

Chemisch Weekblad

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING

Verantwoordelijk Redacteur: Ir. J. P. F. Huese, 's-Gravenhage, tel. 554387 / Redactie-Commissie: Prof. Dr. Jan Smit, voorzitter, Ir. J. P. F. Huese, secretaris, Prof. Dr. Ir. P. M. Heertjes, Prof. Ir. J. G. Hoogland, Dr. J. Kalff, Dr. C. P. A. Kappelmeier en Dr. T. van der Linden, ged. lid.

Redactie-bureau: 's-Gravenhage, Lange Voorhout 5, tel. 110744 / Uitgave: D. B. Centen's Uitg.-Mij., Sarphatikade 12, Amsterdam

INHOUD

Verenigingsnieuws

99ste Algemene Vergadering. — Mededelingen van het Secretariaat. — Agenda van Vergaderingen. — Examens voor Analyst en Materiaallaborant. — Chemische Kringen. — Mededelingen van verwante verenigingen. — Mededelingen van verschillende aard. — Aangeboden betrekkingen. — Gevraagde betrekkingen.

Verhandelingen, Overzichten, Verslagen

Prof. Dr. Ir. P. M. Heertjes en E. E. Hekman, Reiniging van het fabriekswater van de aardappelmeelfabrieken met behulp van een kationenuitwisselaar (Dusarit).

Dr. H. A. Boekenoogen, De oxydatie van onverzadigde vetzuren esters.

Bibliotheek en Documentatiewezen

Dr. W. Scholten, Duitse boeken en tijdschriften (aanvulling).

Boekaankondigingen

Personalia

Vraag en Aanbod

Allerlei nieuws op chemisch en verwant gebied

Korte economische berichten

Rectificaties

Aanmelding voor gezamenlijke lunch

In herinnering wordt gebracht dat de aanmelding tot deelneming aan de gezamenlijke lunch om 12.30 uur in de bovenzaal van Café Restaurant „de Kroon”, Rembrandtplein 17, uiterlijk tot Maandag 15 December kan geschieden.

De prijs bedraagt f 3,— per persoon, excl. fooi (ter plaatse te voldoen).

Secties

Mededelingen van het Secretariaat

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

Dr. J. J. Manley, fellow of Magdalen College, lid van de Nederlandsche Chemische Vereeniging, is op 24 Maart 1946 overleden.

* * *

Te Nijmegen overleed op 3 December in de ouderdom van 86 jaar Dr. E. A. Klobbie, oudleraar H.B.S. en gymnasium te Nijmegen, lid der Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Het in het Chemisch Weekblad van 11 October 1947 onder 181 genoemde candidaat-lid is thans aangenomen als buitengewoon lid van de Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Candidaat-leden per 1948

- 105: Have (P. ten), dipl. ing. E.T.H., Delft, Annastraat 29; voorgesteld door Dr. G. J. van Veersen en Dr. G. J. van Amerongen, beiden te 's-Gravenhage.
- 106: Kruyt (D. E. L.), tech. stud., Delft, Nieuwelaan 40; voorgesteld door Dr. Ir. W. H. Zaaijer te 's-Gravenhage en Ir. M. C. Tuyn te Voorburg.
- 107: Nieuwsteeg (A. A.), chem. cand., Utrecht, A. Matthaeslaan 23; voorgesteld door Prof. Dr. J. M. Bijvoet te Utrecht en Dr. A. L. Th. Moesveld te Hilversum.
- 108: Noorderhaven (L.), tech. stud., Haarlem, Heemsteedschedreef 251; voorgesteld door Ir. H. Zijlstra en Dr. J. H. van der Grient, beiden te Haarlem.
- 109: Revallier (Ir. L. J.), Delft, Julianalaan 112, assistent a. d. T. H.; voorgesteld door Ir. W. J. Hessels en Drs. J. van Steenis, beiden te Delft.
- 110: Rijnders (Dr. G. W. A.), Hilversum, Orionlaan 18, scheik. b. d. B.P.M.; voorgesteld door Prof. Dr. J. A. A. Ketelaar en Dr. H. Gerding, beiden te Amsterdam.
- 111: Scheers (H. J. H.), chem. stud., Utrecht, Dantelaan 11; voorgesteld door Dr. Th. Strengers en Drs. H. J. Wigman, beiden te Utrecht.
- 112: Touw (C. L. van der), chem. stud., Leiden, Rijn- en Schiekade 20; voorgesteld door Prof. Dr. C. J. F. Bötcher te Leiden en Dr. T. van der Linden.
- 113: Wahlen (J. J. G.), tech. stud., Delft, Koornmarkt 73 A; voorgesteld door Prof. Dr. G. Meijer te Wassenaar en Mej. Dr. Ir. A. E. Korvezee te Delft.
- 114: Wal (A. A. van der), chem. cand., Amsterdam-C, Gelderschekade 5 III; voorgesteld door Prof. Dr. J. A. A. Ketelaar en Dr. H. Gerding, beiden te Amsterdam.
- 115: Winkler (Prof. Dr. K. C.), Utrecht, Dr. J. P. Thijsselaan 85; voorgesteld door Dr. Ir. P. H. Hermans, de Bilt en Dr. D. Vermaas te Baarn.
- 116: Funcke (A. B. H.), chem. cand., Amsterdam-W., van Speykstraat 124 II;

VERENIGINGSNIEUWS

99ste ALGEMENE VERGADERING

der

NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING

op Vrijdag 19 December 1947

te AMSTERDAM.

Het volledige programma van deze vergadering is opgenomen in de Chemische Weekbladen van 29 November en 6 December j.l.

Aanvulling

Vacatures:

Voordrachten:

Redactiecommissie Chemisch Jaarboekje.

Dr. G. L. Voerman 1. Dr. F. Hoeke, 's-Gravenhage.
2. Dr. M. M. H. T. Eug. Beljaars, Nijmegen.

Uitbreiding 1. Drs. J. W. Zwartsenberg, Leiden.
2. Dr. J. M. van Santen, Eindhoven.

Rectificatie

In de Begroting voor 1948, Chemisch Weekblad van 6 December, blz. 772, staat: Pensioen Dr. W. P. Jorissen f 1.700,—, hetgeen moet zijn f 1.000,—.

- 117: Minnema (L.), chem. cand., Amsterdam-Z., Deurloostraat 85 III;
 118: Samson (S.), chem. stud., Amsterdam-W., Postjeskade 207 I;
 119: Stelt (C. van der), chem. cand., Amsterdam-W., p.a. Mevr. Hofman, Bos en Lommerweg 229 I; allen voorgesteld door Prof. Dr. Ir. J. Coops en Dr. E. van Dalen, beiden te Amsterdam.
 Onderstaande candidaat-leden, resp. buitengewoon en gewoon lid van de Vlaamse Chemische Vereniging, worden voorgesteld als geassocieerde leden van de Nederlandsche Chemische Vereeniging:
 120: Meyer (A.), chem. stud., Brugge (België), Karel de Stoutelaan 140.
 121: Muid (Professor Dr. W.), Leuven (België), hoogleraar aan de hogeschool.

Adreswijzigingen, aanvullingen, enz. van de ledenlijst 1947

- Blz. 25: Aldershoff (Drs. W. G.), Leiden Zoeterwoudscheisingel 11.
 „ 28: Benninga (H.), chem. stud., Groningen, Buiten Damsterdiep 40.
 „ 29: Berntsen (Drs. C. R.), Nijmegen, Berg en Dalscheweg 85.
 „ 43: Dubel (Drs. E. J.), Laren (N.-H.), Sanatorium „Hoog-Laren”.
 „ „: Duin (Drs. H. van), Oss, Kortvoirtsestraat 109.
 „ 46: Fesevur (J. H.), chem. cand., Schalkhaar bij Deventer, Donskampken, Riele 6 a.
 „ 48: Gerritsen (Th.), chem. cand., Utrecht, Nassaustr. 19.
 „ 49: Graaf (J. van der), Hilversum, Hooge Laarderweg 88 A.
 „ 52: Handel (Mej. Dra. C. R. van den), Rotterdam-O., Rozenburglaan 45.
 „ 56: Homans (Mej. Ir. L. N. S.), Buitenzorg, Java (N.O.I.), J. P. Coenweg 16.
 „ 57: Houweninge (Ir. J. van), Rotterdam-W., Keileweg 8.
 „ 64: Knotnerus (Drs. J.), Hengelo (O.), Anninksweg 24.
 „ 76: Milo (Ir. G. J.), Tilburg, O. Goirlescheweg 112 A.
 „ 80: Ochtman (Ir. W. A.), Hengelo (O.), Julianalaan 32.
 „ 81: Ommeren (Drs. C. van), 's-Gravenhage, Kijfhoeklaan 86.
 „ 87: Rietveld (Ir. J. F.), Rijswijk (Z.-H.), Bilderdijklaan 50.
 „ 93: Smit (J.), chem. cand., Utrecht, Pelmolenplantsoen 4.
 „ 101: Verhaar (Drs. C.), Buitenzorg, Java (N.O.I.), p.a. Proefstation West Java.
 „ 105: Vuuren (T. van), ap., Veldpostkantoor Batavia, Postkantoor Hollandia (N. Guinea).
 „ 107: Welie (Ing. S. J. van), Bandoeng, Java (N.O.I.), Dr. de Grootweg 5.

Wie kent het adres van:

N. Kloots, vroeger Bilthoven, Soestdijkerweg 231;
 Ir. H. T. Kwik, vroeger Delft (vertrokken naar Indië);
 S. Wiegiersma, Winschoten, Blijhamsterstraat 13 B.?

Met mededeling zal men den secretaris zeer verplichten.

Agenda van Vergaderingen

- 13 Dec. Ned. Ver. voor Biochemie (Amsterdam): Symposium over aspecten van het virusproblem. Zie het volledige programma in Chem. Weekblad, pg. 738.
 15 Dec. Chemische Kring Eindhoven, den Bosch e.o. (Eindhoven): Prof. Dr. E. Havinga: „Enige aspecten en resultaten van het hedendaagse Biochemische onderzoek”, Zie Chem. Weekblad, pg. 774.
 15 Dec. Twentse Chemische Kring (Hengelo): L. A. Driessen, Moderne opvattingen over het antieke purper. Zie Chem. Weekblad, pg. 787.
 15 Dec. } Lezingen van Prof. Urey te Leiden, Utrecht en
 16 „ } Amsterdam.
 17 „ } Zie Chem. Weekblad, pg. 788.
 16 Dec. Arnhemse Chemische Kring (Arnhem): Dr. D. Th. ter Horst, De slingertankinstallatie van de Willem Ruys. Zie Chem. Weekblad, pg. 787.
 16 Dec. Chemische Kring Breda (Breda): Dr. A. Tasman, Een en ander over de oorsprong van het leven. Zie Chem. Weekblad, pg. 787.

- 16 Dec. Utrechtse Chemische Kring (Utrecht): Prof. Dr. M. Minnaert, De buitenste omhullingen der zon met vertoning van de protuberansfilm. Zie Chem. Weekblad, pg. 774.
 17 Dec. Arnhemse Chemische Kring (Arnhem): Dr. A. C. Schuffelen, De vruchtbaarheid van de bodem. Zie Chem. Weekblad, pg. 787.
 17 Dec. Delftse Chemische Kring (Delft): Dr. J. F. Arens, Synthetische producten met vitamine-A-werking. Zie Chem. Weekblad, pg. 787.
 17-18 Dec. Papier-technische dagen 1947 te Delft en Amsterdam. Zie het volledige programma in Chem. Weekblad, pg. 738.
 19 Dec. Algemene Vergadering der Ned. Chem. Vereeniging, Sectievergaderingen. Zie Chem. Weekblad, pg. 770, 774 en 785.
 20 Dec. Ned. Natuurk. Vereniging (Amsterdam): Symposium over electronenprocessen in isolatoren en halfgeleiders. Zie het volledige programma Chem. Weekblad, pg. 783.

Examens voor Analyst en Materiaallaborant

De aanmelding voor het Analystexamen eerste gedeelte (inclusief het Vereenvoudigde examen) en het Materiaallaborants-examen eerste gedeelte dient te geschieden voor uiterlijk 2 Januari a.s., die vóór de klinische analystexamens voor uiterlijk 24 December a.s. Omtrent de voorwaarden zie men de uitvoerige oproepen in het Chemisch Weekblad van 6 December j.l.

Secties

Sectie voor fysieke en kolloid chemie

Vergadering op 19 December 1947 om 14.00 uur in de grote collegezaal van het laboratorium voor algemene en anorganische scheikunde, Nieuwe Prinsengracht 126, Amsterdam.

Programma:

- 14.00 uur: Dr. F. A. Kröger (Eindhoven), Aard van de centra der blauwe fluorescentie in zinksulfide.
 ca. 15.00 uur: Prof. Dr. J. A. A. Ketelaar, Infrarood-absorptie van KH_2PO_4 in verband met ferroelectriciteit.

Nederlandsche Vereeniging voor Fotografie en Fotochemie

Sectie van de Nederlandsche Chemische Vereeniging en van de Nederlandsche Natuurkundige Vereeniging.

Vergadering op Vrijdag 19 December 1947 des namiddags om 2 uur in de collegezaal van het Geologisch Instituut, Nieuwe Prinsengracht 130, Amsterdam-C.

Agenda:

1. Opening door de Voorzitter.
2. Verkiezing nieuwe bestuursleden. (Vacatures: Prof. Dr. A. C. S. van Heel, Dr. A. van Kreveld en Dr. H. J. van Opstall. Nieuw op te nemen lid).
 Het bestuur stelt candidaat:
 In plaats van Prof. Dr. A. C. S. van Heel: *Dr. B. S. Blaisse* te Delft.
 In plaats van Dr. A. van Kreveld: *Dr. P. M. van Alphen* te Eindhoven.
 In plaats van Dr. H. J. van Opstall: *Dr. G. W. A. Rijnders* te Amsterdam.
 Als nieuw bestuurslid: de heer J. H. van der Meer, Dir. Inst. Grafische Techniek.
3. Jaarverslag van de Secretaris.
4. Jaarverslag van de Penningmeester.
5. Rapport van de Kascommissie.
6. Bespreking en voorlopige vaststelling van het programma voor 1948.
7. Voordracht van Dr. B. S. Blaisse: Reflectievermindering en vermeerdering van glas. (14.30—15.15), waarna discussie.
8. Voordracht van Prof. Dr. W. G. Burgers: mede namens Ir. J. N. Kooy en Ir. E. A. Mesritz: Röntgenografisch onderzoek van belichte zilverhalogenide kristallen en -emulsies. (15.30—16.00), waarna discussie.

9. Voordracht van Dr. J. de Jonge: De ontleding van o-hydroxydiazonium verbindingen door licht. (16.15—17.00), waarna discussie.
10. Rondvraag en sluiting.

Namens het bestuur:
Dr. H. J. van Opstall, secretaris.

Chemische Kringen

Arnhemse Chemische Kring. Op de vergadering van 17 December a.s. om 20 uur in de Bordelaise, Verperweg 2, spreekt Dr. A. C. Schuffelen over: „De vruchtbaarheid van de bodem”.

Op 16 December a.s. spreekt voor de Arnhemse Natuurkundige Kring in het Christelijk Lyceum aan de Utrechtse weg Dr. D. T. H. J. ter Horst over: „De slingertankinstallatie van de Willem Ruys”. Aanvang 20 uur. Leden van de Arnhemse Chemische Kring hebben toegang tot deze vergadering.

Chemische Kring Breda. Vergadering op Dinsdag 16 December 1947 te 8.30 uur n.m. in het „Wapen van Nassau”, Prinsenkade 7, Breda.

Spreker: Dr. A. T a s m a n, scheikundige bij het Rijks Instituut voor de Volksgezondheid; Onderwerp: „Een en ander over de oorsprong van het leven”. Problemen van de Generatio Spontanea (Spallanzani, Redi, Pasteur enz.) en onderzoeken over bacteriophag en Virus (d'Hérelle, Twort, Booy, Kluyver, Janssen enz.).

Deze voordracht wordt met een aantal fraaie lantaarnplaatjes toegelicht.

Delftse Chemische Kring. Vergadering op Woensdag 17 December om 8, uur in het laboratorium voor microbiologie, Nieuwe Laan, Delft. Dr. J. F. Arens (Oss) zal spreken over: „Synthetische producten met vitamine-A-werking”.

Twentse Chemische Kring. Vergadering op Maandag 15 December te 20 uur in Hotel Deters, Beursstraat, Hengelo. Agenda: Bestuursverkiezing. Contributie-regeling. Gewenste lezingen. Rondvraag.

Hierna spreekt ons lid de heer L. A. Driessen over „Moderne opvattingen over het antieke puer”.

Mededelingen van verwante verenigingen

Symposium over electronenprocessen in isolatoren en halfgeleiders

georganiseerd door de Nederlandse Natuurkundige Vereniging op Zaterdag 20 December 1947, in de collegezaal van het Natuurkundig Laboratorium der Universiteit van Amsterdam, Plantage Muidergracht 6 te Amsterdam (Zie ook Chem. Weekblad van 6 December, blz. 783).

Korte inhoud van de voordrachten.

Inleiding door R. Kronig.

De bronnen, waaruit inlichtingen kunnen worden verkregen omtrent het gedrag der electronen in niet- en halfgeleiders zijn enerzijds het elektrische geleidingsvermogen, bij niet-geleiders teweeg gebracht door bestraling of door beschieting met snelle deeltjes, bij half-geleiders door thermische agitatie; anderzijds de optische verschijnselen in de ruimste zin des woords, die zich bij deze stoffen voordoen; te weten röntgenemissie- en absorptiespectra, vooral in het gebied der zachte röntgenstralen, voorts absorptie- en luminiscentiespectra in het ultraviolette en zichtbare spectraalgebied, hun beïnvloeding door verschillende factoren zoals verontreinigingen en de temperatuur, en bij de phosphorescentiespectra speciaal hun verloop met de tijd, nadat de exciterende lichtbron is uitgeschakeld.

Het door Bloch ontwikkelde model, waarbij de electronen in kristallen verondersteld worden in een periodiek potentiaalveld te lopen, heeft ook bij deze vraagstukken goede diensten bewezen. Echter bleek het toch noodzakelijk de theorie op verschillende punten aan te vullen. Vooral het werk van Gurney en Mott verdient in dit verband te worden genoemd.

De theorie van de electronentoestanden in vaste stoffen, door D. Polder.

In de eerste plaats worden de vereenvoudigde veronderstellingen besproken, die men gewoonlijk invoert om tot een theoretische behandeling van de electronentoestanden in vaste stoffen

te komen. Stilstaande kernen en het toekennen van een „baan” met bepaalde energie aan ieder electron. Twee soorten benaderingen voor deze electronenbanen zijn gebruikelijk: die van het „atomic orbit” type en die van het „crystal orbit” type. De moeilijkheden, die samenhangen met het feit, dat de electronen niet onafhankelijk zijn, doch een sterke electrostatische wisselwerking op elkaar uitoefenen, worden pas aan het eind van de voordracht besproken.

Daarna volgt een nadere bespreking van de „crystal orbits” volgens de theorie van Bloch, de aanwezigheid van energiebanden, het begrip effectieve massa en de kwalitatieve verklaring van het bestaan van metalen, isolatoren en halfgeleiders (van het intrinsieke type). Een korte bespreking van het geleidingsmechanisme leidt tot de begrippen electronen- en gatengeleiding en vrije weglengte.

De aanwezigheid van vreemde atomen of roosterfouten, geeft aanleiding tot nieuwe energieniveaus, die al of niet door electronen bezet kunnen zijn en waarvan de bijbehorende golf-functies zich slechts over een klein deel van het kristal uitstreken. Bespreking van de extrinsieke halfgeleider van het n- en p-type. Ook aan de oppervlakte van een kristal kunnen extra niveaus optreden, die een rol spelen bij de theorie van de contactpotentialia en de gelijkrichting.

Bij de bespreking van de aangeslagen toestanden van een kristal, verkregen bijv. door lichtabsorptie, is de electrostatische wisselwerking tussen de electronen van belang. Wij kunnen inzien dat er zelfs in het ideale kristal een aantal toestanden van het electronensysteem bestaan, die men niet zonder meer uit het „crystal orbit” model van Bloch kan afleiden. Zij worden het beste beschreven door te zeggen dat één atoom in het kristal is aangeslagen of dat een electron van één atoom naar een naburig atoom is overgegaan. Tenslotte wordt de mogelijkheid van een in het kristal voortlopende aangeslagen toestand genoemd (exiton).

Halfgeleiders, door E. J. W. Verwey.

Overzien wij het grote aantal stoffen, dat gerekend moet worden tot de klasse der (electronische) halfgeleiders, dan is het beeld zeer gecompliceerd. Een aantal prototypen worden behandeld.

In de reeks der elementen C, Si, Ge, Sn zien wij, bij dezelfde kristalstructuur, geleidelijke overgang van isolator naar geleider. Zuiver Si en Ge zijn halfgeleiders en wel van het intrinsieke type. Het geleidingsvermogen neemt met stijgende temperatuur sterk toe, ongeveer volgens de exponentiële wet $\sigma = \sigma_{\infty} \exp(-b/T)$, waarin σ_{∞} ongeveer $10^6 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bedraagt.

In het kristalrooster opgenomen verontreinigingen van afwijkende waardigheid (Al, P) veroorzaken bij lage temperatuur een belangrijke afwijking van de exponentiële wet, te interpreteren als een gevolg van een klein aantal, zeer zwak gebonden, „gaten” of electronen (temp. coëff. gering of zelfs metallisch). Enigszins analoog gedraagt zich Se; o.a. ingebouwde halogeenatomen kunnen hier het geleidingsvermogen aanzienlijk beïnvloeden; merkwaardigerwijs ontstaat daarbij gatengeleiding.

Een groot aantal stoffen, zelf isolator, kan geleidend gemaakt worden door een afwijking van de stoichiometrie, bijvoorbeeld Cu_{2-5}O , $\text{TiO}_{2-\delta}$ (resp. gaten en electronengeleiding). Daarbij blijft de exponentiële wet meestal gehandhaafd; met toenemende afwijking van de stoichiometrie neemt de temperatuurcoëfficiënt snel af (daling van b). De waarde van σ_{∞} is kleiner dan in zuiver Si, en hangt af van de afwijking der stoichiometrie. De roosterstooraanslagen, veroorzaakt door deze afwijking, treden op als vangplaatsen der electronen of -gaten.

Merkwaardig zijn nog de groep der verbindingen (meest oxyden) der overgangsmetalen (in het bijzonder de ijzergroep). Vb. Fe_2O_3 , MnO , NiO . Deze geleiden beter dan de oxyden der metalen met edelglasstructuur, maar veel slechter dan men op grond van hun onvolledige 3d-schil zou kunnen verwachten ($\sigma : 10^{-7}$ à 10^{-9}). Bevat de stof echter ionen van éénzelfde element van verschillende waardigheid, dan is het geleidingsvermogen vaak aanzienlijk hoger.

Vele voorbeelden bij de spinellen (XY_2O_4). Prototype Fe_3O_4 (σ bij kamert. ongeveer $2.10^2 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Door mengkristalvorming van Fe_3O_4 met minder geleidende spinellen zijn alle waarden van σ tussen 2.10^2 en bijv. 10^{-10} te verwezenlijken. Ook deze mengkristallen vertonen weer de eenvoudige exponentiële wet. De theorie is hier nog onbevredigend. De verschijnselen kunnen in verband worden gebracht met de kristalstructuur, en in het bijzonder met de rangschikking der kationen. De geleiding kan beschreven worden als een uitwisseling van electronen tussen bijv. Fe^{2+} en Fe^{3+} , die door het inbouwen van vreemde ionen in toenemende mate verhinderd wordt. De

waarde van σ_{∞} is echter lager dan men op grond van dit beeld zou verwachten en in overeenstemming hiermee vindt men uit metingen van de Hall-constante onwaarschijnlijk lage waarden van de „vrije weglengte” der electronen.

Röntgen- en ultraviolette spectra van ionenkristallen, door B. R. A. Nijboer.

1. De bandenstructuur van de energieniveaux in vaste stoffen wordt wellicht het fraaist gedemonstreerd door de resultaten van het spectroscopische onderzoek in het ultra-zachte Röntgengebied. Terwijl de intensiviteitsverdeling in de emissiebanden nauw samenhangt met de dichtheid van de hoogst bezette energieniveaux, komt die van de laagste onbezette niveaux tot uiting in de fijnstructuur van de absorptiekanten. In 1940 hebben O'Bryan en Skinner zorgvuldige metingen gepubliceerd over ultra-zachte Röntgenemissiespectra van tal van halogeniden, oxyden en sulfiden. Van sommige stoffen werd zowel het spectrum van het positieve als dat van het negatieve ion opgenomen. De resultaten blijken veel ingewikkelder te zijn dan die voor elementen, hetzij metalen of isolatoren. Enkele interessante gevallen komen nader ter sprake met hun vermoedelijke interpretatie.

2. Van de ultra-violette absorptiespectra van ionenkristallen zijn die van de alkalihalogeniden zowel experimenteel als theoretisch het best onderzocht. Aan de langgolvlige kant vertonen ze enkele betrekkelijk scherpe pieken. Ter verklaring neemt men aan, dat bij ionenkristallen anders dan bij metalen onder de geleidingsband een aantal niet geleidende „excitatie-niveaux” zijn gelegen. Recente metingen van de fotogeleiding bij NaCl geven steun aan deze opvatting, die o.a. door Mott ook kwantitatief is uitgewerkt.

3. Kristallen van alkalihalogeniden, die verhit zijn in de damp van het corresponderende metaal en dientengevolge een overmaat van alkali-ionen bevatten, hebben een karakteristieke absorptieband in het zichtbare spectraalgebied; ze bezitten z.g. kleurcentra. Deze zijn vooral door Pohl en medewerkers grondig bestudeerd. Overigens kunnen kleurcentra ook ontstaan in kristallen van stoichiometrische samenstelling, als deze bijv. met Röntgenstralen worden bestraald.

Men onderstelt nu, dat een kleurcentrum gevormd wordt, wanneer op de plaats waar een negatief ion ontbreekt, een electron wordt gevangen. Aan de hand van dit model zullen enkele eigenschappen van dergelijke kristallen, waaronder speciaal de fotogeleiding, worden besproken.

Invloed van de temperatuur op de luminiscentie van kristal-fosforen, door W. de Groot.

In het bijzonder worden enige verschijnselen bij zinksulfide-fosforen besproken. Volgens een thans algemeen aanvaard beeld (model van Schön) stelt men zich voor dat uit de in het ZnS-rooster aanwezige activator-atomen electronen worden vrijgemaakt, hetzij door absorptie in de volle band, gevolgd door verspringen van de open plaats (Eng. hole) van de volle band naar het activatoratoom, hetzij door rechtstreekse absorptie in het activatoratoom of in naburige storingsniveaux. Deze electronen kunnen zich dan „vrij” (in de z.g.n. lege energieband) in het kristal bewegen. Recombinatie leidt tot lichtemissie (fluorescentie). Deze volgt de wetten der bimoleculaire reactie. Het is echter ook mogelijk, dat electronen tijdelijk in vangplaatsen (Eng. „traps”) worden vastgehouden, waar ze bij lage temperatuur lang kunnen verblijven, doch waaruit ze bij hoge temperatuur worden vrijgemaakt (fosforescentie). De bindingsenergie in de vangplaatsen kan worden bepaald door de bij lage temperatuur bestraalde fosfor snel te verwarmen (thermoluminiscentie) en de lichtintensiteit als functie van de tijd te bepalen (Eng. „glow curve”). Het feit dat het verloop van het aangroeien en uitsterven van het emissielicht bij kortstondige intensieve bestraling van de fosfor van de intensiteit afhangt, behoeft volgens Randall, Wilkins en Garlick niet te wijzen op een bimoleculair mechanisme. Zij brengen dit veeleer in verband met de aanwezigheid van een groot aantal vangplaatsen met ongelijke binding waarbij ieder electron aan zijn eigen activatoratoom toegevoegd blijft. Dat de verschillende activatorcentra electronen kunnen uitwisselen, volgt echter uit de verschijnselen bij dubbelfosforen, welke twee emissiebanden hebben, zoals ZnS—Zn—Mn (blauw-oranje) en ZnS—Ag—Cu (blauw-groen). De intensiteitsverhouding hangt af van de intensiteit der bestraling en van de temperatuur.

Klasens en Schön kwamen onafhankelijk van elkaar tot een verklaring, die door Klasens c.s. kwantitatief is uitgewerkt. Volgens deze verklaring kunnen de verschillende activatoratomen via de volle band hun open plaatsen (holes) uitwisselen. Tot dezelfde groep van verschijnselen behoort de invloed van de z.g.n. dovers (Eng. „killers”) op de duur van de fosforescentie.

Bij hoge temperatuur verdwijnen de luminescentieverschijnselen. Omgekeerd zijn er talrijke fosforen, die bij kamertemperatuur niet en bij lage temperatuur (bijv. —180° C) wel lichten. Het onderzoek dezer warmte-dovings verschafte belangrijke gegevens over het mechanisme van de energie-overdracht bij fosforen. Vele punten zijn echter nog duister. Reeds de simpele vraag, hoe bijv. bij een kwarts- of NaCl-kristal de energie van een geabsorbeerd ultra-violet lichtquantum in warmte, d.i. in roosterenergie wordt omgezet, is tot heden toe slechts onvolkomen beantwoord (theorieën van Peierls-Frenkel-Möglich en Rompe-Mott-Seitz).

Mededelingen van verschillende aard

Organisatie van Natuurphilosophische en technologische faculteiten in Nederland

Prof. Dr. Harold C. Urey, de ontdekker van het Deuterium, hoopt enige lezingen in ons land te houden en wel:

te Leiden op 15 December in de collegezaal van het Kamerlingh Onnes laboratorium (ingang Nieuwsteeg) om 8 uur, over „Separation of Isotopes”;

te Utrecht op 16 December om 8 uur over „Thermodynamic properties of isotopic substances” (Plaats nog onbekend);

te Amsterdam op 17 December om 8 uur in de collegezaal van de Valeriuskliniek, ingang Valeriusplein, over „Separation of Isotopes”.

Gegevens betreffende alle Nederlandse chemische fabrieken

Naar aanleiding van het artikel van van de Kastele over „Het technisch-economische onderzoek in de chemische industrie” (Chem. Weekblad 43, 727 (1947)), deelt het Secretariaat van de Bedrijfsgroep Chemische Industrie ons mede, dat de B.C.I. over complete en up to date gegevens beschikt betreffende alle Nederlandse chemische fabrieken, alsmede betreffende de groothandel in chemische producten en ook vrij volledig is voorzien van statistisch materiaal op het gebied van productie.

Reeds enige tijd is men bezig met de voorbereiding voor het verbruik, verdeling, invoer en uitvoer van chemicaliën.

uitgeven van een productengids. Deze gids zal een volledige lijst bevatten van alle in Nederland vervaardigde chemische producten, pharmaceutica en verbandstoffen met hun producenten en een opsomming geven van de bijna 1700 chemische fabrieken in Nederland met adressen, enz. Verwacht wordt, dat deze uitgave in Mei of Juni 1948 van de pers zal komen. Leden van de B.C.I., dat zijn alle chemische bedrijven, ontvangen een exemplaar gratis, terwijl niet-leden dit boek voor de prijs van f 7,50 kunnen bestellen.

Aangeboden betrekkingen

Zie de advertenties in no. 49.

Bij de Coöperatieve Fabriek van Melkproducten te Bergeijk (N.-Br.) vacceert de functie van chef van het laboratorium.

Het Kinderziekenhuis te Rotterdam vraagt per 1 Mei 1948 een leider van nieuw in te richten biochemisch laboratorium, waar gelegenheid tot wetenschappelijk onderzoek zal bestaan.

Schaepman & Co.'s Kunststoffs- & Lakfabrieken vragen voor haar laboratorium een jong chemicus.

Pieter Schoen & Zoon N.V. vraagt voor haar laboratorium een organisch-chemicus (Drs. of Ir.), een anorganisch- of physico-chemicus (Drs. of Ir.) en een chemica (Dra. of Ir.).

Stork-Chemie N.V. te Hengelo zoekt voor haar fabriek een ervaren bedrijfsleider.

Gevraagde betrekkingen

271. Scheikundig ingenieur, doctor in de scheikunde, langdurige veelzijdige binnen- en buitenlandse ervaring in leidende functies bij wereldconcern, wil van positie veranderen (hier te lande of buitenland). Goede talenkennis, commerciële ervaring, bereid, vlugge inwerking. Uitstekende referenties.
588. Scheikundig Ingenieur, met langjarige Indische en buitenlandse ervaring op chemisch en commercieel gebied, tijdelijk in Nederland verblijvend, zoekt verandering van betrekking.
729. Scheikundig ingenieur met 25-jarige ervaring in de petroleumindustrie (de laatste 10 jaar in leidende positie) be-nevens veelzijdige administratieve commerciële ervaring, zoekt een leidende en verantwoordelijke positie. Financiële deelneming desgewenst niet uitgesloten.

VERHANDELINGEN, OVERZICHTEN, VERSLAGEN

628.54 : 628.3 : 661.183.38

REINIGING VAN HET FABRIEKSWATER
VAN DE AARDAPPELMEELFABRIEKEN
MET BEHULP VAN EEN KATIONEN-
UITWISSELAAR (DUSARIT)

door

P. M. HEERTJES en E. E. HEKMAN.

Summary. By some orientating laboratory experiments it has been found possible to reduce the amount of nitrogen compounds present in the waste-water of the plants manufacturing starch from potatoes, to a non-disturbing minimum, by treatment with a cation-exchanger.

Inleiding.

In de Veenkoloniën komt het nog veelvuldig voor dat aardappelmeelfabrieken afvalwater op de kanalen lozen.

Het afvalwater is te beschouwen als door was- en slibbewerkingen 8 à 10 maal verdund vruchtwater. De belangrijkste verontreinigingen zijn de eiwitten en suikers (de aardappelknol bevat gemiddeld 78 % water, 17 % zetmeel, 2 % stikstofverbindingen, 1 % suiker, 1 % as en 1 à 2 % ruwe vezels. Deze getallen kunnen sterk wisselen).

De lozing geeft aanleiding tot een sterke vervuiling van de kanalen. Het water wordt inktzwart en het stinkt. Na de campagne ziet men grote schuimvlokken rondrijven. Vis kan er niet in leven. Zwammen en bacteriën breken de eiwitten en suikers af, waarbij het water verzuurt en methaan en zwavelwaterstof worden ontwikkeld. Dit is nadelig voor de volksgezondheid.

Verschillende methodes, vnl. gebaseerd op de verwijdering der stikstofbindingen, zijn voorgesteld om de nadelen van een rechtstreekse lozing op de openbare wateren te ondervangen. Men zie o.a. P a r o w¹⁾.

1. *Toepassing voor bevloeiing.*

Om een goede meststofverdeling te krijgen, zijn per fabriek enige honderden ha land nodig, bij voorkeur grasland. In Groningen wordt ook veel geloosd op door kaden omgeven land, dat naderhand als bouwland kan worden gebruikt.

2. *Biologische reiniging.*

In een van lucht en licht afgesloten bassin vindt een inleidende afbraak door bacteriën plaats. Volgens wordt het afvalwater door met cokes gevulde torens geleid, met lucht in tegenstroom. Op de cokes bevindt zich een zgn. „biologisch veld”, een uit plant-aardige en dierlijke organismes bestaand samenghangend huidje. In plaats van een vaste cokesvulling kan men beter gebruik maken van door lucht zwevend gehouden deeltjes. Na deze reiniging kan zonder veel gevaar op kanalen of rivieren worden geloosd.

3. *Mechanische reiniging.*

Dit komt neer op een langzame filtratie door een natuurlijk zandfilter of op een afzetting in langzaam doorstroomde bekkens, goten of torens. In het laatste geval werd meestal kalkmelk toegevoegd of een brij van turf, Fe(OH)₃ en zwavelzuur. De methode was slecht en onvoldoende.

4. *Neerslaan van eiwit door zuur.*

Reeds omstreeks 1807 werd deze methode door S j o l l e m a²⁾ technisch toegepast. Hij streefde naar snel verwerken van zo geconcentreerd mogelijk vruchtwater. Met geconcentreerd H₂SO₄ werd het eiwit bij een p_H van circa 4, in lange hellende houten bakken neergeslagen. Het eiwitdrab (nog 95 % water bevattend) werd met stoom verder gecoaguleerd, met pulp gemengd en tot veevoer verwerkt. Het vruchtwater heeft een p_H van 6—7 en deze p_H is zeer goed gebufferd door de aanwezige kaliumzouten van fosforzuur en diverse aminozuren. Zodoende is per m³ fabriekswater ca. 1 kg geconcentreerd H₂SO₄ nodig om de p_H naar ongeveer 4 te verschuiven.

5. *Coagulatie door verwarming op 85 à 100° C.*

Dit werd het eerst in Duitsland technisch toegepast. Tijdens de laatste oorlog werd op deze wijze eiwit gewonnen op de aardappelmeelfabriek in De Krim bij Coevorden. Gestreefd werd naar zo geconcentreerd mogelijk vruchtwater. Met het door De L a n g e n ontwikkelde rubberbuisfilter³⁾ kon een koek met een eiwitgehalte van 33, % worden verkregen. Het product was zwart.

6. *Reiniging door lucht door te blazen.*

Veel eiwit concentreert zich in het schuim. Het schuim kan tot een poeder worden gedroogd. De methode is niet veel waard.

De bovengenoemde methodes zijn alle in een of ander opzicht niet geheel bevredigend. Met geen van deze methodes wordt een afdoende zuivering bereikt. Dit wordt voor de meest aantrekkelijke methodes 4 en 5 nog eens onderstreept door het onderzoek van F a l t a en K r ö n e r⁴⁾, die de eiwitcoagulatie door verhitting en door aanzuring nagingen. De coagulatie bij een gegeven temperatuur bleek afhankelijk van het soort en het zoutgehalte van het sap. Even koken (3 minuten), gaf een vaster en vlokkelig coagulaat. Uit onverdund of 1 à 2½ × verdund vruchtsap kon door even koken ongeveer 50 % van de totaal aanwezige N-verbindingen als eiwit worden gecoaguleerd.

Lang koken was nadelig, doordat de neergeslagen eiwitten weer oplosten en hydrolyse ging optreden.

De coagulatie door aanzuring met SO₂ werd eveneens nagegaan. De onderzoekers lieten het sap 3 uur staan bij ingestelde p_H. Ze kwamen tot merkwaardige krommen, die hoewel moeilijk hanteerbaar, aantonen, dat altijd nog eiwit in oplossing blijft.

Het leek ons, gezien het bovenstaande, derhalve interessant na te gaan of met ionenuitwisselaars volledige verwijdering van N-verbindingen mogelijk zou zijn. Deze zijn verreweg het meest storend.

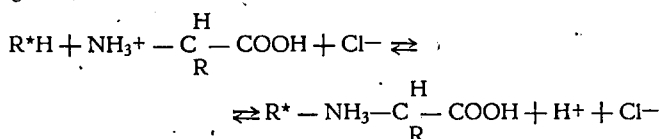
Volgens De Willigen⁵⁾ is de samenstelling van de N-verbindingen in het vruchtwater van de aardappel:

	% N × 6.25
eiwit	1.1
(hiervan tuberine	0.9)
α-aminozuren	0.48
hexonbasen	0.12
amiden	0.10
rest organische N	0.20
anorganische N	spoor

Tuberine is een proteïne, behorende tot de globulinen. Het moleculair gewicht kunnen we ongeveer op 35000 stellen.

Over eiwit en aminozurensorptie aan ionenwisselaars werd in de literatuur o.a. het volgende gevonden:

Englis en Fiess⁶⁾ pasten een behandeling met porties kationenuitwisselaar toe, bij de verwerking van het sap van de Jerusalem-artichok. Door inwerking van de uitwisselaar, daalde de p_H tot 3.5. Gevonden werd dat naast verlaging van het asgehalte, het stikstofgehalte aanzienlijk daalde. Bij een nader onderzoek bleek, dat alle aminozuren aan een kationenuitwisselaar werden gesorbeerd. De sorptie daalde sterk wanneer de p_H kleiner werd dan 3. Bij een p_H kleiner dan 1 werd vrijwel geen aminozuur meer gesorbeerd. De concurrentie van de H-ionen wordt dan te groot. Er kan dus worden geregenereerd met verdund zuur. Englis en Fiess kwamen tot het volgende reactiemechanisme:



Cleaver, Hardy en Cassidy⁷⁾ vergeleken o.a. de uitwisselaars H^+R^- , $NH_4^+R^-$ en Na^+R^- . H^+R^- gedraagt zich als een sterk onoplosbaar zuur, $NH_4^+R^-$ en Na^+R^- als de onoplosbare zouten daarvan. Om te worden gebonden moeten de aminozuren in de kationoïde vorm aanwezig zijn. Het verband tussen de hoeveelheid gebonden aminozuren en de H-ionen concentratie in oplossing is volgens de onderzoekers een gecompliceerd evenwicht. De zuren in oplossing zijn amfooteer en hebben verschillende dissociatieconstanten. De vraag of behalve chemisorptie nog adsorptie door Van der Waals krachten optreedt is moeilijk te beantwoorden. De invloed van diffusie in het absorbers is verder onbekend.

Myers, Eastes en Urquhart^{8) 9) 10)} bepaalden sorptiecapaciteiten van uitwisselaars, door oplossingen over een zuil te percoleren.

Austerweil¹¹⁾ beschouwt de uitwisseling als een extractieverschijnsel, waarbij de uitwisselaar de rol van een niet mengbare vloeistof vervult.

Walton¹²⁾ vermeldt, dat een uitwisselaar is te beschouwen als van gelachtige structuur, met vaste negatieve ladingen en bewegelijke positieve ionen in de gel holtes. Wordt een gedroogde kationenuitwisselaar in een verdunde NaCl oplossing gebracht, dan imbiberen de korrels zuiver water, ze zwellen en de NaCl concentratie in de oplossing stijgt.

Er treedt een Donnan evenwicht op. Er kan dus veilig worden aangenomen, dat aminozuren als kationen worden vastgelegd en niet door covalenties. Volgens Walton is steeds een evenwichtscorrelatie op te stellen van de gedaante:

$$\left(\frac{A^+}{B^+}\right)_{\text{uitwisselaar}} = K \left(\frac{A^+}{B^+}\right)_{\text{oplossing}}^p \quad p = 0.5 - 0.9$$

Dit is geen strikt reversibele betrekking. Er treedt hysteresis op. Het is alsof de uitwisselaar geheugen heeft voor de kationen waarmee het aanvankelijk was verzadigd.

Beaton en Furnas¹³⁾ gaven een verhandeling over de snelheid van een ionenuitwisseling, wanneer een kolom kationen-uitwisselaar wordt doorstroomd. De absorptiesnelheid bleek onafhankelijk van de percolatiesnelheid, wat wil zeggen, dat de weerstand van de vloeistoffilm voor moleculaire diffusie verwaarloosbaar is. De weerstand zit in hoofdzaak in de geringe snelheid van de chemische reactie.

Uit het bovenstaande moge geconcludeerd worden, dat het gewettigd lijkt het genoemde onderzoek op dit terrein uit te voeren, daar bovendien van een p_H verlaging een gunstige werking op de eiwituitvloeking kan worden verwacht. De op laboratoriumschaal uitgevoerde experimenten, te beschouwen als inleidend onderzoek, zijn in het onderstaande neergelegd.

De gevolgde werkwijze en de toegepaste analyses.

Voor het onderzoek werd verdund aardappelvruchtwater gebruikt.

Dit werd als volgt verkregen:

Aardappels werden geraspt. Het raspstel werd op een Büchnertrichter afgezogen. De pulp werd met porties leidingwater 3 à 4 × opgeroerd en telkens afgezogen en afgeperst. Zodoende werd het raspstel goed uitgewassen en gingen ook de basische aminozuren, die geneigd zijn om in de pulp achter te blijven, goed in het verdunde vruchtsap over. De verkregen filtraten werden met het vruchtwater gemengd, door schudden werd gehomogeniseerd waarna nogmaals werd gefiltreerd om vezeldeeltjes, pulpresten en zetmeel te verwijderen. Van alle daarvoor, in aanmerking komende vloeistoffen werden telkens twee grootheden bepaald, de totale hoeveelheid stikstofverbindingen en het eiwitgehalte. In beide gevallen vormde een Kjeldahl bepaling uiteindelijk de grondslag.

a. *Totale hoeveelheid N-verbindingen.*

25 ml vloeistof werd afgepipetteerd in een kolfje met platte bodem van 100 ml en 1 ml geconcentreerd H_2SO_4 werd toegevoegd. Het kolfje werd op een stoombad geplaatst en drooggedampt, onder voortdurend afzuigen van de damp met een waterstraallucht pomp. Vervolgens werd toegevoegd 1.5 gram „katalysator”, 0.15 gram kwik en 10 ml geconcentreerd H_2SO_4 .

De „katalysator” was een mengsel van 950 gram watervrij Na_2SO_4 , 15 gram $CuSO_4 \cdot 5 aq.$ en 10 gram seleen, welk mengsel in een kogelmolen tezamen innig werd vernalen.

De destructie vond daarna in hetzelfde kolfje plaats.

Met een grote vlam werd eerst onder schudden verhit tot het schuimen minder werd. Daarna werd het kolfje schuin in een statief geklemd en met een kleine vlam werd op kooktemperatuur gehouden.

Het kolfje had een lange hals, zodat geen spatjes uit de kolf konden springen. Door rondraaien werd geregeld gekeerd. Veelal begon de inhoud na 20 à 30 minuten lichter van kleur te worden.

Na 45 à 90 minuten was de inhoud veelal vrijwel geheel ontkleurd. In de regel werd daarna nog $\frac{1}{2}$ à 1 uur langer op een temperatuur tegen kooktemperatuur gehouden. De inhoud van het kolfje werd na bekoeling verdund met water, afgekoeld en overgespoeld in een Kjeldahl destilleerkolfje voor stoomdestillatie. Het destilleerkolfje werd aangesloten aan een koeler met tinnen binnenbuis.

De andere zijde van de koeler werd via een bolbuis geleid in een schuin geplaatst wijdmonds kolfje, dat 0.05 *n* HCl met indicator bevatte. Geleidelijk werd daarna, onder omschudden, 40 ml „loog” via de stoominvoerbus aan de inhoud van het destilleerkolfje toegevoegd.

De „loog” was een oplossing van 500 gram NaOH en 15 gram Na₂S · 9 aq. op 1 liter water. Als indicator werd Tashiro reagens gebruikt. De stoom werd ontwikkeld in een kolf met spatbol. Aan het water was wat zinkstof toegevoegd. Er werd met kracht gedestilleerd (destillatieduur ongeveer 30 minuten). De terugtitratie vond plaats met 0.03 *n* bariet. Een blanco bepaling met alleen chemicaliën werd uitgevoerd.

b. Het eiwitgehalte.

In het aardappelvruchtwater komen zoals gezegd volgens de Willigen 2 % stikstof verbindingen voor. 1.1 % bestaat uit „eiwit”, waarvan 0.9 % tuberine. De overige 0.2 % bestaat in hoofdzaak uit minder hoog moleculaire verbindingen, in de vervolge aan te duiden als polypeptiden. Daarnaast komen stikstofverbindingen van veel lager molecuulgewicht voor zoals de aminozuren, het enzym tyrosinase, nucleïne zuren, solanine, alkaloiden, etc.

Door koken slaan de polypeptiden in tegenstelling tot de eiwitten niet neer. Wel bijv. met ZnSO₄.

Uit een onderzoek van Alten, Rauterberg en Knippenberg¹⁴⁾ bleek, dat door suspensies van metaalhydroxyden behalve eiwitten ook sommige aminozuren werden neergeslagen. Zij bevalen trichloorazijnzuur als precipitatie-middel voor eiwitten aan. In het filtraat kwamen na behandeling behalve aminozuren ook nog polypeptiden voor. In navolging van Alten, Rauterberg en Knippenberg definieerden we de stikstofverbindingen, die volgens onderstaand recept uit de oplossing werden neergeslagen als „Eiwit”.

25 ml sap werd afgepipetteerd in een beerglasje van 100 ml. Het sap werd aangezuurd met enkele druppels azijnzuur. Zuur sap werd eerst met 2 % NaOH geneutraliseerd tot een p_H van 6—7 en daarna met azijnzuur aangezuurd. Na toevoeging van 1½ ml verzadigde CaCl₂-oplossing werd verwarmd en even gekookt. Vervolgens werd 12 ml trichloorazijnzuur en daarna 15 ml alcohol toegevoegd. De volgende dag werd het neerslag door een kwantitatief filter afgefilterd en uitgewassen met 1 % trichloorazijnzuur. Het filter werd opgevouwen en overgebracht in een platbodempkolfje van 100 ml. De destructie en destillatie volgde als onder a) omschreven.

Door de Kjeldahl analyse werd gevonden het aantal mg stikstof. Door vermenigvuldigen met de factor 6.25 werden de resultaten herleid op mg stikstofverbinding cq. mg eiwit. Het verschil tussen de onder a) en b) gevonden waarden, herleid op bijv. 100 ml oplossing, noemden we eveneens arbitrair het aantal mg aminozuren in 100 ml oplossing aanwezig.

Het onderzoek van het verdunde aardappelvruchtwater werd als volgt ter hand genomen.

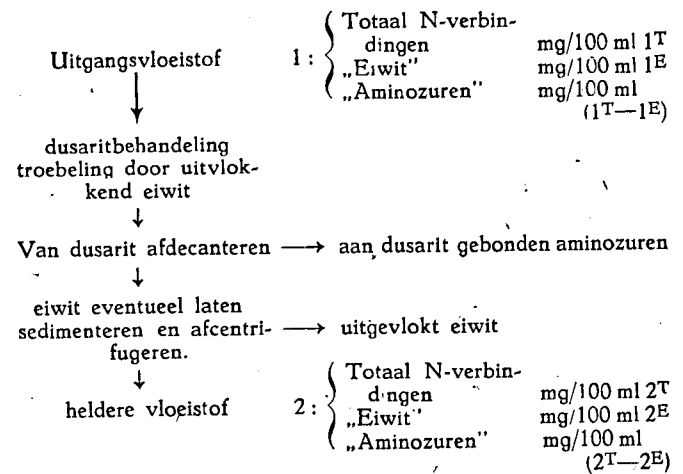
Als kationenuitwisselaar werd dusarit gekozen. De behandeling werd hetzij portiesgewijze, hetzij continu in een kolom uitgevoerd. Beide methodes zullen afzonderlijk worden besproken.

Behandeling met porties dusarit.

Na monsterneming van de uitgangsvloeistof werd het sap in porties verdeeld. Een portie sap werd met een hoeveelheid dusarit behandeld, die 1—8 % (volume) van de saphoeveelheid kon bedragen. De dusarit werd nat met de maatcilinder afgemeten. De behandeling bestond uit het heen en weer halen van het sap over de dusarit, die zich daarbij op een glasfilter bevond, of uit schudden van het sap met dusarit. Kationen uit het sap worden dan tegen H-ionen uitgewisseld. Hoewel bijv. K-ionen preferent worden gesorbeerd, zullen bij stijgende zuurgraad en wanneer voldoende dusarit voorhanden is eveneens aminozuren in steeds toenemende mate worden gebonden.

De p_H-daling, ontstaan door de dusaritbehandeling, geeft in het sap aanleiding tot uitvloeking van eiwit. Hoewel er meteen een eiwitroebeling optreedt, duurt het enige tijd alvorens de deeltjes zich tot grotere verenigen en is voor een volledige sedimentatie 30—60 minuten nodig. De dusaritdeeltjes bezinken in enkele seconden. Het sap werd van de dusarit afgedecanteerd. Door centrifugeren werd het eiwit afgescheiden. Het heldere centrifugaat werd genanalyseerd.

Het volgende schema is op te stellen:



Aannemende dat geen als eiwit coaguleerbare stikstofverbindingen aan dusarit adsorberen en aannemende, dat geen „aminozuren” aan het uitgevlokte eiwit adsorberen moet volgen:

(1^E—2^E) = door de dusaritbehandeling uitgevlokt eiwit.

(1^T—1^E)—(2^T—2^E) = aan dusarit gebonden aminozuur.

De door dusarit ingebrachte hoeveelheid water werd bij de berekening verwaarloosd.

Uit aardappelsap gecoaguleerd eiwit is steeds zwart gekleurd door adsorptie van melaninekleurstoffen. Ver¹⁵⁾ beschrijft hoe volgens Raper deze kleurstoffen kunnen ontstaan door oxydatie, ringsluiting en condensatie uit tyrosine onder medewerking van het enzym tyrosinase. Dit enzym bevindt zich voornamelijk in cellen dicht onder de opperhuid van de aardappel. Gevonden werd dat aardappels, die enkele uren in geconc. SO₂ oplossing werden gelegd en daarna goed werden afgewassen bij raspen en uitpersen een geelgroen vruchtsap opleverden. Bij staan trad geen rood of zwartkleuring in het sap op. Het gecoaguleerde eiwit was na droging groenwit van

kleur. Het enzym overleeft een dergelijke SO_2 behandeling niet.

De resultaten zijn weergegeven in onderstaande tabellen I t/m VII en in de bijgevoegde figuren.

Tabel I.

Serie I - Ras Bintje - November 1946.

250 ml sap werd over de dusarit heen en weer gehaald. Na $1\frac{1}{2}$ uur sedimenteren werd het eiwit gecentrifugeerd.

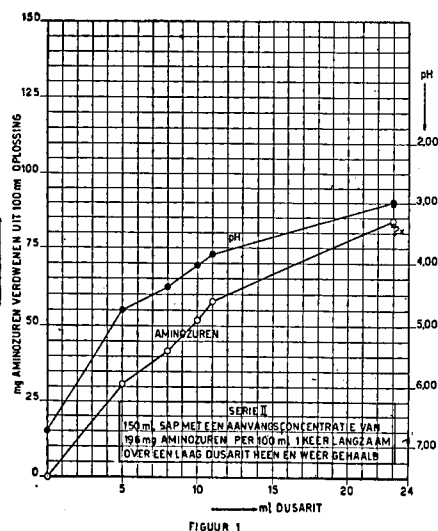
Hoeveelheid dusarit	pH	Totaal N-verb. mg/100 ml	Eiwit mg/100 ml	Uit de opl. verdwenen eiwit %
0 ml	6.44	—	196	0
6 ml	4.90	308	120	39
12 ml	3.93	256	67	66
18 ml	3.40	212	61	69

Tabel II.

Serie II - Ras Bintje - December 1946.

150 ml sap werd over de dusarit heen en weer gehaald. Na even staan werd gecoaguleerd eiwit gecentrifugeerd. Men zie ook fig. 1.

Hoeveelheid dusarit	pH	Totaal N verb. mg/100 ml	Eiwit mg/100 ml	Uit de opl. verdwenen eiwit %
0 ml	6.75	350	154	0
5 ml	4.74	236	71	54
8 ml	4.38	220	66	57
10 ml	4.03	207	63	59
11 ml	3.85	198	60	61
23 ml	3.00	186	77	50
23 ml	2.97	197	85	45



De verandering van de p_H en van de hoeveelheid gebonden aminozuren als functie van de hoeveelheid toegevoegde dusarit bij Serie II.

In de figuren 1—3 zijn de gegevens over de aminozuren en de p_H , in de figuren 4 en 5 die over de eiwitten gesplitst weergegeven.

Samenvattend vooroverzicht.

Uit de resultaten van de series is te zien, dat bij een p_H van ongeveer 3.5 de uitvlokking van eiwit maximaal was. Ruim 60 % van het eiwit, aanwezig in de uitgangsvloeistof, was door de dusaritbehandeling hieruit te verwijderen. Uit de series III en IV volgt, dat de uitgangconcentratie weinig verschil maakte. Bij Serie I werd aan het eiwit gedurende $1\frac{1}{2}$ uur

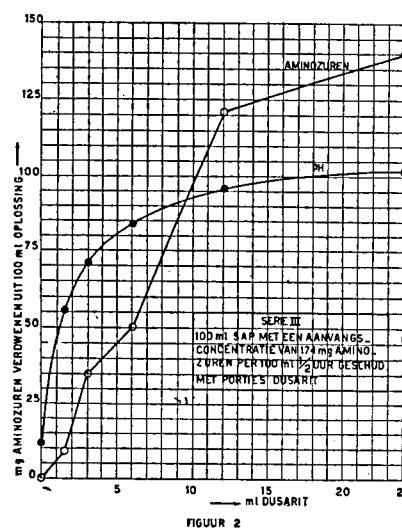
Tabel III.

Serie III - Ras Bintje - Januari 1947.

100 ml sap werd met dusarit gedurende $\frac{1}{2}$ uur in gesloten kolf in een schudmachine geschud. Het sap werd verkregen door het sap van serie IV $4 \times$ met leidingwater *) te verdunnen. Gecoaguleerd eiwit werd daarna meteen gecentrifugeerd. Men zie ook fig. 2.

Hoeveelheid dusarit	pH	Totaal N-verb. mg/100 ml	Eiwit mg/100 ml	Uit de opl. verdwenen eiwit %
0 ml	6.91	389	215	0
$1\frac{1}{2}$ ml	4.72	276	111	48
3 ml	3.95	233	94	56
6 ml	3.30	223	99	54
12 ml	2.70	184	131	39
24 ml	2.43	155	121	44

*) Als N-gehalte van leidingwater werd gevonden 11, mg/100 ml (als aminozuur of eiwit berekend).



De verandering van de p_H en van de hoeveelheid gebonden aminozuren als functie van de hoeveelheid toegevoegde dusarit bij Serie III.

Tabel IV.

Serie IV - Ras Bintje - Januari 1947.

75 ml sap werd met de dusarit gedurende 1 uur in gesloten kolf in een schudmachine geschud. Gecoaguleerd eiwit werd daarna meteen gecentrifugeerd.

Men zie ook fig. 3.

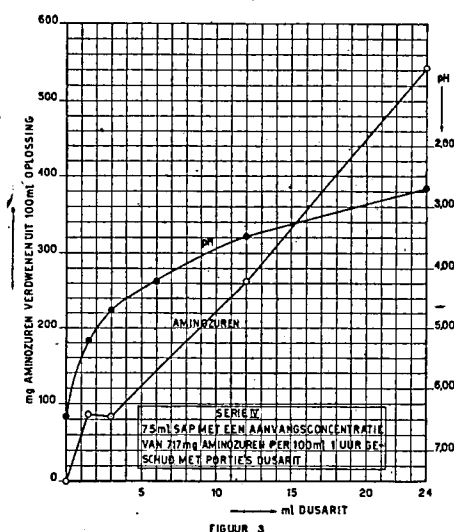
Hoeveelheid dusarit	pH	Totaal N-verb. mg/100 ml	Eiwit mg/100 ml	Uit de opl. verdwenen eiwit %
0 ml	6.45	1545	828	0
$1\frac{1}{2}$ ml	5.20	1138	508	39
3 ml	4.70	1063	430	48
6 ml	4.22	—	366	56
12 ml	3.48	780	326	61
24 ml	2.70	602	428	48

gelegenheid gegeven om te sedimenteren. Het percentage uit de oplossing verdwenen eiwit was hier hoger, nl. 69 %. Uit de resultaten, verkregen bij de dusaritbehandelingen, die aan de percolatieproeven vooraf gingen, volgt eveneens dat het gunstig is het eiwit een tijdlang te laten sedimenteren. Het heeft weinig zin het sap langer dan 2 à 3 uur te laten staan.

De zgn. Zandeigenheimers waren slechte zwarte aardappels, die toen als eetaardappels in de handel

waren. De aardappels hadden nogal gespruit. Het eiwitgehalte was veel lager dan dat van het ras

Bintje. Het % uitgevlokt eiwit was hier opmerkelijk hoger. Wordt een evenwichts p_H in het sap van ongeveer 5,0 met een portie dusarit ingesteld, dan wordt



FIGUUR 3

De verandering van de p_H en van de hoeveelheid gebonden aminozuren als functie van de hoeveelheid toegevoegde dusarit bij Serie IV.

Tabel V.

Voorbehandeling percolatie I.
Ras Bintje - April 1947.

Het sap (ongeveer 10 X verdund vruchtwater) werd met een portie dusarit opgeroerd. 1/2 % formaline werd toegevoegd. Na 2 uren sedimenteren werd gecoaguleerd eiwit gecentrifugeerd.

Tijd sedimenteren	pH	Totaal N-verb. mg/100 ml	Eiwit mg/100 ml	Uit de opl. verdwenen eiwit %
2 uur	6.1	272	137	0
	4.2	181	51	63

Tabel VI.

Voorbehandeling percolatie II.

Ras zgn. Zandeigenheimers - Mei 1947.

Het sap (ongeveer 10 X verdund vruchtwater) werd met een portie dusarit opgeroerd. 1/2 % formaline werd toegevoegd. Na uren sedimenteren werd gecoaguleerd eiwit gecentrifugeerd.

Tijd sedimenteren	pH	Totaal N-verb. mg/100 ml	Eiwit mg/100 ml	Uit de opl. verdwenen eiwit %
68 uur	5.5	217	92	0
	3.5	97	10	89
	3.5	91	6	93

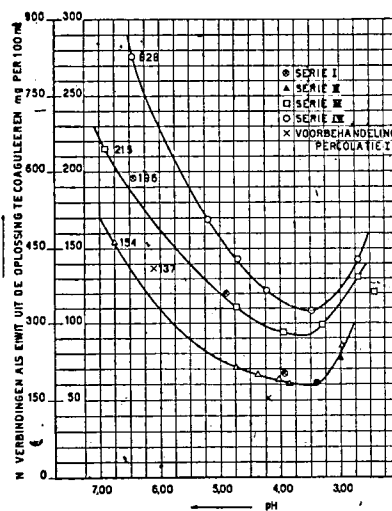
Tabel VII.

Voorbehandeling percolaties III en IV.

Ras zgn. Zandeigenheimers - Juni 1947.

Het sap (ongeveer 5 X verdund vruchtwater) werd met een portie dusarit opgeroerd. 1 1/2 % formaline werd toegevoegd. Na uren sedimenteren werd gecoaguleerd eiwit gecentrifugeerd.

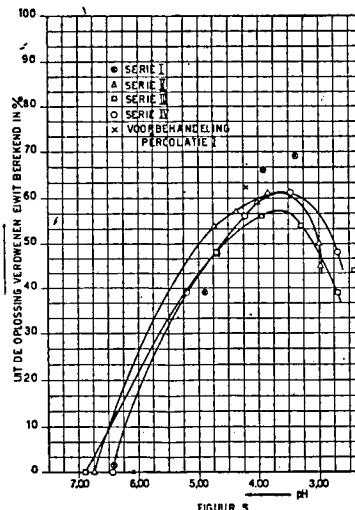
Tijd sedimenteren	pH	Totaal N-verb. mg/100 ml	Eiwit mg/100 ml	Uit de opl. verdwenen eiwit %
1 1/2 uur	6.5	439	192	0
18 uur	3.84	—	42	78
18 uur	3.84	193	32	83
42 uur	3.84	185	26	86



FIGUUR 4

Hoeveelheid in oplossing aanwezig eiwit als functie van de p_H .

weinig aminozuur door de dusarit vastgelegd. Gaat de p_H dalen tot 4,0, dan gaat de sorptie van aminozuren een rol spelen. Bij verdere daling van de p_H , waarvoor naar verhouding steeds meer dusarit nodig is, worden steeds meer aminozuren gebonden. Bij



FIGUUR 5

Percentage gecoaguleerd eiwit als functie van de p_H .

een p_H kleiner dan 3,5 coaguleert er minder eiwit. Het eiwit gaat blijkbaar nu als kation weer in oplossing. Het kan dan ook als kation aan dusarit worden geadsorbeerd. Dit is te zien aan onregelmatigheden, die in de grafieken bij deze lage p_H 's gaan optreden.

Uit kwalitatieve proeven werd geconcludeerd, dat met dusarit wel een volledige ontzouting van het sap werd bwerkstelligd. De verwachting was dat aanwezig eiwit dan bijna geheel uit de oplossing zou coaguleren. Deze verwachting is dus niet bewaarheid. Merkwaardig is, dat het uitvloekpercentage in het beschouwde gebied ook na ontzouting bijna onafhankelijk is van de beginconcentratie aan eiwit.

Het toepassen van kolommen.

Er werd naar gestreefd de rest van de aminozuren en het eiwit dat niet meteen na een dusaritbehandeling

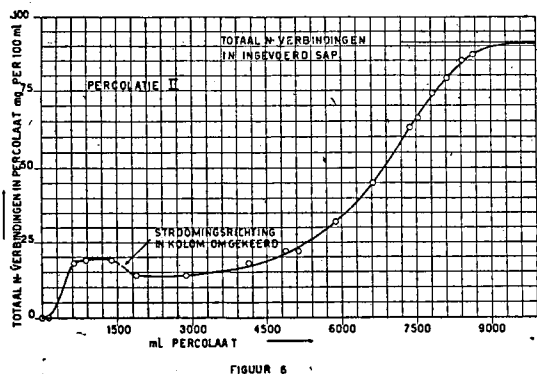
coaguleerde, op andere wijze, nl. door percolatie over een kolom vast te leggen. Aan een percolatie over een kolom dusarit ging steeds een portiebehandeling met dusarit vooraf, gevolgd door de verwijdering van het gecoaguleerde eiwit. Dit is alleen al nodig om geen verstopping in de kolommen te krijgen.

Bij percolatie I werd sap afkomstig van Bintjes met een p_H van 4.2, een totaal stikstofgehalte van 181 mg/100 ml en een eiwitgehalte van 51 mg/100 ml gepercoleerd over een kolom herhaaldelijk geregenereerde dusarit. De kolomhoogte was 161 cm, de diameter $1\frac{1}{4}$ cm, de percolatiesnelheid was 200 ml/15 minuten.

Gepercoleerd werd 1500 ml sap. De p_H daalde tot 2.80, het totale stikstofgehalte tot 27 mg/100 ml en het eiwitgehalte tot 5 mg/100 ml.

Het gepercoleerde sap werd daarna over een kolom anionenuitwisselaar (gedroogd asmit) geleid. De p_H steeg tot 8.5, het totale stikstofgehalte werd 14 mg/100 ml, het eiwitgehalte bleef 5 mg/100 ml. Deze kolom presteerde dus weinig meer. Bij het inleiden van het sap met een p_H van 4.2 trad bovenin de kolom door de p_H -daling verstopping op. Er kwam nog enig eiwit uit, dat bij de langzame doorstroming gelegenheid had zich tussen de dusaritdeeltjes af te zetten. Het is van belang het sap bij de dusaritvoorbehandeling op een zo laag mogelijk p_H te brengen, dus op 3.5 à 3.8. Bij navolgende percolatie krijgt het sap in de kolom snel een waarde kleiner dan 3.5. Het eiwit is dan als kation in oplossing en wordt' blijkbaar evenals de aminozuren als kation aan dusarit gebonden.

Bij percolatie II werd voorbehandeld, ongeveer $10 \times$ verdund, vruchtsap van zandeigenheimers met een p_H van 3.5, een totaal stikstofgehalte van



Hoeveelheid stikstofverbindingen in het percolaat als functie van de hoeveelheid bij percolatie II.

91 mg/100 ml en een eiwitgehalte van 6 mg/100 ml over een kolom herhaaldelijk geregenereerde dusarit geleid.

De kolomhoogte was 200—250 cm, de diameter $1\frac{1}{4}$ cm, de hoeveelheid dusarit 300 ml, de percolatiesnelheid 200 ml/9 minuten. Het percolatieverloop is grafisch weergegeven in figuur 6.

Na aanvankelijke percolatie van boven naar beneden, werd overgegaan op een doorstroming van beneden naar boven. Dit voldeed beter en het werd ook voor de percolaties III en IV toegepast.

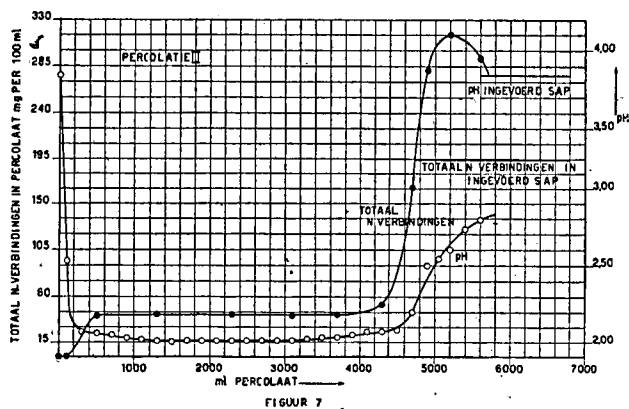
Het eiwitgehalte van het percolaat was bij proef II gemiddeld 3—5 mg/100 ml, de eind- p_H = 2.6.

De dusarit van percolatie II werd geregenereerd en voor percolatie III toegepast. De kolomhoogte was

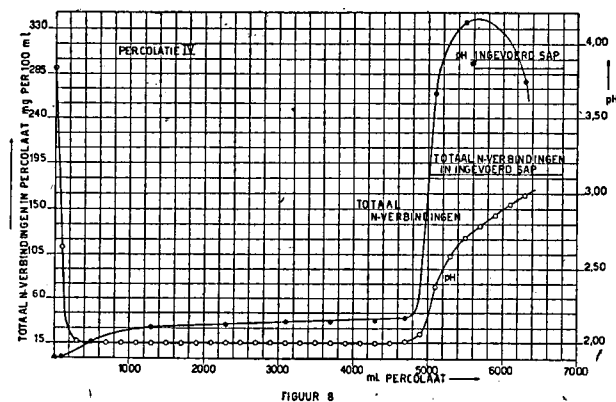
200—250 cm, diameter $1\frac{1}{4}$ cm, de hoeveelheid dusarit 300 ml, de percolatiesnelheid 200 ml/12 minuten. Gepercoleerd werd met dusarit voorbehandeld, ongeveer $5 \times$ verdund perssap, afkomstig van geraspte Zandeigenheimers. Dit sap werd eveneens voor percolatie IV gebruikt. Bij percolatie IV was de kolomhoogte 200—250 cm, de diameter $1\frac{1}{4}$ cm, de hoeveelheid dusarit 300 ml, de percolatiesnelheid 200 ml/9 minuten. De dusarit was verse dusarit.

Voor gegevens over de percolatie zie de figuren 7 en 8. Ter toelichting diene, dat telkens 200 ml percolaat in een maatcylinder werd opgevangen. De vloeistoffen werden daarna geanalyseerd. De uitputting van de kolom was goed waar te nemen met thymolblauw. Deze indicator sloeg dan om van rood naar oranje-rood.

Het eiwitgehalte van het percolaat was bij III 23 mg/100 ml tegen 32 mg/100 ml in het ingevoerde sap. Bij percolatie IV waren deze waarden 18 mg/100 ml en 26 mg/100 ml. De eiwitgehaltenes van de percolaten waren vrijwel constant, met een lichte stijging na de uitputting van de kolom.



Hoeveelheid stikstofverbindingen in het percolaat als functie van de hoeveelheid bij percolatie III.



Hoeveelheid stikstofverbindingen in het percolaat als functie van de hoeveelheid bij percolatie IV.

Tabel VIII.

Nummer van de percolatie	Door de voorbehandeling met dusarit verwijderd		Door de dusaritbehandeling en de navolgende percolatie over een kolom dusarit verwijderd	
	eiwit	aminozuren	eiwit	aminozuren
I	63 0/0	4 0/0	96 0/0	84 0/0
II	93 0/0	32 0/0	96 0/0	80 - 90 0/0
III	83 0/0	35 0/0	88 0/0	93 0/0
IV	86 0/0	36 0/0	91 0/0	93 0/0

In tabel VIII zijn de gemiddelde waarden voor de verwijderde eiwit- en aminozuurhoeveelheden samengevat. Er dient rekening gehouden te worden met het feit, dat door de aanwezigheid van, waarschijnlijk, anorganische stikstofverbindingen in het gebruikte leidingwater, de getallen van de aminozuren ongunstig kunnen zijn beïnvloed.

De regeneratie van de dusarit II, III en IV werd nagegaan. De dusarit werd op een Büchnertrichter afgezogen en werd een tijdlang op 5% HCl bewaard. Daarna werd gedecanteerd, aanhechtende vloeistof werd afgezogen en de dusarit 3 × met gedestilleerd water bevochtigd en afgezogen.

De afgeschonken vloeistof + de afgezogen vloeistof + de wasvloeistof vormde de regeneratievloeistof R_I. De bewerking werd 2 × herhaald, zodat opeenvolgend de regeneratievloeistoffen R_I, R_{II} en R_{III} werden verkregen. In deze vloeistoffen werden de gehalten aan stikstofverbindingen bepaald die weer gegeven zijn in tabel IX.

Tabel IX.

Num- mer	Dusarit van percolatie II			
	Tijd staan op 5% HCl in uren	Totaal regeneratie vloeistof in ml	Totaal N-verb. mg/100 ml	Totaal N-verb. in regeneraat in mg
R _I	68	225	690	1550
R _{II}	95	284	209	590
R _{III}	4 (op 1% HCl)	730	0	0

Num- mer	Dusarit van percolatie III			
	Tijd staan op 5% HCl in uren	Totaal regeneratie vlo. istof in ml	Totaal N-verb. mg/100 ml	Totaal N-verb. in regeneraat in mg
R _I	166	325	568	1850
R _{II}	68	560	193	1080
R _{III}	24	605	86	520

Num- mer	Dusarit van percolatie IV			
	Tijd staan op 5% HCl in uren	Totaal regeneratie vloeistof in ml	Totaal N-verb. mg/100 ml	Totaal N-verb. in regeneraat in mg
R _I	166	402	405	1630
R _{II}	68	614	126	770
R _{III}	24	590	66	390

Het eiwit van de regeneratievloeistoffen was zeer gering.

Conclusies.

Uit de gegeven getallen volgt, dat de stikstofverbindingen, die in het aardappelvruchtwater voorkomen, op vrij bevredigende wijze door voorbehandeling, gevolgd door percolatie over een kolom dusarit, hieruit kunnen worden verwijderd.

De concentratie heeft een merkwaardige invloed op het verloop van de percolatie. Met geconcentreerd sap werkt de kolom selectiever dan met minder geconcentreerd sap, totdat verzadiging is bereikt, waarna een scherpe stijging in het stikstofgehalte van het percolaat optreedt. Blijkbaar wordt door een

geringe p_H-stijging in de kolom van 2.0 → 2.5 veel geadsorbeerd aminozuur weer losgelaten. Vermoedelijk zijn dit zure aminozuren, die bij een p_H groter dan 2.0 niet meer voldoende in kationoïde vorm voorkomen, zodat ze worden uitgewisseld voor meer basische aminozuren uit het verder toegevoerde sap. In elk geval is het geen eiwit, zoals de analyses leren.

De regeneratie met 5% HCl is blijkbaar goed, hoewel de stikstofverbindingen lang niet volledig zijn verwijderd.

Dit volgt uit onderstaande tabel X.

Tabel X.

Nummer	mg verb. aan het eind van de percolatie door de kolom opgenomen	capaciteit mg N verb. door 300 ml dusarit maximaal vastgelegd	mg N-verb. in regeneraat teruggevonden	mg N-verb. in de dusarit achtergebleven na regeneratie
Percolatie II	5170	5170	2140	3030
Percolatie III	5920	6910	3450	2470
Percolatie IV	6120	7600	2790	3330

De capaciteit werd door grafische integratie gevonden, waarbij gerekend werd, dat de kolom verzadigd was, wanneer het stikstofgehalte in het percolaat was gestegen tot het stikstofgehalte in de voedingsvloeistof.

Voor percolatie III werd dezelfde dusarit gebruikt als voor percolatie II. Dit was herhaaldelijk geregenereerde dusarit. De capaciteit is bij III hoger dan bij II, zoals men dat bij een grotere concentratie in de voedingsvloeistof zou verwachten.

De capaciteit van vers dusarit is weliswaar een 10% hoger dan van de geregenereerde dusarit, maar dit staat toch in geen verhouding tot de hoeveelheden stikstofverbindingen, die blijkbaar in de dusarit zijn achtergebleven.

Door de nog betrekkelijk schaarse gegevens willen wij afzien van het pogen een verklaring voor dit verschijnsel te zoeken.

Uit de gegeven getallen valt schattingsgewijze te berekenen, dat voor een fabriek, die 300 cm³ ca. 10 maal verdund vruchtwater per uur oplevert, 30 cm³ dusarit nodig is. Hierbij moet nog gerekend worden de hoeveelheid, die in regeneratie is. De totale hoeveelheid lijkt niet onredelijk.

Het belangrijke vraagstuk, dat zal beslissen over de mogelijkheid om dusarit technisch toe te passen zal de regeneratie zijn, d.w.z. het aantal malen dat dusarit kan worden gebruikt, de kosten der regeneratie en de verwerking der regeneratievloeistoffen. Hierover zijn nog niet voldoende gegevens verzameld.

De gewonnen eiwitten kunnen als veevoeder, cq. wellicht op andere wijze worden gebruikt.

We komen tot de conclusie, dat uit dit inleidende onderzoek is gebleken, dat met behulp van uitsluitend een kationenuitwisselaar een afdoende reiniging van het fabriekswater van de aardappelmeelfabriek zal kunnen worden bereikt en dat de regeneratieproblemen beslissend zijn voor de vraag of het in de praktijk zal kunnen worden toegepast.

Lijst van aangehaalde literatuur.

- 1) E. Parow, Handbuch der Stärkefabrikation, zweite Auflage, Verlagsbuchhandlung Paul Parey 1928 (pag. 497—507).
- 2) B. Sjollem, Chem. Weekblad 4, 637 (1907).
- 3) L. H. de Langen, Noordelijke Economisch-Technologische Organisatie voor Drenthe en Groningen, Rapport No. 116.

- 4) *H. Falta* und *W. Kröner*, *Z. Spiritusind.* 59, 409, 417, 425 433 (1936).
 5) *A. H. A. de Willigen*, *Symposium Ned. Chem. Ver.* 23 Juli 1943.
 6) *D. T. Englis* and *H. A. Fiess*, *Ind. Eng. Chem.* 34, 864 (1942); 36 604 (1944).
 7) *C. S. Claever*, *R. A. Hardy Jr.* and *H. G. Cassidy*, *J. Am. Chem. Soc.* 67, 1343 (1945).
 8) *R. J. Myers*, *J. W. Eastes*, *D. Urquhart*, *Ind. Eng. Chem.* 33, 1270 (1941).
 9) *R. J. Myers*, *J. W. Eastes*, *Ind. Eng. Chem.* 33, 1203 (1941).
 10) *R. J. Myers*, *J. W. Eastes*, *F. J. Myers*, *Ind. Eng. Chem.* 33, 697 (1941).
 11) *G. Austerweil*, *J. Soc. Chem. Ind.* 53, 185T (1934).
 12) *H. F. Walton*, *J. Phys. Chem.* 47, 371 (1943).
 13) *R. H. Beaton*, *C. C. Furnas*, *Ind. Eng. Chem.* 33, 1500 (1941).
 14) *F. Alten*, *E. Rauterberg*, *E. Knippenberg*, *Bodenkunde u. Pflanzenernähr.* 8, 335 (1938).
 15) *W. L. C. Veer*, *Chem. Weekblad* 37, 214 (1940).

542.943 : 66.0943 : 547.915 : 665.34
 DE OXYDATIE VAN ONVERZADIGDE
 VETZURE ESTERS

door

H. A. BOEKENOOGEN.

1. Reeds in 1795 heeft Scherer er de aandacht op gevestigd, dat het bederf van oliën een kwestie van oxydatie is, maar ook de wetenschap, dat het drogen van oliën onder opnemng van zuurstof plaats heeft, dateert al van het begin van de 19de eeuw. Niettemin is het chemisme van de oxydatie van oliën nog geenszins opgehelderd.

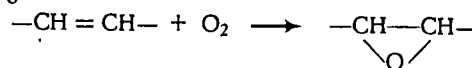
De neiging bestaat de aanvang van beide processen identiek te achten en aan te nemen, dat het bederf in de meeste gevallen beperkt blijft tot een beginnende oxydatie, terwijl het drogen tot een meer of minder harde laag veroorzaakt zou worden door een verdergaande omzetting, en zelfs uiteindelijk door een gedeeltelijke oxydatieve ontleding. Toch moeten wij ons wel voor ogen houden, dat er belangrijke verschillen zijn. Het bederf toch heeft gemeenlijk in het donker plaats, althans speelt het licht daarbij een ondergeschikte rol. Daarentegen komt bij het drogen door het uitstrijken in een zeer dunne laag de olie niet alleen intens met zuurstof in aanraking, maar moet ook de inwerking van het licht uitermate krachtig zijn. Tot nog toe is er bij de beschouwingen hierover mijns inziens nog veel te weinig rekening gehouden.

Daarbij komt nog een ander feit, nl. dat de samenstelling van de eetbare oliën en vetten in het algemeen genomen een ietwat andere is dan van de drogende oliën. In de eerste overwegen de verzadigde vetzuren, die in dit opzicht inert zijn, en het oliezuur. De sterker onverzadigde zuren, linol- en linoleenzuur, nemen een betrekkelijk gering percentage in. Daartegenover bestaan de vetzuren van de drogende oliën juist voor het grootste deel uit deze laatste, of in het geval van houtolie uit het sterk onverzadigde elaeostearinezuur. En aangezien het thans wel vast staat, dat de oxydatie van oliezuur een andere loop neemt dan van linol- en linoleenzuur, zullen de beide processen, het bederf en het drogen, zich ook reeds daardoor onderscheiden.

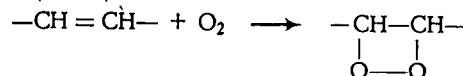
2. Voor enige jaren heb ik in dit weekblad een overzicht gegeven van hetgeen er toen op dit terrein bekend was¹⁾. Thans nu de gegevens uit de landen, waarvan wij zolang afgesneden zijn geweest, voor ons toegankelijk zijn, acht ik het een geschikt ogenblik om de oxydatie van oliën en vetten nog eens nader te beschouwen aan de hand van onderzoekingen, die geheel nieuwe gezichtspunten naar voren hebben gebracht, en waardoor

ons inzicht in dit probleem zich sterk begint te wijzigen.

Het is alreeds geruime tijd bekend, dat de oxydatie zich het eerst openbaart door de vorming van peroxyden, welke gemakkelijk aan te tonen en kwantitatief te meten zijn, doordat zij in een geschikt milieu jodiden oxyderen. Dit is uitgewerkt in verschillende bepalingen van peroxyden, waarvan de werkwijze van Lea het meest gebruikt wordt²⁾. De opvatting, dat deze oxydatie onder vorming van epoxyden zou geschieden, is tegenwoordig verlaten:



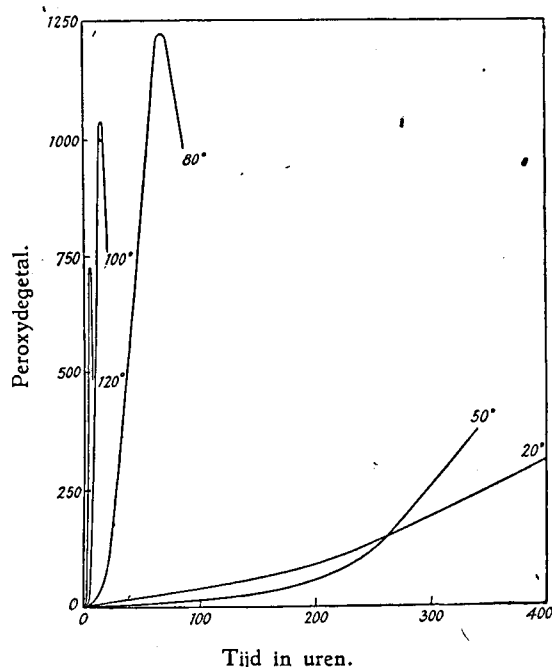
Veel waarschijnlijker was de vorming van echte peroxyden door aanlegging van een moleculair zuurstof aan de dubbele band, ter staving waarvan in het bijzonder Franke uitvoerige proeven heeft verricht (1937).



Zo nam men nog tot voor kort aan, dat de eerste peroxydevorming algemeen en geheel langs deze weg tot stand kwam. De proeven van Goldschmidt en Freudenberg (1934) met lijnolie en linoleenzuur, en die van Morrell (1936) met houtolie en elaeostearinezuur wezen eveneens in deze richting. Men meende ook af te kunnen leiden, dat het jodium-getal in gelijke mate afnam als er peroxyden gevormd werden. Weliswaar waren de uitvoerige proeven van Franke enigermate hiermede in tegenspraak, maar men schreef de verschillen toe aan de gebreken van de analyse-techniek. Bij nader onderzoek hebben Farmer en Sutton op dit laatste feit echter meer de nadruk gelegd³⁾. Zij toonden aan, dat de oxydatie van methyloleaat bij kamertemperatuur onder invloed van ultraviolet licht het jodiumgetal niet zo sterk deed afnemen, als men op grond van de zuurstofopneming zou verwachten. Daarbij namen zij, waar, dat door milde reductie van het oxydatieproduct met natrium-amalgaam een oxy-oliezuur ontstond, waarin nog duidelijk naast de hydroxylgroep een onverzadigde band kon worden aangetoond. De oude theorie van de peroxydevorming op de plaats van de dubbele band voldeed dus niet meer.

Kort daarop werd deze bevinding door Hilditch bevestigd (1944). Tezamen met Atherton⁴⁾ oxydeerde hij methyloleaat bij temperaturen van 20° tot 120° en vestigde speciaal de aandacht op het verschillende verloop (fig. 1). Bij kamertemperatuur bleek het jodiumgetal slechts 17 eenheden gedaald te zijn op het moment, dat volgens de gevormde peroxyden dit met meer dan 27 had afgenomen moeten zijn.

Bij de daarop volgende oxydatie met permanganaat in aceton werd als tweebasisch zuur kurkzuur (C_8) naast azelainezuur (C_9) gevonden, en als éénbasisch zuur caprylzuur (C_8) naast pelargonzuur (C_9). Volgens deze auteurs wijst de vorming van zuren met 8 koolstofatomen erop, dat gedeeltelijk de methyleengroepen naast het 9de en 10de



Tijd in uren.

Fig. 1.

Het verloop van de peroxydewaarden gedurende de oxydatie van methyloleaat bij temperaturen van 20° — 120° volgens Hilditch.

koolstofaatom (waartussen de dubbele band van oliezuur) geoxydeerd zijn. Dit bewijs moet echter zeer zwak geacht worden, zolang nog genendeels met zekerheid bewezen is, dat bij de oxydatie van zuivere oleaten in aceton met permanganaat alleen pelargonzuur en azelainezuur gevormd worden.

Daarom was het onderzoek van Swift, Dolléar en O'Connor⁵) een belangrijke stap verder. Deze hebben methyloleaat voorzichtig geoxydeerd en het oxydatieproduct gezuiverd, zowel door moleculaire destillatie, als door kristallisatie uit aceton bij zeer lage temperaturen. Op deze wijze verkregen zij een praeparaat, waarin 85 à 90 % peroxyoliezure methylester mag aangenomen worden. De constanten van zulk een praeparaat zijn in bijgaande tabel verzameld:

	Gev.:	Berek.:
Peroxydewaarde	5600	6100
Jodiumgetal	71	77
Waterstofabsorptie	130 ml/g	131 ml/g
d_4^{24}	0.951	
n_D^{24}	1.461	
Mol. refr.	94.7	95.1
Elementairanalyse: C	69.9 %	69.5 %
H	10.9 %	11.1 %

Het praeparaat was kleurloos en reukeloos, en bij 0° zeer stabiel. Bij kamertemperatuur en daglicht was de peroxyde-waarde na 30 dagen met 13 % afgenomen, terwijl boven 100° een zeer snelle ontleding plaats vond.

Na hydrering en verzeping werd een verzadigd oxyzuur met

smp. 62 — 63° gevonden, hetgeen als een mengsel van 8- en 11-oxy-stearinezuur aangenomen werd, zonder dat nochtans een scheiding beproefd is.

Oxydatie met permanganaat gaf azelainezuur en kurkzuur; oxydatie met loodtetraacetaat leidde tot mengsels, waarin waarschijnlijk een groot percentage α, β -onverzadigd keton aanwezig was ($CH_3 \cdot (CH_2)_6 \cdot CO \cdot CH=CH \cdot (CH_2)_7 \cdot COOCH_3$).

3. Nog interessanter zijn de bevindingen bij de oxydatie van methyllinolaat met twee dubbele banden, welke geïsoleerd ten opzichte van elkander staan. De proeven van Franke (1937) hadden ons indertijd al geleerd, dat in den beginne de daling van het jodiumgetal en de vorming van peroxyden gelijke tred hielden. Dat de vorming van de peroxyden pari passu met het opnemen van zuurstof gepaard gaat, werd bevestigd door het fraaie werk van Bergström in het Nobel-Instituut te Stockholm (1945).

Franke meende de gelijktijdige daling van het jodiumgetal te moeten verklaren door aan te nemen, dat de zuurstof zich aan de dubbele band legde. Tegelijkertijd, ofschoon onafhankelijk van elkaar, namen Bergström⁶) en Bolland en Koch in het laboratorium van Farmer⁷) waar, dat tijdens de oxydatie een absorptieband in het ultraviolette spectrum bij $232 m\mu$ ontstond, welke bij voortschrijdende oxydatie steeds sterker werd. Deze absorptieband duidt op een geconjugeerd systeem van dubbele banden. Een dergelijke omzetting was reeds vroeger aangetoond bij de behandeling van linolzuur of linolzuurhoudende oliën met alcoholische loog (Moore, 1937) en bij de polymerisatie van aethylinolaat in de warmte (Steger en van Loon, 1935). Thans bleek, dat de absorptieband, die gedurende de oxydatie ontstond, ook bij een milde reductie met natriumsulfiet in aethanol, nog behouden bleef, zodat het zeker is, dat de zuurstof zich niet aan een van de dubbele banden gelegd heeft. Evenals bij methyloleaat grijpt dus de oxydatie naast de dubbele band aan. Tevens is de verschuiving van de dubbele band tijdens de oxydatie een feit. En aangezien een dergelijk systeem van geconjugeerde dubbele banden zeer moeilijk jodium afdeert, is de gelijktijdige verlaging van het jodiumgetal tijdens de oxydatie thans ook zeer begrijpelijk. Het is niet nodig aan te nemen, dat de dubbele band zelf geoxydeerd wordt. Volgens Bolland en Koch zouden 70 % van de gevormde peroxyden een geconjugeerd systeem van dubbele banden hebben.

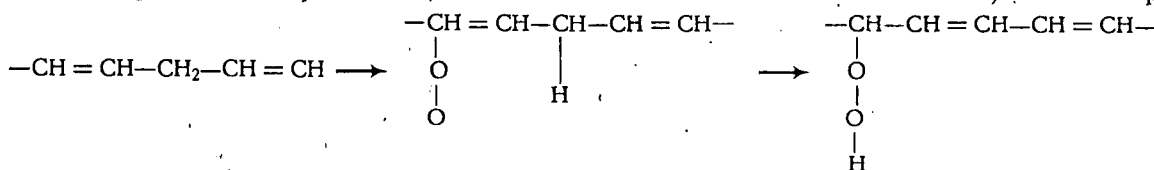
Bergström heeft het oxydatieproduct van methyllinolaat nader onderzocht. Door katalytische reductie met waterstof en platinaoxyde verkreeg hij een mengsel van oxyesters, dat hij door selectieve adsorptie vermocht te scheiden. Zo werd hieruit zuiver methylstearaat, methyl-13-hydroxystearaat en methyl-9-hydroxystearaat afgezonderd. en met synthetische preparaten geïdentificeerd. Daarnaast kon het 11-hydroxy-stearaat niet gevonden worden. Hiermede staat, dus wel vast, dat de zuurstof zich aan de 9- en aan de 13-plaats aanhecht.

De oxydatie van methyllinolaat,

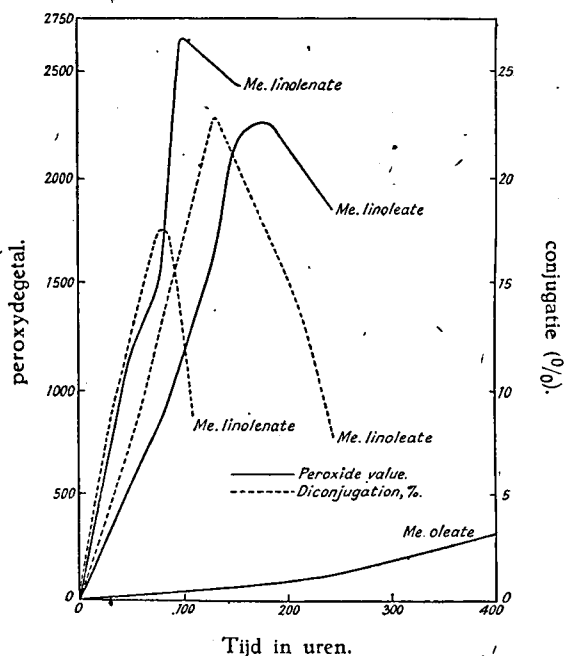
$CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot CH=CH \cdot CH_2 \cdot CH=CH \cdot (CH_2)_7 \cdot COOCH_3$,
leidt dus tot de peroxydoverbindingen:

$CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot CHOOH \cdot CH=CH \cdot CH=CH \cdot (CH_2)_7 \cdot COOCH_3$,
en $CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot CH=CH \cdot CH=$
 $=CH \cdot CHOOH \cdot (CH_2)_7 \cdot COOCH_3$.

Hoe men zich het chemisme precies moet denken, is onzeker, maar het volgende schema lijkt onder de huidige omstandigheden zeer plausibel⁸⁾.



De resultaten van het uitvoerige onderzoek van Bergström zijn door verschillende onderzoekers bevestigd, welke daarnaast in vele gevallen de invloed van de temperatuur op de reactie hebben nagaan. Over het verschil in het verloop bij wisselende temperaturen, dat algemeen gevonden wordt, hebben Lundberg en Chipault⁹⁾ de meest positieve gegevens geleverd. Zij hebben er op gewezen, dat niet alle opgenomen zuurstof als peroxyde wordt teruggevonden, zoals men aan-



Tijd in uren.

Fig. 2.

Het verloop van peroxyde waarde en conjugatie tijdens de oxydatie van oliezure, linolzure en linoleenzure methylesters bij 20° volgens Hilditch.

vankelijk aannam. Bij kamertemperatuur ontbreekt ongeveer 10 % van de opgenomen zuurstof bij de peroxydemetingen, bij 140° ruim 20 %. Wel vonden zij een kwantitatieve overeenstemming tussen peroxyden en geconjugeerde dubbele banden, zodat de onmiddellijke vorming van de peroxyden vol-

gens bovenstaand schema hierdoor zeer aan waarschijnlijkheid wint. Lundberg en Chipault namen echter tevens onmiddellijk een absorptieband

bij 277 m μ waar, welke bij hogere temperaturen duidelijker wordt. Zij schrijven deze band toe aan een gevormd nevenproduct met een onverzadigde ketostructuur, welke niet secundair uit de eerstgevormde peroxyden ontstaat.

4. Oxydatie van methyllinoleaat¹⁰⁾, dus van een vetzure ester met drie geïsoleerde dubbele banden, leidde tot overeenkomstige resultaten. Ook hier weer onmiddellijk peroxydevorming onder verschuiving van dubbele banden tot geconjugeerde systemen. De oxydatiesnelheid, welke bij linolzuur reeds veel groter is dan bij oliezuur, is bij dit sterker onverzadigde zuur weer aanmerkelijk groter. Een vergelijking van het verloop van de oxydatie bij de drie verschillende esters bij kamertemperatuur is afgebeeld in fig. 2.

Zo hebben bovengenoemde, van verschillende zijden ondernomen, systematische onderzoeken over de oxydatie van onverzadigde vetzure esters ons inzicht in de laatste jaren aanmerkelijk verdiept. Ofschoon de resultaten, gezien de kunstmatige uitgangsstoffen, nog slechts van theoretisch belang zijn, zullen zij zeker van grote dienst zijn voor een beter begrip van het oxidatieve bederf, en ons dus helpen bij het zoeken naar middelen om dit bederf te bestrijden en de duurzaamheid van oliën te vergroten.

Koog aan de Zaan, Laboratorium N.V. Oliefabrieken T. Duyvis Jz., Sept. 1947.

- 1) H. A. Boekenoggen, Chem. Weekblad 38, 658 (1941).
- 2) C. H. Lea, Rancidity in edible fats, London, 1938; J. Soc. Chem. Ind. 65, 286 (1946).
- 3) E. H. Farmer en D. A. Sutton, J. Chem. Soc. 1943, 119.
- 4) D. Atherton en T. P. Hilditch, J. Chem. Soc. 1944, 105.
- 5) C. E. Swift, F. G. Dollear en R. T. O'Connor, Oil and Soap 23, 355 (1946).
- 6) S. Bergström, Arkiv Kemi, Mineral. Geol. 21 A, no. 15 (1945).
- 7) J. L. Bolland en H. P. Koch, J. Chem. Soc. 1945, 445.
- 8) E. H. Farmer, Trans. Faraday Soc. 42, 228 (1946).
- 9) W. O. Lundberg en J. R. Chipault, J. Am. Chem. Soc. 69, 833 (1947).
- 10) F. D. Gunstone en T. P. Hilditch, J. Chem. Soc. 1945, 856; 1946, 1022.

BIBLIOTHEEK- EN DOCUMENTATIEWEZEN

02 + 05(043)

Duitsche boeken en tijdschriften (aanvulling).

In vervolg op het artikel in het Chemisch Weekblad van 22 November, blz. 749-752, kan gemeld worden, dat zojuist twee nieuwe catalogi van Edwards over de in Amerika herdrukte Duitse boeken en tijdschriften uitgekomen zijn, t.w.:

Catalog 206, Cumulated to October 1947. 600 Foreign scientific and technical books and sets, reproduced by license of the Office of Alien Property. Including 217 titles published in Germany since 1941.

Periodical Catalog October 1947. Facsimile reprints of 132 foreign scientific and technical periodicals published during the war years (1939-1945). Also volumes and issues of recent American out-of-print medical journals.

Voorts is gebleken dat ook de volgende nieuwe tijdschriften reeds weer in Nederland aanwezig zijn:

Elektron in Wissenschaft und Technik.
 Elektrotechnik.
 Forschungen und Fortschritte.
 Funk und Ton.
 Funkschau.

Funktechnik.
Kunststoffe.
Milchwissenschaft.
Optik.
Physikalische Blätter.
Technik.
Züchter.

W. Scholten.

BOEKAANKONDIGINGEN

648.1/4 : 667.1/3.

F. J. Hyam, *Modern Laundry Production*, London, Heywood, 1945, 226 p., 10 sh. 6d, (opgenomen in de Bibliotheek van de Technische Hogeschool, Delft).

Wanneer men de situatie in de Nederlandse wasserijen nader bestudeert, blijkt, dat in zeer vele gevallen de personeelsvoorziening van overheersende betekenis is en dat het wasproces zelf pas in de tweede plaats de aandacht vraagt, zodat de meeste wasindustriëlen in hoofdzaak geïnteresseerd zijn voor studies op organisatorisch gebied.

Het hier besproken boekje kan in deze goede diensten bewijzen, daar de auteur zich praktisch geheel tot de bespreking van organisatorische kwesties beperkt en ook de verschillende machines van dit standpunt uit behandelt. Recepten voor een wasproces vindt men dan ook niet vermeld, terwijl onderwerpen als de bedrijfsadministratie en de algemene inrichting van het bedrijf juist uitvoerig behandeld worden.

Voor chemici is in dit boekje dan ook weinig te vinden, hoewel in de hoofdstukken XVII en XVIII, waarin resp. het stoombedrijf en de waterreiniging worden behandeld, enkele wenken van meer algemeen belang zijn verwerkt, die ook in andere bedrijven van nut kunnen zijn, evenals de tabellen, die aan het slot van het boekje zijn opgenomen.

Het rijkelijk geïllustreerde boekje, dat onder auspiciën van het Engelse tijdschrift „Laundry Record” wordt uitgegeven, verdient echter de volle belangstelling van de bedrijfsleiders der Nederlandse wasserijen, welke een reorganisatie van hun bedrijf overwegen. J. J. L. Luti.

* * *

536.77 : 541.11.

E. Schrödinger, *Statistical Thermodynamics*. At the University Press, Cambridge, 1946, 13 x 19 cm, 88 pp., geb. 6 s. net.

Dit boekje van 88 klein formaat bladzijden over statistische thermodynamica is noch een geschikte inleiding tot dit onderwerp voor hen die er eens iets van willen weten, noch ook een samenvatting voor hen, die het beheersen. Het is een typisch academisch geschrift, dat tot nadenken stemt over den grondslag der statistiek, en kritisch is op die principiële punten, die door vele leerboeken niet uitvoerig worden gediscussieerd. In de inleiding zegt de schrijver: „The treatment of those topics which are to be found in every one of a hundred text-books is severely condensed, on the other hand vital points which are usually passed over in all but the large monographs are dealt with at greater length”.

De naam van den schrijver is er wel borg voor, dat deze kritische behandeling op hoog peil staat en zeer origineel is. Schrödinger heeft deze beschouwingen voor het eerst gegeven in een serie colleges in Dublin. Zijn verwantschap met de Angelsaksische geest, die hij al toonde door het vasteland te verlaten, toen het daar al te Germaans werd, blijkt ook uit zijn grote voorkeur voor de behandeling der statistiek volgens Gibbs. Hij beveelt dan nog speciaal de methode van Darwin en Fowler aan, die ook de basis vormt van de leerboeken van Fowler en Fowler en Guggenheim en die speciaal voor chemici nogal

een struikelblok oplevert wegens de complexe integratie, die er een grote rol in speelt.

Inderdaad is Schrödinger in dit boekje een voortreffelijk advocaat van deze methodes en tegelijkertijd een uitstekend onderwijzer ervan. Twee behandelingswijzen worden aan nauwgezette kritiek onderworpen, de methode van de meest waarschijnlijke verdeling en de methode van de gemiddelden en de resultaten van beide werkwijzen worden met elkaar vergeleken. De rest van dit boekje is gewijd aan voorbeelden ter illustratie en ook op dit gebied toont Schrödinger zijn originele geest, soms zelfs (in dit onderwerp!) zijn gevoel voor humor.

Een oorspronkelijke behandeling treffen we bijv. aan van de confrontatie van de Lagrange vermenigvuldiger met de absolute temperatuur, van de voetangels en klemmen in de theorie der fluctuaties en van de paradox van Gibbs en er staan ook originele gedachten in op schijnbaar verafgelegen gebieden zoals vernietiging der materie, de onzekerheidsrelatie en de Röntgenanalyse van kristallen.

Het is, speciaal voor chemici, zeker geen gemakkelijk boek, maar de statistische thermodynamica begint zozeer de chemie te doordringen en te beheersen, dat de studie ervan voor velen een noodzaak is. Zij, die het ernst is met deze studie, zullen in het onderhavige boekje een uitstekende gids vinden.

A. J. Staverman.

* * *

513.732.

R. G. Manley, *Waveform Analysis*, a guide to the interpretation of periodic waves, including vibration records. London 1945, Chapman & Hall Ltd., XII 275 blz., 103 diagrammen, 15 x 22 cm, gebonden 21/—.

Het doel van dit boek is niet zozeer, om de grondslagen van de harmonische analyse te geven, dan wel om een handleiding te vormen voor de bestudering van de in de praktijk verkregen trillingsdiagrammen. Daarbij wordt minder aandacht aan de strengere, zuiver mathematische Fourier-analyse besteed, maar wordt een eenvoudiger methode bruikbaar voor combinaties van twee of drie trillingen uitvoerig besproken. In verband met het karakter van het boek wordt zowel aan de numerieke berekening als aan het opgetekende diagram zelf veel aandacht besteed. Zeer zeker een nuttig boek voor dit gebied.

J. A. A. Ketelaar.

* * *

621.039.

Edw. S. C. Smith, A. H. Fox, R. Tom Sawyer, H. R. Austin, *Applied Atomic Power*. New York 1946, Prentice Hall Inc., 16 x 24 cm 227 blz., 31 fig., geb. \$ 4.00.

Aan min of meer populaire boeken op dit gebied is er nu langzamerhand geen gebrek meer. Al deze boeken zijn, wat de feiten betreft, hoofdzakelijk gebaseerd op het „Smyth report” en geven aldus weinig nieuws voor de lezers, die dit rapport kennen. In dit boek wordt vooral de mogelijkheid van de technische toepassing besproken op een uiteraard geheel schetsmatige wijze. Vermelding verdient een hoofdstuk over de Zwitserse Akeret-Keller gasturbine met gesloten cyclus, waarbij de mogelijkheid van de toepassing van verhitting door atoomenergie wordt aangeduid. Mede door de afwezigheid van te fantastische voorstellingen een aanbevelenswaardig boek.

J. A. A. Ketelaar.

Personalia

Dr. E. A. Klobbie. † Dr. E. A. Klobbie, van wiens overlijden in dit nummer van het Chemisch Weekblad melding wordt gemaakt, was een der hoogbejaarde leden der Nederlandsche Chemische Vereeniging. Hij was eertijds privaet-docent in de microchemie en jarenlang leraar aan de H.B.S. en het gymnasium te Nijmegen, waar hij na het neerleggen van zijn ambt

gevestigd bleef. Hij was, naar het oordeel van hen, die hem nader kenden, een zeer bijzondere persoonlijkheid met grote invloed op de jeugd.

Drs. C. R. Berntsen te Maastricht is per 1 December 1947 benoemd tot leraar aan het Canisiuscollege te Nijmegen.

Dr. H. A. Boekenoogen, Zaandijk, is sedert 1 November in dienst van de Lever Bros & Unilever N.V. als chef van het research-laboratorium te Zwijndrecht.

De heer J. van der Graaf te Eindhoven is per 1 December verbonden aan de directie der N.V. Metallic Industry te Hilversum.

Ir. J. van Houweninge te Amsterdam, tevoren scheikundige bij de H.V.A., is thans verbonden aan de Chemische Fabriek Rotterdam (Chefaro).

Drs. J. Knotnerus te Groningen is benoemd tot scheikundige bij de N.V. Stork-Chemie te Hengelo (O.).

Dr. H. D. Moed, scheikundige aan de Hollandse Casolithwerken N.V. te Leeuwarden is met ingang van 1 December 1947 benoemd als scheikundige bij Philips van Houten N.V. te Weesp.

Mejuffrouw Dra. H. Schouten te Aerdenhout is sinds 1 September 1947 werkzaam als tijdelijk lerares aan het Kennemerlyceum te Bloemendaal.

Aan de Universiteit van Amsterdam zijn geslaagd voor het doctoraal examen wis- en natuurkunde, hoofdvak pharmacie, Mevrouw G. A. de Jonge—Simon Thomas, mejuffrouw J. G. Tresling en de heer T. I. Tan.

Vraag en Aanbod

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

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

Ter overneming gevraagd:

Gatterman, Praxis d. org. Chemikers.
Trans. Electrochem. Soc. van 1920 af.
Metal Industry (later Metal Finishing) New York van 1935 af.
Metal Industry London van 1935 af.
Monthly Rev. Am. Electroplaters Society van 1935 af.
Proc. Am. Electroplaters Society van 1935 af.
Korrosion u. Metallschutz van 1935 af.
Products Finishing van 1935 af.
Iron Age van 1935 af.
The concise Oxford dictionary.

3 kg overchloorzuur 60% pro analysi
Nederland. Tijdschr. Natuurkunde 1 (1934), 2 (1935), 3 (1936), 7 (1940).

John Read, Prelude to chemistry 1939.
v. Angerer, Wissenschaftliche Photographie 1939.
V. Fritsch, Funkgeologie.

Ter overneming aangeboden:

Leitz microscoop als nieuw; draaibare objecttafel (centreerbaar); 2 objectieven 3 en 6; met revolver; ocul. 6 en 10 X.

K. Jellinek, Kurz. Lehrb. d. physik. Chem. I, 1938; II, 1939.

Hütte, deel II, 24e Aufl.

Kolkmeijer, Bijvoet en Karssen, Voordrachten over Röntgenanalyse van kristallen.

1 vacuümexsikkator (groot model met porc. inlegplaat).

1 cylinder voor pipetten (10 cm diam, 40 cm lang).

1 kurkenboor met mes.

3 maatkolven met ingesl. stop, 1000, 500 en 250 cm³.

1 houten flitreerstandaard, groot model.

1 standaard voor 12 reageerbuisjes.

Van Laar, Sechs Vorträge. Die Thermodynamik i. d. Chemie. Elektrochemie. Lehrb. d. mathem. Chemie.

Bakhuis Roozeboom, Die heterog. Gleichgewichte II 2, III 1 en 2. Schoorl, Org. anal. I 1935; II 1937; III 1941.

H. Remy, Lehrb. d. anorg. Chem. Bd. I 1943.

H. Schönfeld, Chem. u. Tech. d. Fette u. Fettprodukte. Bd. IV. Seifen u. Seifenartige Stoffe, 1939.

Ragnar Berg, Die Vitamine 1927.

Badger & McCabe, Elements of chem. engineering 1936.

Schierbeek, Van Aristoteles tot Pasteur 1923.

Meunier, Raoul, Le diagnostic chimique des avitaminoses 1942.

R. Kieffer u. W. Hotop; Pulvermetallurgie u. Sinterwerkstoffe.

R. J. Block en D. Bolling, The amino acid composition of proteins and foods. Anal. meth. and results. 1947.

G. Kortüm, Elektrolytlösungen 1941.

Berl-Lunge, Chem. tech. Untersuch.-meth. I. 8. Auflage, 1931.

Holleman, Leerb. d. anorg. chemie, 9e dr. 1928.

Holleman, Leerb. d. org. chemie, 11e dr. 1929.

Kruyt, Phys. chemie, 9e dr. 1944.

Karrer, Lehrb. d. organ. Chemie, 4e Aufl. 1936.

A. Eucken, Lehrb. d. chem. Physik. I 1938, II, 1, 1943.

G. Kortüm, Elektrolytlösungen 1941.

G. Tamman, Lehrb. d. heterog. Gleichgew. 1924.

Kruyt, v. Klooster, Colloids 1930.

Rec. trav. chim. 57 t/m 66 (1938—1947), (57 en 58 in easybind, rest ongeb.).

Chem. Weekblad 1932 t/m 1947 (1932 en 1933 geb., 1934—1943 in easybind, rest ongeb.). Rubriek Handel en Industrie 1942, 1945—1947.

Ind. Eng. Chem. Ind. Ed. 31, 32, 38 ongeb.

J. Am. Chem. Soc., 60 (1938) geb., 61, 62, 68 (1939, '40, '46) ongeb.

Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 11, 12, 18 (1939, '40, '46) ongeb., (v. 1939 ontbr. no. 9, Sept.).

Ind. Eng. Chem. News Ed. 1946 ongeb.

Die Sterne 13 (1933) geb.

Bull. Soc. Astron. France 48, 49, 50 (1934—1936) geb.

Berthsen, Kurz. Lehrb. org. Chem., 16e dr. 1924.

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

Allerlei nieuws op Chemisch en verwant gebied

Congres over poedermetallurgie. In 1948 zal te Graz een congres over poedermetallurgie worden gehouden. Dit congres, waarover binenkort nadere mededelingen zullen worden bekend gemaakt, wordt georganiseerd door Prof. Hüttig en Dr. Kiefer. Voor Nederland zal de heer J. D. Fast, scheikundige van de N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken, in het werkcomité zitting nemen.

Korte economische berichten:

De Nederlandse in- en uitvoer in October 1947

Het Centraal Bureau voor de Statistiek geeft de volgende definitieve cijfers omtrent de in- en uitvoer:

	Invoer		Uitvoer	
	exclusief diamant 1000 ton	diamant mill. gld	exclusief diamant 1000 ton	diamant mill.gld
1946 (maandgem.)	975	178,7	329	65,4
1947				
Januari	762	201,4	280	108,1
Februari	1,312	312,7	178	97,1
Maart	1,023	256,3	234	138,3
April	1,353	339,4	466	142,6
Mei	1,286	356,3	635	134,0
Juni	1,685	470,8	478	120,5
Juli	1,826	422,6	558	140,8
Augustus	1,375	336,9	510	163,3
September	1,423	334,9	497	160,2
October	1,437	380,5	581	217,3
Totaal	13,482	3,411,8	4,417	1,422,2

Rectificaties

Op blz. 783 van het Chemisch Weekblad van 6 December, is als datum waarop het symposium over electronenprocessen in isolatoren en halfgeleiders gehouden zal worden vermeld Zaterdag 20 November; d.m.z. 20 December 1947.

Op blz. 784, 2e kolom 3e alinea is in Lorentz de t weggevallen.