossing als ongeveer overeenkomt met 0.1 mg Fe wordt het ijzer bepaald volgens de vroeger beschreven sulfosalicylzuurmethode. Een hierbij eventueel optredende troebelings van zinkfosfaat wordt met behulp van eenige druppels overmaat 10 % NH₃ opgelost. Naast de controleproef wordt wederom een standaard van 0.1 mg Fe

³¹⁾ Zie ook opmerking op de laatste blz.

Tabel IV. Onderzoek van monsters, waaraan een bekende hoeveelheid mangaan werd toegevoegd, op mangaan naast ijzer.

Monster	No.	afgew.	toegev. mg Mn	verascht met 5 cm ³ H ₂ SO ₄ +	mangaan gev. in mg		toegev. mangaan teruggev. in/mg	gehalte aan mangaan ber. in mg/100 g gem.	gevonden ijzergehalte in mg/100 g
						gem.			
Wittebrood	45b	2 g	—	15 cm ³ HNO ₃	0.042 0.045 0.082 0.138	0.044	0.037	2.2	6.0 6.1
" gedr. (vocht: 12.2 %)	"	"	—	10 " "					
"	"	"	0.040	15 " "					
"	"	"	0.100	15 " "					
Bruinbrood	46b	2 g	—	15 " "	0.056 0.056 0.098 0.158	0.056	0.042	2.8	7.7 8.0
" gedr. (vocht 8.2 %)	"	"	—	10 " "					
"	"	"	0.040	10 " "					
"	"	"	0.100	15 " "					

Tabel V. (Bepaling van mangaan naast ijzer in monsters).

Monster	No.	afgew.	verascht met 5 cm ³ H ₂ SO ₄ +	gevonden ijzer- en mangaangehalte berekend in mg/100 g	
				mangaan	ijzer
Regeeringsbloem	55b	2 g	10 cm ³ HNO ₃	2.25	4.9
"				2.25	5.1
Crocusbloem	49b	"	" " "	0.79	11.4
"				0.94	12.5
Groene erwten	42b	"	" " "	0.99	7.5
"				1.18	7.6
Huishoudstroop	47b	"	15 " "	0.73	30.5
"				0.80	
Keukenstroop	51b	"	10 " "	0.94	26.9
Aardappelzetmeel		4 g	20 " "	0.53	3.5
"				0.43	3.2
Zeekralen (gedroogd) vochtgeh. 6.6 %		0.4 g	5 " "	4.5	72.3
"				4.5	69.0
Tarwekiemen (13.6 % vocht)		0.5 g	5 " "	17.0 ¹⁾	10.8
"				16.9	10.5

¹⁾ Door M. P. Bruère (Ann. fals. 27, 131 (1934) werd 19 mg Mn (berekend op 100 g droge stof) gevonden.

bereid. (De correctie voor ijzer bedroeg bij een verbruik van 15 cm³ HNO₃ ± 0.017 mg Fe.)

Deze werkwijze werd toegepast bij het onderzoek van een aantal monsters. Ter controle van de mangaanbepaling werden eenige van deze bepalingen herhaald na toevoeging van een bekende hoeveelheid mangaan. Zie de tabellen IV en V.

Uit tabel IV volgt, dat de afwijkingen geconstateerd bij de voor het toegevoegde mangaan gevonden cijfers, beschouwd kunnen worden als binnen de proeffouten te liggen. De natte verassing, uitgevoerd volgens bovengenoemd voorschrift, leidt dus niet tot mangaanverliezen. (Vergelijk ook laatste blz.).

Terwijl bovengenoemde uitkomsten met den Hellige-colorimeter zijn verkregen, werden ook eenige metingen met den Pulfrich-photometer verricht. Voor een reeks oplossingen, bereid volgens bovengenoemd voorschrift, met toevoeging van 0.01 mg Cu, bevattende 0.025; 0.050; 0.075; 0.100 en 0.150 mg Mn per 100 cm³, werden in een cuvet van 20 mm met filter S. 47 de volgende extincties gemeten: 0.097; 0.188; 0.289; 0.386 en 0.580 (blanco ± 0.005).

De evenredigheid tusschen de gemeten extincties en de concentraties is zeer bevredigend. Voor de extinctie ϵ voor 0.1 mg Mn per 100 cm³ (1 γ per cm³), gemeten in een cuvet van 10 mm, volgt hieruit een waarde van $\epsilon = 0.193$.

Het bovengenoemde voorschrift werd ook o.a. toegepast bij het onderzoek van een dertigtal peul-

vruchten-monsters. De cijfers, gevonden voor het mangaangehalte, stemden over het algemeen vrij goed overeen met de cijfers die bij het onderzoek van dezelfde monsters op het laboratorium voor fysiologische chemie te Amsterdam werden gevonden, waar het mangaangehalte werd bepaald volgens de *perjodaatmethode* van Williaard en Greathouse.

Bij het onderzoek van de peulvruchtenmonsters deed zich meermalen het verschijnsel voor, dat in het filtraat, verkregen na de behandeling met zinkhydroxyde, binnen korten tijd een troebeling ontstond. Deze troebeling loste echter na toevoeging van de voorgeschreven hoeveelheid ammonia gemakkelijk op. Om na te gaan of, indien deze troebeling reeds tijdens de filtratie optreedt, gevaar voor Mn-verlies bestaat, werd een dergelijke na 1 nacht ontstane troebeling afgefilterd en colorimetrisch op mangaangehalte onderzocht. Het resultaat was negatief. Het filtraat, waaruit de na 1 nacht ontstane troebeling verwijderd was, werd verder volgens voorschrift op mangaangehalte onderzocht. Het gevonden gehalte stemde overeen met dat van een snel afgewerkte bepaling. Ook in verband met de reeds vermelde invloed van het (NH₄)₂SO₄ is het wel zeer onwaarschijnlijk, dat zich onder de omstandigheden van de proef MnNH₄PO₄ of een mangaanhoudend calcium- of magnesiumfosfaat-neerslag zou kunnen afscheiden. Het optreden van een troebeling is dus voor het slagen van de bepaling van geen beteekenis.

Summary.

Chiefly with regard to food-analysis a procedure was given to estimate iron and manganese in the same quantity of a sample which was mineralized by

Monster No.	Fe		Mn		Mn (perjodaatmethode) cijfers van lab. v. physiol. chem. A'dam. %/g
	{ sulfosalicylzuur- methode mg/100 g }		{ formaldoxim- methode mg/100 g }		
1	6.8	6.3	1.5	1.7	16.5
2	5.8	5.5	1.1	1.2	11
3	6.7	6.5	1.4	1.5	15
4	5.9	5.7	0.9	0.9	12.5
5	5.4	5.4	1.1	1.2	12.5
6	5.8	6.0	1.25	1.3	12.5
7	5.7	5.6	1.3	1.4	15
8	5.8	5.8	1.25	1.3	13
9	5.0	4.8	1.05	1.1	13.5
10	6.6	6.1	0.9	0.9	13.5
11	5.5	5.4	1.25	1.2	15.5
12	4.9	5.0	1.05	0.85	13
13	5.5	5.1	0.9	1.0	15
14	5.5	5.2	1.2	1.1	13
15	5.4	5.4	1.2	1.2	15.5
16	4.9	4.9	0.9	0.8	10
17	5.2	5.4	1.5	1.4	15
18	4.5	4.6	1.35	1.5	15.5
19	4.6	4.3	0.8	0.9	9
20	5.5	5.6	1.2	1.2	15
21	5.0	5.1	1.3	1.3	14.5
22	4.9	5.0	1.25	1.3	14
23	5.9	6.0	2.5	2.5	26.5
24	5.8	5.6	2.2	2.2	25
25	4.2	3.8	0.8	0.7	7
26	5.0	5.3	1.4	1.4	16.5
27	5.2	4.9	0.9	1.1	15
28	5.2	5.7	1.4	1.4	16.5
29	5.6	5.5	1.35	1.35	15.5
30	6.1	6.0	1.3	1.4	14

heating with a mixture of sulphuric and nitric acid adding a small quantity of perhydrol finally.

In determining iron the colorimetric method with sulphosalicylic acid was used. When the manganese content is rather high, it is necessary first to separate iron from manganese by adding a zinc hydroxide suspension to the neutralized solution (in accordance with the procedure of K a h a n e). The reliability of this separation is not affected in the presence of PO_4''' if the manganese present does not exceed 0.1 mg. It was found that the great excess of $(NH_4)_2SO_4$, resulting from the wet ashing, has a favourable effect on this estimation by increasing the solubility of $MnNH_4PO_4$.

In estimating manganese in the filtrate the colorimetric method with formaldoxime proved very satisfactory.

After solution of the iron containing zinc hydroxide in dilute sulphuric acid, iron can be quantitatively estimated using the sulphosalicylic method.

667.623 : „313”

DE TOEKOMSTIGE ONTWIKKELING VAN DE VERFBEREIDING ¹⁾

door

J. RINSE.

De verfbereiding is sinds het begin van deze eeuw in buitengewone mate veranderd, een verandering, die vooral na 1930 groote afmetingen heeft aangenomen. Men kan zich nu de vraag stellen of deze ontwikke-

¹⁾ Voordracht, gehouden op 21 Mei 1946 te Rotterdam voor het personeel van Openbare werken, alsmede op 7 Juni 1946 op de „Technische Dag op Verfgebied” te Utrecht.

ling zich zal voortzetten en zoo ja, in welke richting. Dergelijke voorspellingen zijn alleen gerechtvaardigd indien men ze opvat als extrapolaties van een bekende ontwikkelingslijn. Laten wij daarom eerst eens nagaan hoe de stand der verftechniek omstreeks 1900 was en welke veranderingen daarin sindsdien zijn aangebracht.

In dien tijd bestonden alle buitenverven nog uit loodwit en lijnolie met droogstoffen en terpentijn. Dergelijke verven, evenals die voor binnenwerk, waren langzaam drogend. Men leefde in een tijd welke veel minder gehaast was dan de tegenwoordige, zoodat lange droogtijden minder als een bezwaar werden gevoeld dan thans het geval is. De industriële ontwikkeling was in dien tijd niet belangrijk en vergde slechts zelden bijzondere verven. Eerst met de opkomst der massafabricage van meubels, automobielen, huishoudelijke voorwerpen, landbouwmachines, enz. werd de behoefte aan speciale, sneller drogende verven en aan andere technieken meer en meer voelbaar. Dit was vooral het geval in en na den eersten wereldoorlog. De techniek van het verfspuiten en van het dompelen werd ontwikkeld en nieuwe verven uit nieuwe grondstoffen waren daartoe noodzakelijk. Men kan zelfs vaststellen, dat zonder deze nieuwe verftechnieken de massafabricage niet mogelijk zou zijn geweest. Met de vergrooting van het verbruik ontstond een schaarschte aan de oude, gebruikelijke grondstoffen, die de natuur niet in voldoende mate kon leveren (delfstoffen), zoodat de chemische wetenschap te hulp moest worden geroepen. Deze ontwikkeling nam steeds grootere afmetingen aan en bereikte een hoogtepunt tijdens den tweeden wereldoorlog, waardoor het gemis aan natuurproducten in deze periode niet zoo ernstig is gevoeld als tijdens den oorlog 1914—1918, toen men zijn toevlucht heeft moeten nemen tot zeer minderwaardige producten, zooals de ruwe cumaronharsen. Nu thans de natuurlijke grondstoffen weer beschikbaar komen, zij het nog in beperkte mate, verdient het aanbeveling de verhouding tot de synthetische producten nader te beschouwen.

Daartoe zullen de drie hoofdbestanddeelen van de verven t.w. de droge verfstoffen of pigmenten, het niet-vluchtige bindmiddel, alsmede de hulpstoffen, in het bijzonder de oplos- en verdunningsmiddelen, ieder afzonderlijk aan een beschouwing worden onderworpen.

De droge verfstoffen.

De witte pigmenten zijn kwantitatief verre overwegend mede omdat vele lichte tinten zijn samengesteld uit een wit pigment met slechts weinig van een bont pigment. Vroeger werd vrijwel uitsluitend loodwit gebruikt. Na 1850 kwam zinkwit erbij en na 1900 lithopoon, dat vooral belangrijk werd toen het gelukte de lichtechtheid te verbeteren door toevoeging van cobaltzouten. Aanvankelijk werden deze nieuwe verfstoffen slechts voor binnenwerk gebruikt, maar na 1900 nam het gebruik van zinkwit in de z.g. Japanlakken, die ook voor buitenwerken werden toegepast, zoo sterk toe, dat de gemiddelde duurzaamheid van witte verfwerken sterk afnam. Men offerde den levensduur van de verflaag op aan eenige tijdelijke aesthetische voordeelen (goede vloeijing en hooge begin-glans). Na 1918 kwam een geheel nieuw pigment op

de markt t.w. het titaanwit, waarvan de behoefte zo sterk is gestegen, dat de productiecapaciteit momenteel geheel onvoldoende is.

Deze ontwikkeling is logisch wanneer men rekening houdt met de in de aardkorst aanwezige en ontginbare voorraden van de elementen. Uit tabel I²⁾ blijkt, dat titanium in hoeveelheid de tiende plaats onder de elementen inneemt. De metalen lood en zink blijven daarbij verre achter, terwijl bovendien de productie van de mijnen dalende is. Mede wegens de vele andere toepassingen van deze metalen moet men ernstig rekening houden met een blijvend achteruitgang van de beschikbaarheid voor verfdoeleinden. Het titaanwit daarentegen kan in vrijwel onbeperkte hoeveelheden geproduceerd worden uit verschillende titaanertsen, in het bijzonder ilmeniet, ijzer-titaan-oxyde, dat met zwavelzuur wordt ontsloten en vervolgens na een reeks van bewerkingen wordt overgevoerd in het pigment titaanwit. Voor die toepassingen waar het bijzonder hoge dekkend vermogen van titaanwit niet noodig is, zoals in muurverven en in grondverven, kan men titaandioxyde combineren met vulstoffen zoals barium- en calciumsulfaat, hetgeen naast eenige technische voordeelen ook een lageren kostprijs medebrengt. In de U.S.A. zijn dergelijke titaanwitsoorten slechts weinig duurder dan lithopoon en in ieder geval veel lager in prijs dan zinkwit en loodwit. De mogelijkheid tot toepassing van titaanwit in buitenverven werd geopend toen het gelukte het titaanwit o.a. door behandeling met geringe hoeveelheden antimoonwit zoodanig in eigenschappen te verbeteren, dat het hinderlijke krijten werd opgeheven, terwijl tevens de

zuurstof	50
silicium	25
aluminium	7.5
ijzer	5.1
calcium	3.4
natrium	2.6
kaliüm	2.4
magnesium	1.9
waterstof	0.9
titanium	0.6
zink	0.62
lood	0.004

loodwit	93.6
bas. loodsulfaat	8.3
zinkwit	20.9
loodh. zinkwit	37.9
lithopoon	101.9
titaanwit (TiO ₂)	120

olie-adsorptie werd verminderd. Gedurende den oorlog zijn deze werkwijzen verder ontwikkeld en ongetwijfeld zullen de niet-krijtende titaanwitsoorten een belangrijke toekomst tegemoet gaan en meer en meer loodwit en zinkwit in buitenverven gaan vervangen.

Ook met een verbinding van lood- en titaan-oxyde, het loodtitaanaat, dat na 1935 ter beschikking kwam, zijn uitstekende, duurzame buitenverven bereid, die langer glans houden dan verflagen met elk ander lichtgetint pigment. Indien loodoxyden in voldoende mate ter beschikking blijven, zal ook dit pigment veel toepassing gaan vinden. Het verdient dan aanbeveling om de neiging tot schimmelvorming in vochtige omgeving, welke zoowel op loodtitaanaat als op titaanwit-verflagen kan optreden, tegen te gaan door daartoe geschikte fungicide preparaten. Het vermengen met zelfs kleine hoeveelheden zink-

wit, is echter van ongunstigen invloed op de houdbaarheid van den glans.

Volledigheidshalve zij nog gewezen op het antimoonwit, eveneens een goed bruikbaar, echter vrij kostbaar pigment, dat, gecombineerd met krijtend titaanwit, goede duurzame verven oplevert en verder vooral in celluloselakken wordt toegepast. Wegens de geringe antimoonvoorraden is niet te verwachten, dat dit pigment in de toekomst in grotere hoeveelheden zal worden gebruikt.

Een overzicht van het verbruik van witte pigmenten voor de verfbereiding in de U.S.A. in 1938 geeft tabel II³⁾, terwijl tabel III de toenemende productie van titaanwit in de U.S.A. aangeeft.

Het is wel van belang nog op te merken, dat titaanwit de droging van verflagen niet bevordert, zoals lood- en zinkwit dit doen en dat daarom de droogtijd van lijnolieverven met titaanwit te lang wordt. Met olielakken en vooral met phthalaatharsen is dit bezwaar opgeheven.

Tabel III.
Titaandioxydeproductie
in millioenen kg.

1926	5.5
1934	32
1937	75
1939	165

Tabel IV.
Drogende oliën in 1938,
in millioenen kg.

lijnolie	180
perilla-olie	18
houtolie	42
vischolie	13,5
soja-olie	7,5
oiticica-olie	2,0

Over de ontwikkeling van de bonte pigmenten kan het volgende vermeld worden.

Het roestwerende pigment bij uitnemendheid, loodmenie, heeft in de laatste jaren een mededinger gevonden in zinkchromaat, dat meer en meer wordt toegepast, waarbij het veel lagere soortelijk gewicht en de uitstekende eigenschappen een toeneming van de toepassing doen verwachten. Het loodmenieverbruik in de U.S.A. bedraagt slechts 8.7 mill. kg en dus slechts ca. 9 % van dat van loodwit.

Voor chromaatgeel en chromaatgroen zullen de mogelijkheden groot blijven, hoewel gedeeltelijke vervanging door lichtechte pigmenten van organischen aard niet uitgesloten is, vooral indien de prijs van dergelijke verfstoffen belangrijk wordt verlaagd.

Dit is bijv. het geval met phthalocyaninegroen, een fraaie, lichtechte en chemisch resistente kleurstof, welke nauw verwant is met het phthalocyanineblauw, dat in eigenschappen belangrijk beter is dan de oude, goedkope pigmenten Berlijnsch blauw en ultramarijn. Deze laatste zullen in de toekomst slechts voor binnenverven worden gebruikt. Aan een serie roode pigmenten van gelijke lichtechtheid als de phthalocyanine verfstoffen bestaat groote behoefte.

Tenslotte zullen voor het verven van ijzerconstructies verschillende schubvormige metaalpoeders, t.w. aluminium en ijzerglimmer, uitgebreide toepassing vinden wegens den grooten levensduur van de verflagen, die deze pigmenten bevatten.

Bij het zoeken naar nieuwe verfstoffen zal gebruik kunnen worden gemaakt van den regel, dat bij aanwezigheid van twee atomen van eenzelfde element maar met verschillende waardigheid meestal een

²⁾ Overgenomen uit van Nieuwenburg, Qualitative Chemische Analyse.

³⁾ Deze tabel, alsmede de volgende zijn ontleend aan gegevens uit Plastics Yearbook 1945 en aan Mattiello, Protective and Decorative Coatings.

intensieve tint wordt verkregen. Voorbeelden hiervan zijn loodmenie, Berlijnsch blauw en ijzeroxyde.

Het is niet uitgesloten, dat het element titanium ook in dit opzicht nog belangrijke bijdragen aan de verfstofchemie zal verschaffen.

Bindmiddelen.

Terwijl vroeger vrijwel uitsluitend lijnolie werd gebruikt als bindmiddel voor verf en als oliebestanddeel van blanke lakken, die als harscomponent opal bevatten, kwam na 1870 de houtolie meer en meer in gebruik, waarmede de mogelijkheid ontstond sneller drogende en beter waterbestendige lakken, bijv. jachtlakken te bereiden. Ook andere drogende oliën kwamen op de markt, t.w. perilla-, soja-, oiticica-, visch- en last but not least ontwaterde ricinusolie (zie tabel IV). In tegenstelling tot lijnolie kunnen deze oliën niet rauw worden gebruikt, doch ze moeten door een warmtebehandeling in standolie overgevoerd worden. Overigens is deze bewerking ook voor lijnolie gewenscht, daar deze polymerisatie-reacties gladder vloeiende, meer duurzame bindmiddelen opleveren. Bovendien ging men chemische behandelingen toepassen, zoals het doorblazen van lucht, de inwerking van zwavelchloride en zwaveldioxyde en tenslotte de processen met kunstharsgrondstoffen, die de afzonderlijke oliemoleculen tot grootere macromoleculen kunnen vereenigen, in het bijzonder dicarbonsuren, zoals maleïne- en phthaalzuur en meerwaardige alcoholen, vooral penta-erythriet. Men laat dus de kunstharsvorming a.h.w. verlopen in een milieu van oliemoleculen. Ook met alkylphenolen kan men dergelijke reacties verwezenlijken. Al naar gelang van de onderlinge gewichtsverhoudingen verkrijgt men een reeks van producten varieerend van standolieachtige, veredelde oliën via meer en meer gemodificeerde oliën overgaande in de met oliën gemodificeerde kunstharsen. Door deze processen kan men niet- of zwakdrogende oliën overvoeren in goed drogende bindmiddelen. De dehydratering van ricinusolie voert tot een olie met uitstekende eigenschappen, t.w. goede waterbestendigheid en korten droogtijd, die zich goed leent voor combinatie met phthalaathars. De alkydharsen kwamen omstreeks 1930 tot grootere praktische toepassing, nadat de technische bereiding van phthaalzuuranhydride (1922) was doorgevoerd (tabel V). Daar in den laatsten oorlog meer en meer laatstgenoemde stof werd gebruikt voor de bereiding van esters, t.w. dimethyl- en dibutylphthalaat, respectievelijk insectenweerder middel en weekmaker voor plastische stoffen, kon de productie van phthalaatharsen, ondanks de groote vraag, geen gelijken tred houden met de phthaalzuuranhydride-productie. Niettemin bedroeg de productie van phthalaathars in 1943 in de U.S.A. 70 miljoen kg naast 22 mill. kg andere alkydharsen. Deze ontwikkeling geschiedde goeddeels ten koste van de ouderwetsche langzaam drogende lijnoliebindmiddelen en zal zich in de toekomst wel verder voortzetten, daar de met olie gemodificeerde phthalaatharsen en de met phthalaathars veredelde oliën bindmiddelen van verhoogde duurzaamheid, betere watervastheid en snellere droging opleveren, waarvan men geen afstand meer wil doen ondanks de leuze „Wij snakken naar lijnolie”, welke in conservatieve schilderskringen nog

Tabel V.
Phthaalzuuranhydride,
in millioenen. kg

1922	0.8
1925	1.7
1930	3.0
1933	6.3
1935	10.7
1937	20
1943	63

Tabel VI.
Harsverbruik in 1937,
in millioenen kg.

damar	8
kopal	13
kolofonium	14
harsester	48
phthalaathars	28
phenolhars	9

vaak wordt gehoord. Het buitenland gaat ons hierin voor en Nederland zal goed doen zich niet krampachtig aan het oude, minder goede, vast te klampen.

Deze ontwikkeling van de natuurlijke oliën tot betere bindmiddelen vindt een analogie op het gebied van de natuurlijke harsen. Vroeger was een harde hars noodzakelijk om snelle droging en groote hardheid van de verf of laklaag te verkrijgen. Men gebruikte daartoe uitgesmolten kopal. Omstreeks 1925 ging men er toe over kolofonium te veredelen met phenol-formaldehydeshars, gevolgd door verestering met glycerine, waardoor harde harsen werden verkregen, aanvankelijk bekend als Albertolen, die verschillende voordeelen bezitten boven de uitgesmolten kopalen. De kleur was lichter, de harsester was minder zuur en daardoor verwerkbaar met basische pigmenten i.c. zinkwit. Gecombineerd met houtolie verkreeg men de z.g. vieruurlakken, die eenige jaren veel opgang maakten, maar tenslotte voor de meer duurzame alkydharsen het veld hebben moeten ruimen, althans voor buitenlakverven. Er is echter een blijvende toepassing gebleven voor deze veredelde harsesters, zoals uit tabel VI blijkt. Het phenolharsgehalte in deze producten bedraagt meestal niet meer dan 10 à 20 %. In de U.S.A. hebben deze harsen het gebruik van natuurharsen in 1937 belangrijk overtroffen. In den oorlog is dit in versterkte mate het geval geweest wegens het uitvallen van den aanvoer van natuurharsen. Deze zullen zich vermoedelijk slechts kunnen handhaven wegens lagere prijs dan de veredelde harsesters, terwijl voor damar wegens de lichte tint en de neutraliteit van de hars nog wel betere mogelijkheden bestaan, vooral wanneer de ontwassing op economische wijze uitvoerbaar is.

Kolofonium, het goedkoopste organische zuur, kan ook veredeld worden door hydreeering, polymerisatie en verestering met één- en meerwaardige alcoholen. Vooral penta-erythriet, een vierwaardige alcohol uit acetaldehyde en formaldehyde verkrijgbaar, biedt hiertoe nog vele mogelijkheden. In dit verband zij ook nog gewezen op de veredeling van kolofonium met dicarbonsuren, in het bijzonder maleïnezuur, gevolgd door verestering, waardoor goed bruikbare macromoleculen worden verkregen van hoog smeltpunt en betere stabiliteit dan kolofonium. Voor de toepassing in buitenverven zijn deze harde harsen echter minder geschikt dan de phthalaatharsen en veredelde oliën.

Naast de boven besproken oliehoudende bindmiddelen zijn sinds den eersten wereld-oorlog de fysisch drogende bindmiddelen belangrijk geworden, t.w. de cellulose- en rubberderivaten en verschillende synthetische harsen (acryl-, polyvinyl-, superpolyamideharsen, ureumharsen, isocyanaten). Deze bindmiddelen zijn echter belangrijk kostbaarder dan de

grootendeels uit natuurlijke grondstoffen verkregen oliehoudende bindmiddelen en zullen daarom slechts voor speciale toepassingen, waartoe zij wegens hun bijzondere eigenschappen het meest geschikt zijn, worden gebruikt. De nitrocelluloselakken zijn wel het meest verbreid van deze groep bindmiddelen, hoewel de groote hoeveelheden kostbare en moeilijk terugwinbare oplosmiddelen welke voor de verwerking noodig zijn, een groot bezwaar vormen. Chloorrubber bezit dit bezwaar in veel mindere mate en kan met veel eenvoudiger weekmakers, o.a. alle vette oliën, gecombineerd worden en zal daarom in vele gevallen nitrocellulose gaan vervangen.

Van de overige synthetische bindmiddelen, d.w.z. die, welke zonder olie- of kolofoniumcomponent worden gebruikt, is de ontwikkeling nog in vollen gang, doch men mag wel aannemen, dat deze producten quantitatief niet zoo belangrijk zullen worden, daar de kostprijs steeds belangrijk boven die van de veredelde natuurproducten zal liggen (tabel VII). Slechts die synthetische kunststoffen, waarvan

Tabel VII.
Kunststoffenverbruik in 1943
voor verf, in miljoenen kg

phthalaathars	70
andere alkydhars	22
phenolhars	7
ureumhars	2
nitrocellulose circa	8
kunststof, alle toepassingen	345

de droging tot films grootendeels langs chemischen weg bijv. door polymerisatie of oxydatie verloopt, kunnen nog belangrijk worden. Een mogelijkheid ligt bijv. bij de acetyleen-verbindingen (synthetic drying oil) maar ook hier zal men natuurproducten ter verlaging van den kostprijs niet kunnen ontberen. De verfindustrie in de U.S.A. verbruikte in 1943 ca. 1/3 gedeelte van de geheele kunststofproductie.

Een belangrijk verschil tusschen de verf- en lakbindmiddelen en de overige plastische stoffen vindt men in het lagere moleculairgewicht van eerstgenoemden. Meestal bedraagt dit 2000—4000, terwijl de kunststoffen voor perspoeders en voor thermoplastische producten mol.gew. boven 10.000, ja meermalen van 100.000 en meer bezitten. Deze zijn voor verfdoeleinden ongeschikt, omdat ze te veel oplosmiddel noodig hebben om in vloeibaren toestand te geraken. Bij de ontwikkeling van nieuwe verfbindmiddelen dient hiermede rekening te worden gehouden.

Tenslotte moge als geheel nieuw bindmiddel nog worden genoemd de uit silicium-macromoleculen opgebouwde kunststoffen, die bekendheid verkregen onder den naam siliconen. Deze zijn nauw verwant met kiezelzure esters (aethylsilicaat) en zijn gekarakteriseerd door goede hitte- en waterbestendigheid, uitstekend isolatievermogen en bijzondere elastische eigenschappen. Hoewel de prijs, ca f 25.— per kg, thans nog zeer hoog en de toepassing als verf of lak daardoor tot speciale gevallen beperkt is, kan verwacht worden, dat de ontwikkeling van deze producten zich in belangrijke mate verder zal ontplooiën.

Volledigheidshalve zij nog gewezen op het gebruik van bitumina, eiwitten, (caseïne) en waterglas, waarvan momenteel geen belangrijke nieuwe ontwikkeling is te verwachten.

Oplos- en verdunningsmiddelen.

Vroeger was terpentijn het eenige oplosmiddel. Het verbruik in verf in de U.S.A. is ca. 100 miljoen kg per jaar. Daarnaast zijn petroleumfracties en solvent naphtha's in gebruik gekomen, in het bijzonder groote hoeveelheden lakbenzine. Voor nitrocellulose en vele kunstharsen gebruikt men een groot aantal alcoholen, esters, aethers, ketonen, etc., meestal vrij kostbare vloeistoffen, die geheel verloren gaan en slechts een dunne film doen ontstaan. In de toekomst zal men vooral op dit gebied moeten trachten tot meer economische werkwijzen te geraken. Een mogelijkheid daartoe is bijv. het gebruik van lager moleculaire bindmiddelen, die zich tijdens de droging langs chemischen weg tot groote macromoleculen vereenigen. Het meest vergaande op dit gebied is het gebruik van monomeer als oplosmiddel, dat na uitstriking in een dunne laag overgaat in het polymeer. Deze chemische wijze van droging, die bijv. met allylesters mogelijk is, opent groote perspectieven, doch zal nog wel eenige jaren behoeven voor de praktische uitvoering verwezenlijkt is.

Verder kan men door doelmatige keuze van combinaties van bindmiddelen bijv. phthalaatharsen als weekmaker voor nitrocellulose een lager gehalte oplosmiddel en dus een geringer verlies trachten te bereiken. Vervanging van nitrocellulose door chloorrubber gaat in dezelfde richting.

Toekomstige ontwikkeling der verftechniek.

Na deze beschouwing over de drie hoofdgroepen van verfbestanddeelen is het mogelijk eenige punten aan te wijzen, waarin de toekomstige ontwikkeling van verven en lakken zich zal bewegen.

De toekomstige verven, in het bijzonder die voor buitenwerk, zullen sneller drogend en duurzamer zijn. Het moet mogelijk worden den gemiddelden levensduur van een buitenverfwerk op 10 jaren te brengen i.p.v. 3—5 jaar, zooals met de klassieke producten. Welk een enorme besparing aan materiaal en arbeidsloon dit ten gevolge zal hebben, behoeft niet nader te worden uiteengezet. Hiertoe moeten niet alleen nieuwe producten, maar ook verbeterde werkwijzen worden ingevoerd, zoodat bijvoorbeeld met minder lagen zal worden gewerkt. Thans zijn er dit nog 4 à 5 voor huisschilderwerk, maar dit moet teruggebracht worden tot 2 à 3. Verder zal de schimmelwering nauwkeurig onderzocht moeten worden en tevens zullen insectendoodende verven (DDT) meer toepassing gaan vinden op daartoe bestemde plaatsen (stallen, keukens etc.). Op ieder speciaal gebied, bijv. dat der scheepshuidverven, zullen verbeteringen mogelijk zijn met nieuwe grondstoffen en verftechnieken.

Een voorbeeld van een nieuwe wijze van toepassing is de volgende. Een verfbus, in staat eenige atmosferen druk uit te houden, wordt na vulling met verf bijgevuld met een kleine hoeveelheid vloeibare koolwaterstof, bijv. butagas. Na opening van een met de bus in verbinding staande spuit wordt de verf uit de bus geperst door het butagas, op deze wijze verstooven en op het te verven voorwerp gespoten.

Het voorgaande moge duidelijk hebben gemaakt, dat wij nog midden in de ontwikkeling van de verfbereiding zijn. Samenvattende kan worden opgemerkt:

- 1e. De klassieke pigmenten zullen meer en meer vervangen worden door soorten zoals titaanwit, waarvan de grondstoffenpositie veel gunstiger is.
- 2e. De bindmiddelontwikkeling gaat in de richting van veredelde natuurproducten met voor speciale toepassingen synthetische harsen.
- 3e. Het gebruik van groote hoeveelheden kostbare oplosmiddelen zal meer en meer afnemen.
- 4e. De verftechniek zal vereenvoudigd moeten worden door het aantal lagen te beperken zonder de laagdikte te verminderen.
- 5e. De duurzaamheid van buitenverven zal opgevoerd moeten worden.
- 6e. Nieuwe werkwijzen zullen ontwikkeld worden voor bijzondere toepassingen.

Door deze verbeteringen zullen belangrijke besparingen worden verkregen en de onderhoudskosten van gebouwen, ijzerconstructies en roerende goederen verlaagd worden, terwijl de beperkte grondstoffenvoorraad uit de aardkorst minder snel zal worden opgebruikt dan thans het geval is.

Haarlem, Mei 1946.

Chemisch-Technisch Adviesbureau
Dr. J. RINSE en W. DORST.

CHEMISCHE KRINGEN.

Chemische Kring Breda. Op 18 October 1946 sprak Dr. J. F. Schouten (Eindhoven) over het onderwerp: „Welk photo-mechanisme is voor de lichtgewaarwording verantwoordelijk?”

Na een inleiding over den bouw van het oog, in het bijzonder het netvlies, behandelde spreker het aanpassingsvermogen van het oog, dat zoowel bij belichting van 100.000 lux (direct zonlicht) als van $\frac{1}{2}$ lux (maanlicht) scherp weet te onderscheiden, en voor zeer uiteenlopende belichtingen toch kleurgevoel en kleurgeheugen heeft (wit papier is bij lamplicht geelachtig maar wordt door het oog toch als wit herkend door vergelijking met andere voorwerpen).

De verblindingsmogelijkheden en de daardoor ontstane verschijnselen werden besproken (rechtstreeksche verblindings, verblindings door verstrooiing binnen het oog en diasclerale verblindings). De gevoeligheid van het oog daalt sterk bij verblindings en herstelt zich langzamer naarmate de verblindings langer heeft geduurd. Deze β -adaptatie werd in verband gebracht met het verbruiken en de regeneratie van het rhodopsine (staafjesrood). Ook diffusie van het rhodopsine binnen de staafjes wordt geacht hierbij een rol te spelen. Spreker maakt hier een vergelijking met een sperlaag cel. Ook door de belichting ontstane potentiaalverschillen treden op en hebben grooten invloed op de lichtgewaarwording.

Na afloop van de belangwekkende voordracht beantwoordde spreker nog vele vragen door het geïnteresseerde auditorium gedaan.

Op 15 November hield Dr. J. van der Lee (Wageningen) een voordracht over: „Naoorlogsche problemen bij de broodbereiding in binnen- en buitenland.”

Door de ontwikkeling van de techniek gedurende de laatste halve eeuw is de methode om de zemelbestanddeelen van het endosperm van de graantarwekorrel te scheiden meer en meer geperfectioneerd.

Als gevolg hiervan werd het mogelijk een blanke bloem ter beschikking van de bakkerij te stellen, die hieruit een brood bereidt, dat aan den smaak van het groote publiek voldoet.

Gedurende het laatste decennium heeft de samenstelling van de graankorrel en van de bloem een onderwerp van studie uitgemaakt van physiologen en voedingsscheikundigen, waarbij men speciaal aandacht heeft besteed aan de localisatie van de vitamines en de minerale bestanddeelen in de korrel en in de maalproducten.

Hierbij bleken vooral de samenstelling van scutellum schildjes, kiem en sieuronlaag uit een voedingsoogpunt van groot belang.

In de toekomst zal men in meer of mindere mate moeten kiezen tusschen de productie van een betrekkelijk hoog uitgemalen bloem waarin de natuurlijke vitamines en mineralen nog voor

een groot deel aanwezig zijn en een laag uitgemalen gevitamineerde bloem, waaraan tevens bepaalde zouten zijn toegevoegd.

Na afloop van zijn heldere voordracht beantwoordde de spreker nog vele vragen, over allerlei kwesties aangaande de broodbereiding gedaan.

* * *

Haarlemsche Chemische Kring. Voordracht van Dr. J. Rinse op 11 December a.s. over: „Indrukken van een reis naar Noord-Amerika”, in het Kennemer Lyceum te Overveen. Aanvang 20.00 h. precies.

* * *

Haagsche Chemische Kring. Vergadering op Dinsdag 3 December 1946, des avonds te 8 uur, in „Diligentia”, Lange Voorhout 5.

Voordracht van Ir. J. R. H. van Nieuwehuys, directeur van het Vezelinstituut T.N.O. te Delft, over: „Eenige aspecten van textiel- en papierresearch in de Vereenigde Staten.

Introductie tot deze vergadering aan te vragen en adresveranderingen s.v.p. op te geven aan den eersten secretaris, van Halewijnplein 44, Voorburg.

* * *

Nijmeegsche Chemische Kring. Op Woensdag 27 November, des avonds om 8 uur zal Ir. C. J. Snijders uit Arnhem een lezing houden over het onderwerp: „Astrologie, pharmacie en chemie”, in het gebouw van den Keuringsdienst voor Waren, van Nispenstr. 5.

Introductie op aanvraag toegestaan.

Volgende vergadering waarschijnlijk Woensdag 18 December; sprekers uit eigen kring.

PERSONALIA.

Prof. Ignacy Moscicki †. Een onzer leden maakt ons opmerkzaam op het overlijden op 79-jarigen leeftijd te Versoix nabij Genève van Prof. Ignacy Moscicki, die in September 1927 als president van Polen de opening van de 8ste Conferentie van de Union internationale de la chimie pure et appliquee te Warschau luister bijzette, welke conferentie door onzen langgenoot wijlen Prof. Dr. Ernst Cohen werd gepresideerd en welke door een delegatie van 8 leden der Nederlandsche Chemische Vereeniging werd bijgewoond. Prof. Moscicki was voor zijn presidentschap hoogleeraar te Lwów. Hij is ook hoogleeraar geweest te Fribourg, Zwitserland, naar welk land hij aan den vooravond van de invasie van Polen door de Duitsche en Russische legers was teruggekeerd. Bij hen, die aan de Conferentie te Warschau in 1927 deelnamen, zal dit overlijden menige herinnering wakker roepen.

* * *

Dr. J. R. Hosking †. Op 14 October 1946 is op 52-jarigen leeftijd te zijnen huize „Shell House”, Hedgerley near Slough Bucks (England) overleden Dr. J. R. Hosking.

* * *

Herdenking van het 100-jarig bestaan der Nederlandsche Maatschappij ter bevordering der Pharmacie. In 1942, op 23 April, was het 100 jaar geleden, dat de Nederlandsche Maatschappij ter bevordering der Pharmacie werd opgericht. Kortens hiervoor was de Maatschappij door de bezetters opgeheven. Een openlijke herdenking van het 100-jarige bestaan moest destijds begrijpelijkerwijze achterwege blijven. Deze herdenking heeft nu plaats gevonden op Dinsdag 12 November j.l. in de aula van het Indisch Instituut te Amsterdam. Tegelijk met dit jubileum der Maatschappij werd ook het 100-jarige bestaan van het Departement Amsterdam der Maatschappij herdacht. Een receptie door het Bestuur der Maatschappij besloot de feestelijke bijeenkomst.

* * *

Nobelprijzen voor Chemie en Natuurkunde. Naar de dagbladen vermelden is de Nobelprijs voor chemie verdeeld tusschen drie Amerikaansche chemici. De eene helft van den prijs komt ten goede aan Dr. James B. Sumner van de Cornell University voor zijn onderzoekingen op het gebied van het kristallisatievermogen van enzymen; de andere helft is toegekend aan Dr. Wendell M. Stanley en Dr. John H. Northrop van het Rockefeller Instituut voor medisch onderzoek in Princetown voor hun onderzoekingen op het gebied der enzymen en viruseiwitten.

De Nobelprijs voor natuurkunde is toegekend aan Prof. Percy William Bridgman van de Harvard University voor zijn onderzoekingen op het gebied der hooge-druk-physisca.

* * *

Bij Koninklijk Besluit van 5 October 1946 zijn voor een tijdvak van zes jaren benoemd tot tijdelijke leden van het Bestuur der Voedingsorganisatie T.N.O. Dr. C. Banning, Geneeskundig Hoofdinspecteur van de Volksgezondheid en Prof. Dr. H. W. Julius, hoogleeraar-directeur van het hygiënisch laboratorium der Rijksuniversiteit te Utrecht. Prof. Julius is tevens tot voorzitter van het Bestuur gekozen en neemt als zoodanig de plaats in van Prof. Dr. H. R. Kruyt, die tevoren deze plaats innam.

* * *

Aan de Technische Hoogeschool te Delft zijn geslaagd voor het ingenieursexamen voor scheikundig ingenieur, de heeren J. J. Beeks, P. H. de Bruin, M. Caviat, H. van den Doel, P. P. Gardieners, H. V. P. Heukensfeldt Jansen, R. Jonckheer, G. J. J. van der Laan, W. May en R. N. G. Zeegers (met lof).

* * *

Aan de Rijksuniversiteit te Utrecht zijn geslaagd voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde, letter g, mejuffrouw T. Westerhuis en de heer J. H. de Bruyn; letter f, de heer Th. van der Plas.

* * *

Aan de Vrije Universiteit te Amsterdam is geslaagd voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak scheikunde, de heer W. G. Aldershoff; voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde, letter e, de heer H. J. Veenendaal.

* * *

Aan de Rijksuniversiteit te Groningen is geslaagd voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde, letter I, de heer T. H. J. Huisman.

* * *

Aan de Rijksuniversiteit te Leiden zijn geslaagd voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak pharmacie mejuffrouw A. C. Hoos en de heer Go Lam San.

* * *

Aan de Universiteit van Amsterdam is bevorderd tot apotheker de heer L. van Buren Lensinck.

* * *

Prof. Dr. Ir. C. P. Mom is met ingang van 1 November i.l. benoemd tot directeur van het Rijksinstituut voor zuivering van afvalwater te 's-Gravenhage.

* * *

Drs. E. D. Kunst te Groningen is met ingang van 11 November benoemd tot fysisch chemicus bij de researchafdeeling van het Keramisch Instituut T.N.O.

* * *

Dr W. B. Deijs werd per 1 Juli 1946 benoemd tot scheikundige-afdeelingsschef aan het Centraal Instituut voor Landbouwkundig Onderzoek te Wageningen.

* * *

Dr. P. H. Hermans, leider van het Instituut voor Cellulose-Onderzoek van de N.V. Research te Utrecht, vertrok op 15 November naar Amerika om daar op uitnodiging van Prof. H. Mark (Polytechnic Institute of Brooklyn) en van Dr. O. Maass (Pulp and Paper Research Institute of Canada) op verschillende plaatsen voordrachten te houden „over het in het Instituut voor Cellulose-onderzoek verrichte werk”.

* * *

Ned.-Indië. In Nederland gearriveerd:
Drs. G. Verhaar, Daendelstraat 35, 's-Gravenhage.

* * *

Organisatie van natuurphilosophische en technologische faculteiten in Nederland. Het dagelijks bestuur van bovenvermelde organisatie heeft zich voor 1946—1947 als volgt samengesteld:

C. Vouïte, praeses.
A. H. Holtz, Ab-actis, Catharijnesingel 89bis, Utrecht.
J. C. Lindeman, fiscus, giro nr. 158635.

* * *

Het Bestuur van de Amsterdamsche Studenten Vereeniging Natuur-Philosophische Faculteit heeft zich voor het vereenigingsjaar 1946—1947 als volgt samengesteld: R. van Lieshout, praeses; W. Th. Binnerts, vice-praeses; mej. D. Stapel, ab-actis, Singel 402, Amsterdam-C, (tel. 36915); J. H. C. Jansen, questor, gem. giro N 49; A. F. J. Smit, assessor I; mej. L. Woudenberg, assessor II.

ONTVANGEN BOEKEN ¹⁾.

A.

- M. Déribéré, Les applications industrielles du pH, 3ème édition. Dunod, Paris, 1946, 17 × 25 cm, XII + 367 pp., 116 fig., frs. 520.—
- Dr. Ir. D. van Duyn, Beginselen der kwantitatieve chemische analyse. Waltman, Delft, 1946, 16 × 25 cm, 184 pp., 83 fig., geen prijs.
- A. F. Holleman, Leerboek der chemie, Deel II: Organische chemie, geheel opnieuw bewerkt door Dr. J. P. Wibaut, 15e druk. J. B. Wolter's Uitg. Mij., Groningen-Batavia, 1946, 15 × 24 cm, XVI + 848 pp., geb. f 17.50.
- R. Kronig, Leerboek der natuurkunde. Deel I: Inleiding, mechanica, trillingen en golven, phaenomenologische electriciteitsleer en physische optica door P. H. van Cittert, R. Kronig, P. van der Leeden en G. J. Sizoo. Scheltema & Holkema's Boekhandel en Uitg. Mij. N.V., Amsterdam, 1946, 16 × 25 cm, X + 427 pp., 111 fig., geb. f 16.50.
- H. A. J. Pieters en D. W. van Krevelen, The wet purification of coal gas and similar gases by the Staatsmijnen-Otto-Process. Monographs on the progress of research in Holland during the war. Editorial Board R. Houwink, Delft, J. A. A. Ketelaar, Amsterdam. Elsevier Publ. Co., Inc., Amsterdam-New-York, 1946, 15 × 21 cm, 55 pp., 26 fig., f 3.50.
- M. Sacksioni, Volksvijand no. 1, T.B.C. de sluipmoordenaar. Uitg. Nieuwe Wieken, Amsterdam, 1946, 13 × 19 cm, 32 pp., f 0.70. (100 à f 0.65, 250 à f 0.60, 500 à f 0.55, 1000 à f 0.50).
- H. G. K. Westenbrink, Practicum der physiologische chemie, derde druk. D. B. Centen's Uitg. Mij., Amsterdam, 1946, 16 × 24 cm, VI + 151 pp., 25 fig., f 5.50.
- J. P. Wibaut en A. J. P. Wibaut—van Gastel, Practicum der organische chemie, vierde druk. J. B. Wolters' Uitg. Mij. N.V., Groningen—Batavia, 1946, 15 × 24 cm, VIII + 210 pp., geb. f 6.—
- E. H. Wiebenga, Van raden tot zien. Rede uitgesproken bij de aanvaarding van het ambt van hoogleeraar aan de Rijksuniversiteit te Groningen op Zaterdag 19 October 1946. J. B. Wolters' Uitgevers Mij. N.V., Groningen—Batavia, 1946, 16 × 24 cm, 16 pp., f 0.90.
- E. C. Wiersma †, Warmteleer, derde druk. M. Nijhoff, 's-Gravenhage, 1946, 16 × 24 cm, 120 pp., 59 fig., f 5.60.

C.

- H. Barron, Modern plastics, 2nd impr. Chapman & Hall, Ltd., Londen, 1946, 15 × 22 cm, XV + 680 pp., 250 ills.; geb. 42 sh.
- E. J. Bowen, The chemical aspects of light, 2nd ed. revised. At the Clarendon Press, Oxford, 1946, 15 × 23 cm, 300 pp., geen prijs.

Verslag van de Vergadering der Internationale Commissie voor Vetten en Oliën.

Gedurende de bijeenkomst van de Union Internationale de Chimie van 23—27 Juli 1946 te Londen, heeft ook de daarbij aangesloten commission pour l'étude des matières grasses vergaderd.

De laatste maal was zij bijeen geweest in 1938 te Rome; het plan om in September 1939 te Berlijn bijeen te komen, is door den toen ingetreden oorlogstoestand niet tot uitvoering gekomen.

Ter vergadering waren thans aanwezig vertegenwoordigers van Frankrijk (Margaillan en Wolff), Groot-Brittanje (Lee), Nederland (Voerman), Tsjecho-Slowakije (Vesely) en Zwitserland (Sturm en Weder). Het voorzitterschap werd vervuld door Voerman, het secretariaat door Margaillan; de eigenlijke secretaris der Commissie, Vizern, was op het laatste oogenblik verhinderd te komen.

Bij de besprekingen werd aangesloten bij hetgeen indertijd te Rome was vastgesteld en aldaar voorbereid. Aan de hand der

¹⁾ De onder A vermelde boeken kunnen door de leden ter bespreking worden aangevraagd; de onder B vermelde worden aan dengene, die daarvoor belangstelling heeft, zonder meer afgestaan; in geval zich meer dan één gegadigde aanmeldt, beslist het lot aan wien het gevraagde zal worden toegekend; de onder C vermelde zijn ter recensie aangeboden door den British Council, moeten na bespreking aan een door ons aan te wijzen bibliotheek worden afgestaan.

resultaten van de door de verschillende nationale commissies gedane onderzoekingen, welke resultaten nog vóór September 1939 waren rondgezonden, doch enkele deelnemers niet meer hadden bereikt, werd het volgende overeen gekomen.

1. **Bepaling van het oliegehalte in oliezaden.** De bepaling dient, uitgaande van 10 gram van het gemalen materiaal, te geschieden door extractie met petroleumaether van 40°—60° C of 50°—70° C kookpunt. Algemeen achtte men n.hexaan het meest aangewezen extractiemiddel, dat echter voorloopig nog bezwaarlijk verkrijgbaar is. In het analyse-rapport dient de soort van het gebezigde extractiemiddel te worden vermeld. Het fijnmālen der zaden dient zoodanig te geschieden, dat noemenswaardige verwarming wordt vermeden. Voor de tweede extractie dient opnieuw te worden fijn gewreven met zand in een mortier tot een zeer fijn poeder.

Bij eenigszins vochtige waar verdient het aanbeveling om in het extractie-apparaat boven de, het poeder bevattende, huls een in filtreerpapier gewikkeld pakje te plaatsen, dat 4 à 5 gram watervrij natriumsulfaat bevat. De resultaten zijn op te geven met 1 decimaal.

2. **Bepaling van chloriden in zeep.** Van de 3 verschillende, door de nationale commissies onderzochte methodes, bleek de van Zwitsersche zijde voorgestelde de beste en meest overeenstemmende resultaten te geven en algemeen geprefereerd te worden.

Besloten werd deze methode aan te nemen.

Hierbij wordt 5 gram zeep in een maatkolf van 200 cm³ opgelost in ongeveer 50 cm³ warm water. Daarna worden 5 cm³ sterk salpeterzuur en 25 cm³ 1/10 n zilvernitraat toegevoegd. Na goed omschudden, eventueel even op het waterbad verwarmen, afkoelen en aanvullen wordt gefiltreerd, waarbij de eerste 20 cm³ filtraat worden weggedaan. Vervolgens worden 100 cm³ van het filtraat met rhodaanoplossing getitreerd.

3. **Bepaling der totale vetzuren in zeep.** De reeds in 1938 door de commissie aangenomen methode (aanzuren van de zeepoplossing met zuur, uitschudden der vetzuren met aether en, na verdampen hiervan, de vetzuren drogen en wegen) werd aangehouden. Daarnaast werd echter, speciaal voor de vluchtige vetzuren bevattende zeepen en voor arbitragegevallen, de van Nederlandsche zijde voorgestelde methode aangenomen. Deze bestaat daarin dat de vetzuren, verkregen door aanzuren, oplossen in aether en afdestilleeren van het grootste gedeelte van den aether, opgenomen worden in alcohol en met 0,5 n alcoholische natronloog op phenolphthaleïen worden geneutraliseerd. De alcohol wordt dan afgedestilleerd en de verkregen natriumzeep gedurende ½ h bij 120° gedroogd en vervolgens gewogen.

4. **Bepaling van totaal vrij alkali in zeep.** De van Fransche zijde hiervoor voorgestelde methode was bij onderzoek door de meeste commissies het beste gevonden en werd aangenomen.

Zij bestaat hierin dat 10 gram zeep onder zachte verwarming worden opgelost in 100 cm³ alcohol van 80 %, waarin een bekende kleine hoeveelheid vetzuur (bijv. 1 g stearinezuur) is opgelost. Na het in oplossing gaan der zeep wordt het nog aanwezige vrije zuur terug getitreerd, terwijl daarnaast 100 cm³ van de alcoholische vetzuuroplossing worden getitreerd.

Inzake de bepaling van alkali, aanwezig in den vorm van hydroxyde of carbonaat, bestond nog geen eenstemmigheid. Een verder onderzoek hierover zal aan de hand van een Zwitsersche methode worden ingesteld.

5. **Bepaling van hars in zeep.** Hieromtrent was nog geen overeenstemming bereikt; twee methodes zullen alsnog worden bestudeerd.

6. **Vluchtige oplosbare en onoplosbare vetzuren in vetten.** Bij de bepaling van de vluchtige oplosbare vetzuren (RMW-getal) was voldoende overeenstemming bereikt; bij die van de vluchtige onoplosbare vetzuren (Polenskegetal) was de overeenstemming minder. Nagegaan zal nog worden waardoor de gevonden verschillen zijn veroorzaakt.

7. **Bepaling der sterinen.** De methode hiervoor (met digitonine) had moeilijkheden opgeleverd, 1o, omdat digitonine niet overal beschikbaar was en 2o, omdat enkele vetten (bijv. karitévet) zich afwijkend gedroegen. Deze bepaling zal nog nader worden bestudeerd.

Voor de volgende bijeenkomst, die in Juli 1947 waarschijnlijk weer te Londen zal plaats vinden, zullen nog worden bestudeerd het rhodaangetal, het getal van Lea en de analyse van soapstocks. In deze laatste is het gewenscht te kunnen bepalen: vrije vetzuren, als zeep gebonden vetzuren, neutraal vet en onzuiverheden.

G. L. VOERMAN.

Economische berichten.

Vijandelijke Octrooien en Merken.

Het Bestuur van de Stichting Beheer Vijandelijke Octrooien en Merken maakt het volgende bekend, naar aanleiding van vele vragen, die in den laatsten tijd gesteld zijn ten aanzien van de gedragslijn die gevolgd zal worden inzake de voormalige Deutsche octrooien en merken:

1. Op de intergeallieerde conferentie, die in Londen in Juli jl. is gehouden, is een regeling ontworpen, volgens welke onderdanen van ondertekenende landen een gratis niet-exclusieve licentie zullen kunnen verkrijgen van alle Deutsche octrooien, waarvan niet reeds rechten aan geallieerde burgers in de ondertekenende landen waren toegekend.

Deze regeling zal van kracht worden, indien deze vóór 1 Januari a.s. door zeven landen zal zijn ondertekend. Tot dusverve hebben Engeland, Frankrijk, Nederland en de Vereenigde Staten geteekend, zoodat nog geenszins vaststaat, of deze regeling inderdaad bindend zal worden.

Daarbij komt, dat tegen een bepaald onderdeel van deze regeling van Nederlandsche zijde nog bezwaren zijn gerezen, die thans onderwerp uitmaken van een nader overleg.

In verband hiermede is aan de Directie van de Stichting Octrooi-beheer opgedragen, zich verder te oriënteren over de belangstelling die er bestaat voor het verkrijgen van licenties van voormalige Deutsche octrooien in Nederland. Geenerlei beslissing zal echter kunnen worden genomen, alvorens vaststaat, of de regeling bedoeld in alinea 1 in werking treedt.

2. Ook ten aanzien van de voormalige Deutsche merken is nog geen definitief standpunt ingenomen, daar ook op dit gebied sinds kort te Brussel internationaal overleg aan den gang is.

Intusschen is aan de Directie van de Stichting verzocht, zich te oriënteren ten aanzien van de commercieele belangstelling die er in Nederland voor deze Deutsche merken bestaat.

In afwachting van het resultaat van het internationale overleg zullen geen beslissingen betreffende merken genomen worden.

Handels- en betalingsovereenkomst tusschen Nederland en Tsjecho-Slowakije verlengd.

Op 28 October jl. werd een overeenkomst geparafeerd, waarbij het handels- en betalingsverkeer tusschen Nederland en Tsjecho-Slowakije voor een periode van een jaar, te rekenen van 20 October jl. af, werd geregeld.

Voor zoover het den export van Tsjecho-Slowakije naar Nederland betreft, zijn contingenten vastgesteld voor de volgende producten: hout, papier, metaalwaren, zooals walsproducten, halfproducten, verschillende machines, motoren, automobielen, werktuigen, enz., keramische producten, pharmaceutische en chemische producten, textielwaren, landbouwproducten, enz.

De producten, die Nederland naar Tsjecho-Slowakije zal uitvoeren zijn: landbouwproducten, chemische producten, textielwaren, metaalwaren, pharmaceutische producten, tabak, Philipsproducten en koloniale producten.

De Nederlandsche uitvoer in October hooger dan in September 1946.

Volgens de door het Centraal Bureau voor de Statistiek samengestelde voorloopige cijfers bedroeg de uitvoer in October 487.972 ton (v. m. 314.215) tegen een waarde van 110,2 miljoen gulden (v. m. 91,6).

In het uitvoerbedrag over October waren begrepen 13 miljoen voor bloembollen, 9 miljoen voor aardappelen en 5 miljoen voor radio-artikelen.

Een lichte stijging van het indexcijfer van groothandelsprijzen.

De indexcijfers der drie hoofdgroepen, waaruit het totaal-indexcijfer van de groothandelsprijzen wordt samengesteld, gaven alle van Augustus op September 1946 een lichte verhooging aan. Het totaal-indexcijfer vertoonde daardoor een stijging van 0,8 % en kwam van 257,1 op 259,2.

Voor Voedingsmiddelen bedroeg de verhooging 0,8 %. De oorzaak lag in de verhooging van den grondprijs voor melk en in de schommeling der graanprijzen op de markt te Groningen. Voor den consument hebben deze stijgingen geen verhooging tengevolge.

Voor grondstoffen bedroeg de stijging slechts 0,4 %. De prijzen van enkele geïmporteerde grondstoffen voor de chemische-, de papier- en de textielindustrie waren weinig hooger.

Voor de afgewerkte producten steeg het indexcijfer met 0,9 %. Oorzaak hiervan waren de hogere importprijzen van enkele keramische artikelen, cement, kluitkalk en kunstmeststoffen.