

CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSE CHEMISCHE VERENIGING

INHOUD

	Blz.		Blz.
Verhandelingen, Overzichten, Verslagen	245	Verenigingsnieuws	258
Dr. H. Veldstra, De toepassing van polarografische methodes in de organische- en in de biochemie. I		Mededelingen van het Secretariaat. — Contributie 1948. — Examens voor Analyst en Materiaallaborant. — Chemische Kringen.	
Uit Wetenschap en Techniek	254	Mededelingen van verwante verenigingen	259
Grafische techniek: Dr. D. Tollenaar en P. Schotsman, Zuurgetalbepalingen in donkere oliën		Mededelingen van verschillende aard	259
Boekaankondigingen	255	Vraag en Aanbod	260
Personalia	257	Onderlinge hulpverlening van wetenschappelijke laboratoria	260
Allerlei nieuws op chemisch en aanverwant gebied	257	Aangeboden betrekkingen	260
		Gevraagde betrekkingen	260
		Agenda van Vergaderingen	260

Verhandelingen, Overzichten, Verslagen

De toepassing van polarografische methodes in de organische en in de biochemie*)

door H. Veldstra

545.33 [577.1 : 547]

Inleiding.

Ruim 25 jaar geleden gebruikte *Heyrovsky* ¹⁾ als eerste voor electrolyses een druppelende kwik-electrode (daarvoor reeds door *Kucera* ²⁾ toegepast voor de bestudering van de oppervlaktespanning met behulp van de druppel-gewicht methode) en legde hiermede de grondslag voor de nu als polarografie bekende onderzoekings-methode.

In wezen is deze gebaseerd op de electrolyse van een uiterst geringe fractie van de te onderzoeken oplossing door middel van een zeer kleine gemakkelijk te polariseren en een grote niet polariseerbare electrode. Bij de meest gebruikelijke opstelling voor polarografische metingen is eerstgenoemde een druppelende kwik-kathode, gevormd door een met een kwik-reservoir verbonden capillair ($\varnothing \pm 0.03$ mm aan het uiteinde) en de in verhouding hiermede zeer grote anode, een laag kwik onder in het vat, dat de te onderzoeken oplossing bevat. Deze anode heeft een vrijwel constante potentiaal indien in de oplossing ionen aanwezig zijn, welke met kwik oplosbare zouten geven (electrode van de 2e soort).

Met behulp van een stroombron (s) en een weerstand (w) wordt aan deze electroden een van 0—4 V oplopende spanning aangelegd, terwijl een galvano-

meter (G) in staat stelt de bij elke spanning behorende stroom te meten. (Zie fig. 1).

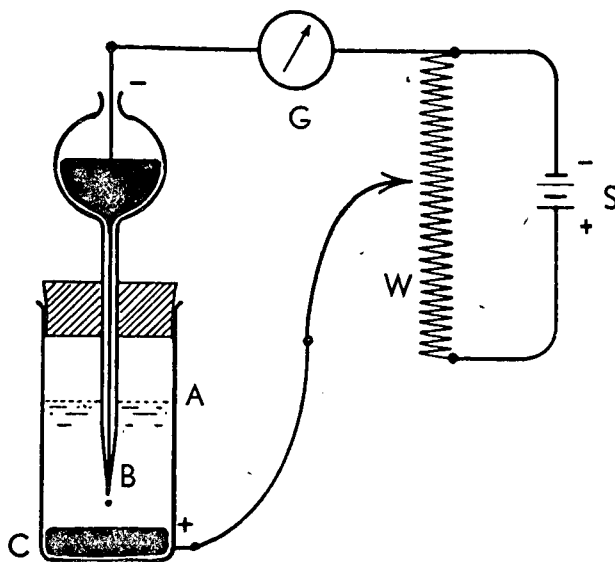


Fig. 1. Schema van de apparatuur voor polarografie. Met stroombron S en weerstand W wordt aan het electrolyse-vat A (B = druppelende, polariseerbare kwik-kathode; C = niet polariseerbare anode) een van 0—4 V oplopende spanning aangelegd. De galvanometer G geeft de bijbehorende stroomwaarden aan.

Volgens Kolthoff, Lingane (15) p. 3.

*) Uitgewerkte tekst van een voordracht, gehouden voor de Organisch-chemische Sectie der Nederlandse Chemische Vereniging, Utrecht 14 Febr. 1948.

Zet men de spannings- en stroomwaarden tegen elkaar uit dan wordt een stroomspannings-curve verkregen. De door *Heyrovsky* en *Shikata*³⁾ ontwikkelde polarograaf is een instrument waarmede deze curven (polarogrammen) automatisch worden opgenomen en fotografisch worden vastgelegd. Het principe van dit apparaat is in fig. 2 schematisch weergegeven.

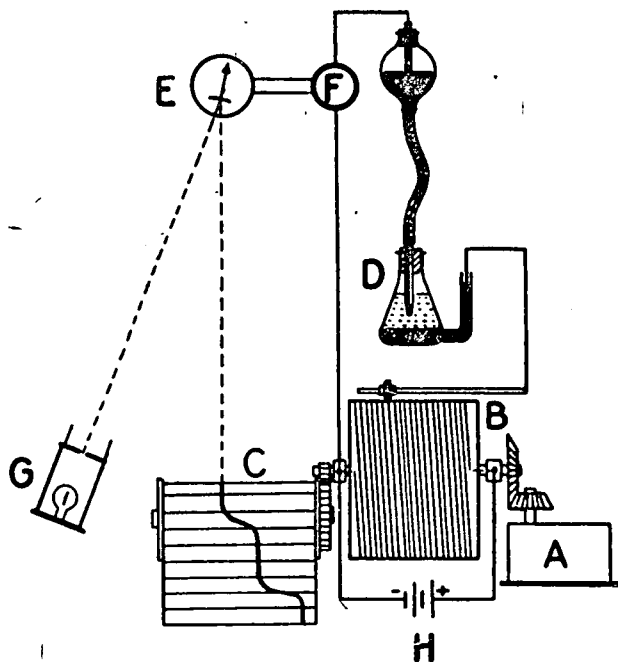


Fig. 2. Schema van de polarograaf.

Bij elke omwenteling van de door motor A aangedreven roteerbare trommel B, waarheen een weerstands-draad is gewonden, wordt de aan de cel D aangelegde spanning met 0.2 V verhoogd (totaal bereik meestal van 0—4 V). Deze spanningsintervallen worden op het zich op cilinder D (in licht-dichte huls) bevindende fotografische papier gemarkeerd als evenwijdige lijnen, door middel van een spleet welke éénmaal per omwenteling van B wordt belicht. De registratie van het stroomverloop geschiedt met behulp van een galvanometerlamp G en galvanometer E, waarvan de gevoeligheid door de shunt F is te regelen.

Volgens *Kolthoff, Lingane* (13) p. 223.

In de meest moderne uitwerking van Amerikaanse oorsprong wordt de curve meteen op papier getekend verkregen.

De bijzondere hoedanigheden van een druppelende kwik-electrode vergeleken met een vaste micro-electrode, bijv. van platina, waarmede in principe ook dergelijke curves zijn op te nemen, schuilen in de volgende eigenschappen:

1. Tengevolge van de grote overspanning van waterstof op kwik vindt de afscheiding daarvan pas bij een relatief hoge negatieve potentiaal plaats, zodat de alkali- en aardalkali-metalen zonder storende waterstof-ontwikkeling worden afgescheiden.
2. De afgescheiden metalen geven met het kwik amalgamen, waardoor volledige polarisatie van de kathode plaats vindt.
3. Aan elke, zeer kleine, druppel speelt zich opnieuw een reductie-proces af, waarin alleen de allernaaste omgeving van de druppel betrokken is, zodat de samenstelling van de oplossing niet merkbaar wordt gewijzigd, en welk proces van het voorgaande geheel onafhankelijk is. Hiermede is de tijdfactor uitgeschakeld, of, anders gezegd, het stroomverloop is uitsluitend afhankelijk van de

kathode-potentiaal en wordt niet beïnvloed door de tijdsduur van de reeds plaatsgevonden stroomdoorgang.

Indien men maatregelen heeft getroffen om de storende reductie van de algemeen in de te onderzoeken vloeistof opgeloste lucht-zuurstof uit te schakelen, bijv. door het doorleiden van waterstof of stikstof (of op andere nader te bespreken wijze) dan verkrijgt men een stroomspannings-curve van de gedaante als in fig. 3 weergegeven.

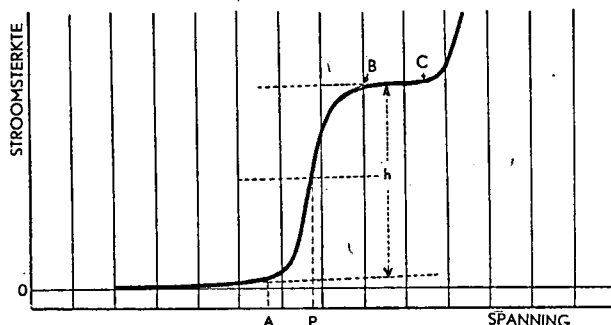


Fig. 3. Schema van een polarogram.

Tot A: reststroom; B—C: grensstroom.

A: afscheidingspotentiaal; P: halfwaarde-potentiaal.

h: hoogte van de golf.

Verklaring zie tekst.

Voor een zeer overzichtelijke afleiding van de mathematische formulering dezer kromme vergelijkte men *Aten*⁴⁾. Bij stroomdoorgang door een cel is de stroomsterkte in de meest algemene vorm: $i = \frac{E-P}{r}$. (E = aangelegde spanning; P = polarisatie-

spanning = som van anodische en kathodische polarisatie-spanning, e_a resp. e_k , laatste negatief gerekend; r = weerstand van de electrolyt-oplossing.) Zijn beide kwik-electroden onpolariseerbaar, zoals bij de electrolyse van een mercurio-zout, dan geldt $P = 0$ en neemt de stroomsterkte volgens Ohm lineair met de spanning toe.

Treedt polarisatie op dan geldt: $i = \frac{E - (e_a - e_k)}{r}$, of

$$E = e_a + ir - e_k.$$

Bij toepassing van een onpolariseerbare anode zoals in de polarografische opstelling, is e_a praktisch nul. Daar de weerstand van de cel zeer klein is, doordat steeds, mede om nog nader aan te duiden reden, een indifferent, d.w.z. binnen het gebruikte spannings-interval niet ontledend, electrolyt wordt toegevoegd, kan ook ir ten opzichte van e_k verwaarloosd worden en geldt: $E = -e_k$. Deze kathodische polarisatie-spanning is afhankelijk van de metaal-concentratie (C_{Me}) in het gevormde amalgaam en van de metaal-ionen concentratie in de oplossing ($C_{Me^{n+}}$ + n = waardigheid van het metaal) en volgens *Nernst* uit te drukken als:

$$e_k = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{k \cdot C_{Me}}{C_{Me^{n+}}}.$$

Daar volgens *Faraday* de afgescheiden hoeveelheid metaal evenredig is met de stroomsterkte, ook te schrijven als $i = k_1 C_{Me}$, vindt men voor i de uitdrukking

$$i = k_2 C_{Me^{n+}} + e \frac{-e_k n F}{RT},$$

d.w.z. de stroomspannings-curve bezit in het algemeen een exponentieel karakter.

Zolang de voor het betreffende metaal of andere reduceerbare stof karakteristieke ontledingsspanning (fig. 3, A) nog niet is bereikt, is de stroomsterkte zeer weinig van nul verschillend. Deze zgn. reststroom is een gevolg van het voortdurend ontstaan en verdwijnen van kwik-druppeltjes met hun elektrische

dubbellaag van positief en negatief geladen ionen. Na A begint de metaalafscheiding en neemt de stroomsterkte toe, exponentieel met de spanning als eerder aangegeven. Dat de stroom niet ongelimiteerd toeneemt, doch een grenswaarde nadert, is als volgt in te zien. Tengevolge van de afscheiding van het metaal (algemeen reduceerbare stof) neemt de concentratie daarvan in de onmiddellijke omgeving van de druppel af, welk verlies wordt aangevuld door diffusie vanuit de oplossing, welke snelheid wordt bepaald door het verschil in concentratie van de oplossing en van het laagje vlak om de druppel. Bij oplopende spanning en dus toenemende stroomsterkte wordt dit verschil groter en neemt de diffusie toe, tot een toestand is bereikt waarbij de concentratie in de grenslaag te verwaarlozen valt ten opzichte van die der oplossing. Het genoemde concentratie-verschil is dan constant, d.w.z. gelijk aan de concentratie van de oplossing geworden en dientengevolge heeft ook de diffusie haar maximum-waarde bereikt. Daarna vindt de afscheiding van de stof in een constant tempo plaats en blijft de stroomsterkte op eenzelfde niveau (fig. 3, B), praktisch niet meer beïnvloed door een verdere toeneming van de spanning. Deze constante stroom wordt aangeduid met *diffusie-* of ook wel *grensstroom*. Deze grensstroom, bepaald door de maximum-waarde van de van de diffusie-snelheid, welke laatste evenredig is met de concentratie van de oplossing, is dientengevolge eveneens evenredig met de concentratie van de onderzochte stof.

De stroom neemt pas weer toe indien bij een hogere spannings-waarde de ontledingsspanning van een ander bestanddeel van de oplossing wordt bereikt (fig. 3, C). Beschouwt men een oplossing van de te onderzoeken reduceerbare stof in water, dan moet rekening gehouden worden met het feit dat, behoudens de besproken diffusie, ook elektrische krachten rond het kwikdruppeltje de toevoer van de stof beïnvloeden. De grensstroom bevat dan naast de diffusie-stroom nog als component een *migratie-stroom*. Voegt men evenwel, vergeleken met de concentratie van de stof, een grote overmaat indifferent electrolyt toe, zoals om de hiernavolgende reden steeds geschiedt, dan valt de bijdrage van de migratiestroom der onderzochte stof tot het totale electriciteits-transport te verwaarlozen en is de grensstroom uitsluitend diffusie-stroom, welke, zoals reeds werd aangegeven, een maat is voor de concentratie der onderzochte stof. Het bepalen van de grensstroom-waarde of wel van de hoogte van „golf” (h in fig. 3) vormt de grondslag voor de *quantitatieve polarografische analyse*.

De diffusiestroom is bij een bepaalde concentratie afhankelijk van tal van andere factoren als aard van de capillair, zoals die mede tot uitdrukking komt in het gewicht van het kwik dat per sec de capillair verlaat (m) en de druppeltijd (t), verder van de diffusie-coëfficiënt der onderzochte stof (D). *Ilkovič*⁵⁾ leidde voor dit verband de volgende vergelijking af:

$$i_d = 0.627 n F C D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6}$$

De *qualitatieve analyse* is gebaseerd op de bepaling van de voor de beschouwde reduceerbare stof karakteristieke ontledingsspanning (waarde A in fig. 3). Daar deze niet geheel onafhankelijk is van de concentratie gebruikt men echter meestal de zgn. *halfwaarde-potentiaal*, d.w.z. die kathode potentiaal, waarbij de stroomsterkte de halve intensiteit van de grensstroom heeft bereikt (P, fig. 3). Hiervoor kan nl. worden aangetoond, dat hij onafhankelijk is van de concen-

tratie en ook van het type capillair en de druppeltijd. (Vgl. *Heyrovsky, Dillinger*⁶⁾, *Aten*⁴⁾).

De halfwaarde-potentiaalen dienen bepaald te worden ten opzichte van een standaard-electrode en men moet daarom de van aard en concentratie van het indifferente electrolyt afhankelijke anode-potentiaal (die gedurende de polarografische analyse constant blijft) ten opzichte hiervan vaststellen.

Alvorens te bespreken op welke wijze de aldus toegepaste polarografische methode van betekenis is voor het organische en biochemische onderzoek willen wij nog twee andere vormen van polarografische analyse in hun hoofdzaken beschrijven, daar talrijke toepassingen daarop zijn gebaseerd.

Dikwijls heeft nl. de stroomspanningscurve niet het verloop als in fig. 3 aangegeven, doch komen daarop zgn. *maxima* voor (zie fig. 4), waarbij de stroom-

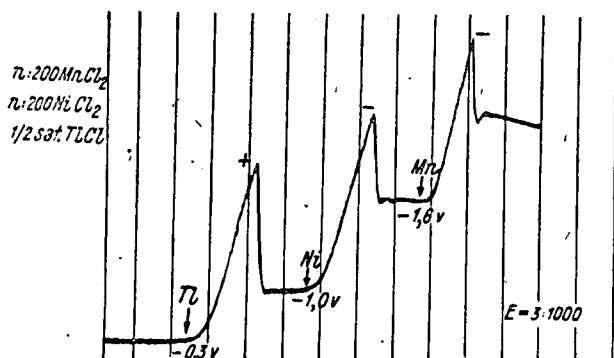


Fig. 4. Positieve en negatieve maxima op een stroom-spannings-curve. De oplossing is 0.005 N aan $TlCl$, $NiCl_2$ en $MnCl_2$. Gevoeligheid 0.003. Accu 4 V.

Volgens *Heyrovsky* (12) p. 159; vgl. (7).

sterkte dus eerst oploopt tot waarden boven die van de grensstroom om na het passeren van een maximum vrij snel tot het normale diffusie-stroom-niveau te dalen. Blijkbaar wordt in een bepaald spanningsgebied door enigerlei, van de diffusie verschillende, oorzaak de concentratie van de reduceerbare stof in de grenslaag kwik/oplossing vergroot en bij toenemende spanning deze oorzaak wederom weggenomen.

Heyrovsky en zijn medewerkers⁸⁾ hebben dit verschijnsel willen toeschrijven aan adsorptie der onderzochte stof in genoemde grenslaag en spreken dan ook van een *adsorptie-stroom*. *Frumkin* en mw.⁹⁾ hebben hierop echter uitvoerig critiek geleverd en zoeken de reden van versterkte toevoer in stromingsverschijnselen aan het oppervlak van de kwikdruppels, welke optreden door ongelijkmatige polarisatie (en dus, volgens de electro-capillair curve door verschillen in grensvlakspanning). *Antweiler*¹⁰⁾ heeft hiervoor een gedetailleerde argumentatie gegeven. Een definitieve oplossing van het probleem is echter door geen van beide zienswijzen geleverd.

Indien de afscheidingspotentiaal van de onderzochte stof dicht bij het capillair-electrische nulpunt ligt (-0.56 V, ten opzichte van de normaal calomel-electrode) treedt geen maximum op. Aan weerszijden daarvan kan het te voorschijn treden en men spreekt dan van positieve, resp. negatieve maxima (zie fig. 4).

Practische betekenis heeft nu het feit dat deze maxima door electrolyten en in het bijzonder door oppervlakte-actieve stoffen partieel of geheel kunnen worden onderdrukt, volgens *Heyrovsky* door een

adsorptie-verdringing en volgens de andere zienswijze doordat de adsorptie van de capillair-actieve stof in de grenslaag de verschillen in grensvlakspanning nivelleert.

Bij het beïnvloeden van maxima door ionen blijkt een volledige parallel met de vlokking van hydrophiele colloïden aanwezig te zijn. Positieve maxima worden nl. door de anionen beïnvloed, negatieve door kationen, terwijl de *Schulze-Hardy* regel voor het effect van de ionen in afhankelijkheid van hun waardigheid blijkt op te gaan.

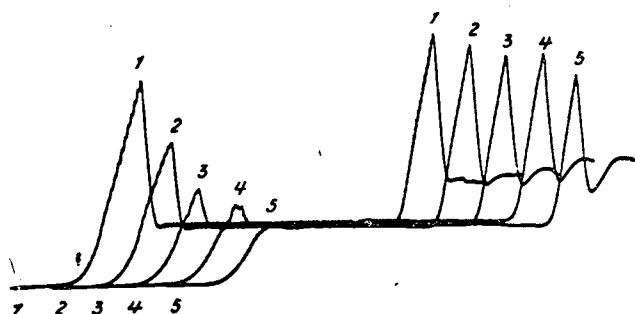


Fig. 5. Onderdrukking van een positief-maximum door een negatief kolloïd.

Aan een oplossing (25 cm³) die TIOH (0.03 N) en Ba(OH)₂ (0.045 N) bevat wordt druppelsgewijs een 0.1 procentige zeep-oplossing toegevoegd. Het positieve thallium-maximum wordt sterk beïnvloed, het negatieve barium-maximum daarentegen zo goed als niet.

Volgens *Heyrovsky* (12) p. 163.

Men heeft in deze zgn. *polarografische adsorptie-analyse* tevens een middel om bijv. oppervlakte-actieve stoffen te bepalen. De afneming van de hoogte van het maximum is nl. een maat voor de concentratie van de actieve stof. Een zeer bruikbare methode bestaat in het bepalen van die concentratie der stof, welke de hoogte van het maximum tot op de helft reduceert. Deze waarde is evenredig met de adsorptie-coëfficiënt der onderzochte stof in de grenslaag. (*Heyrovsky* (12), pag. 171.)

Een ander type van verschijnselen bij polarografische onderzoeken draagt een katalytisch karakter. Het effect van een stof uit zich dan niet in een aan de stof zelf eigen reductie-verschijnsel, doch doordat deze een katalytische invloed uitoefent op de afscheiding van een ander bestanddeel van de oplossing, dat in veel groter hoeveelheid aanwezig is, en normaal met een overspanning wordt afgescheiden. Waarschijnlijk versnelt de katalysator het reductie-proces en vermindert daardoor de overspanning van de in overmaat aanwezige stof. Door zeer weinig katalytisch werkzame stof krijgt men zodoende een zeer sterke grensstroom. En men besluit juist tot een katalytische aard van een dergelijk effect als de grensstroom vele malen sterker is dan, gezien de concentratie van de betreffende stof, op grond van *Ilkovič's* formule, zou kunnen worden verwacht.

Het bekende feit dat de waterstofafschieding aan platina in tegenstelling tot die aan kwik zonder overspanning plaats vindt kan op deze wijze ook polarografisch worden gedemonstreerd, doordat bij aanwezigheid van platina in de oplossing een van de concentratie daarvan afhankelijke toename van de stroomsterkte optreedt bij een positievere potentiaal dan die van de gewone waterstofafschieding uit die oplossing (11).

Een dergelijk effect werd nu door *Heyrovsky* en zijn medewerkers gevonden voor een aantal bijzondere verbindingen, waarvan de toepassingen nader in detail zullen worden besproken.

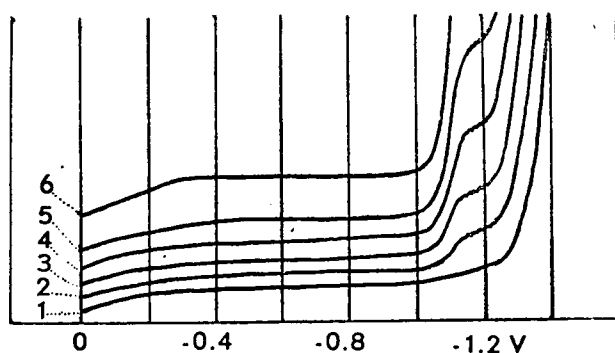


Fig. 6. Katalytische versnelling van de waterstof-afschieding door Pt.

1. 0.1 N HCl, waarin 0.01 N BaCl₂.
2—6 idem, met daaraan toegevoegd 5 · 10⁻⁸, 10⁻⁵, 2 · 10⁻⁵, 4 · 10⁻⁵, resp. 8 · 10⁻⁵ mol. PtCl₄. Gevoeligheid 0.1, accu 2 V.
Volgens *Heyrovsky* (12) p. 131.

Bij het geven van een overzicht van de toepassingen der geschetste drie vormen van polarografische methoden, voor zover zij betrekking hebben op organisch-chemische of biochemische onderzoeken, kan, gezien de sinds 1922 verschenen ruim 1100 publicaties, waarvan ongeveer 400 binnen het te bespreken gebied vallen, slechts sprake zijn van een keuze, welke dan uiteraard een subjectief karakter draagt. Het lijkt daarbij aantrekkelijk in het bijzonder ook aandacht te besteden aan na 1940 verschenen publicaties, welke nog niet elders in hun samenhang werden besproken. (Voor samenstellingen in boekvorm of artikelen vergelijkelijke men (12) t/m (17)).

Reductie van organische verbindingen.

Reeds spoedig na het invoeren van de polarografische methode werd deze toegepast voor het onderzoek van de reductie van organische verbindingen, die in talrijke gevallen mogelijk bleek. Hierbij moet echter worden bedacht dat meestentijds sprake is van een irreversibele reactie, zodat niet voldaan is aan de voorwaarden waarbij de vergelijking van *Nernst* geldig is. Omgekeerd heeft men in het bepalen van de afwijking der experimenteel gevonden reductie-potentiaal van de volgens *Nernst* berekende een middel om na te gaan in hoeverre het bestudeerde reductie-proces het reversibele karakter benadert, waardoor somtijds aanwijzingen worden verkregen betreffende het chemische karakter van de reductie.

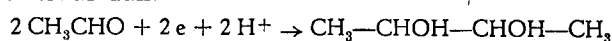
De polarografie biedt uitgesproken voordelen wanneer het gaat om de bepaling van het aantal electronen dat bij het proces is betrokken of om het aantal H-atomen dat bij de reductie van de organische verbinding wordt opgenomen. Ongeacht de vraag of het proces omkeerbaar is of niet heeft men nl. in de vergelijking van *Ilkovič* (pag. 247) een uitstekend middel om *n* te bepalen.

In het bijzonder *Shikata* en mw. (18) hebben grote series van verbindingen onderzocht, vooral ook carbonylverbindingen, en getracht verband te vinden tussen de structuur en de gevonden reductie-potentiaal. Hierbij bleek bijv. dat reductie van aromatische ketonen meer het omkeerbare reactie-type be-

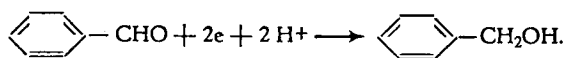
nadert dan die van overeenkomstige alifatische verbindingen.

Zij concludeerden voorts dat invoering van electro-negatieve substituenten in het algemeen een gemakkelijkere reductie van de verbinding tengevolge heeft¹⁹⁾. Winkel en Proske²⁰⁾ konden deze resultaten bij een uitgebreid materiaal bevestigen en stelden bijv. vast dat in tegenstelling tot ongesubstitueerde verzadigde ketonen, die in het algemeen polarografisch niet reduceerbaar zijn, de reductie na invoering van halogeen-atomen vlot verliep. De niet te reduceren ongesubstitueerde ketonen kunnen echter toch polarografisch worden gekarakteriseerd indien de meting plaats vindt in een zure hydrazine- of phenyl-hydrazine-oplossing, blijkbaar door reductie van gevormd hydrazon (Lupton, Lynch²¹⁾).

In tegenstelling tot de eenvoudige ketonen zijn de aldehyden goed reduceerbaar. Smöler²²⁾ leidde voor de reductie van acetaldehyde uit de waarde van de diffusie stroom af dat per mol. 1 faraday benodigd was. Voor het mechanisme is dan geen andere vorm denkbaar dan:



Bij lage p_{H} neemt de reductie van benzaldehyde, gekarakteriseerd door een enkele golf een eender verloop (Tokuoka²³⁾). Bij p_{H} 3—4 treden twee reductiegolven op van ongeveer gelijke hoogte, terwijl bij p_{H} 6 één golf aanwezig is, tweemaal zo hoog als die bij lage p_{H} . Blijkbaar worden dan 2 electronen opgenomen en is het eindproduct benzylalcohol.



In een zeer gedetailleerde studie, vooral ten aanzien van het reactie-mechanisme konden Baker en mw.²⁴⁾ deze resultaten bij p-gesubstitueerde benzaldehyden bevestigen.

De polarografische reductie van carbonylverbindingen heeft een aantal toepassingen gevonden, zowel voor kwalitatieve als kwantitatieve doeleinden. Zo kan acetaldehyde in gistingsproducten worden bepaald (Heyrovsky en mw.²⁵⁾) en heeft men daarin een middel om gistings-azijn (acetaldehyde bevattende) van synthetische azijn te onderscheiden. Na voorafgaande anodische oxydatie tot aldehyden (aan platina-electroden) kunnen alcoholen ook aldus worden aange-toond, hetgeen voor methyl-alcohol is toegepast²⁶⁾. Proske²⁷⁾ benutte de reductie van het voor boter-aroma gebruikte diacetyl ter bepaling van het gehalte hiervan in margarine.

Merkwaardigerwijs bleek van de hexosen geen der aldosen reduceerbaar, daarentegen wel de ketosen: fructose en sorbose. (Heyrovsky, Smöler²⁸⁾). Daardoor is het mogelijk de zure inversie van saccharose (dat zelf evenmin reduceerbaar is) of splitsing daarvan onder invloed van micro-organismen te volgen²⁹⁾, dan wel fructose in honig te bepalen³⁰⁾.

Nitro-verbindingen kunnen eveneens zeer gemakkelijk aan de kwik-kathode worden gereduceerd en zijn vooral interessant om het feit dat uit het verloop van de stroomspanningscurve en de hoogte der bij verschillende p_{H} optredende golven kan worden afgeleid of al dan niet tussenproducten optreden bij de volledige reductie tot amin (vgl. gegevens over nitrophenolen pag. 250). Van de toepassingen noemen wij slechts de voor de bepaling van sporen nitrobenzol in

aniline uitgewerkte methode van Novak³¹⁾. Vgl. fig. 7.

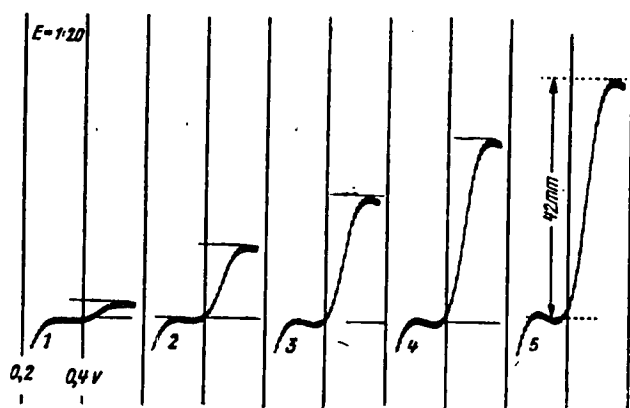


Fig. 7. Golf van een spoor nitrobenzol in aniline. Concentratie (in proc. $\times 10^5$) 1—5: 15, 65, 115, 167 resp. 215. Gevoeligheid 0.05, accur 4 V. Opgenomen van 0.2 V af. Volgens Heyrovsky (12) p. 379.

De reductie van onverzadigde koolwaterstoffen (styreen en phenylacetylene-derivaten, resp. polycyclische aromatische koolwaterstoffen in dioxaan-water (3:1) en tetrabutylammoniumjodide als indifferent electrolyt) werd uitvoerig onderzocht door Laitinen en Wawzonek³²⁾. De resultaten zijn belangwekkend doordat zij een nauwkeurige vergelijking van het gedrag bij reductie mogelijk maken, terwijl tevens veelal de plaats waar de reductie aangrijpt kan worden vastgesteld. Zo levert reductie van naphthaline het 1,4-dihydro-derivaat (halfwaarde potentiaal ($\pi \frac{1}{2}$): -2.50 V, ten opzichte van de verzadigde calomel electrode) daar de reductie van het 1,2-dihydro-naphthaline bij hogere negatieve potentiaal plaats vindt. ($\pi \frac{1}{2}$: -2.57 V). Phenanthreen wordt eerst op de 9,10 plaats gehydreerd ($\pi \frac{1}{2}$: -2.45 V) en levert daarna nog een golf bij -2.69 V, welke overeenkomt met die van 9,10-dihydrophenanthreen en tevens met die van fluoreen en biphenyl. Anthraceen wordt gemakkelijker gereduceerd dan phenanthreen (tot het 9,10-dihydro-derivaat; $\pi \frac{1}{2}$: -1.94 V), welke relatief lage waarde teruggevonden wordt voor de 1e reductie-trap van chryseen en pyreen en voor de carcinogene koolwaterstoffen 1,2-benzanthraceen, 1,2,5,6-dibenzanthraceen, 9,10-dimethyl-1,2-benzanthraceen, 3-methylcholanthreen en 3,4-benzpyreen. Laatstgenoemde carcinogeen actieve groep bezit dus wel een relatief lage reductie-potentiaal, doch onderscheidt zich hierin niet principiëel van het niet-carcinogene anthraceen, chryseen of pyreen.

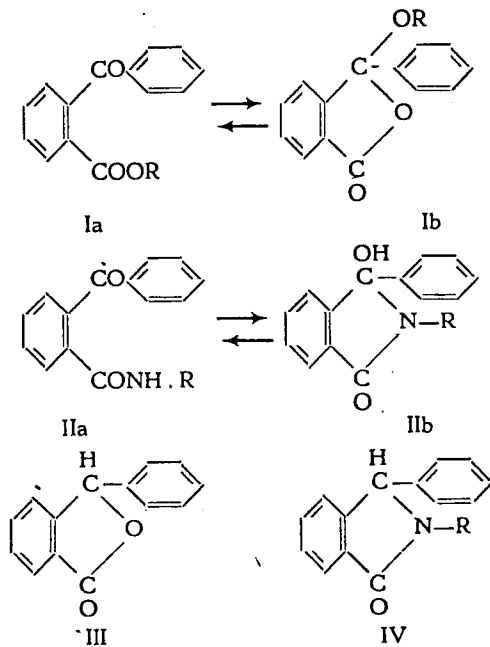
Burdett en Gordon³³⁾ gebruikten de voor naphthaline karakteristieke reductie-golf (-2.50 V) voor een snelle bepaling dezer koolwaterstof in petroleum-fractionen. Monocyclische aromatische verbindingen, naphthenen en mono-olefinen storen niet. Polycyclische aromatische verbindingen wel, doch deze kunnen meestentijds vóór de analyse worden verwijderd.

De polarografische methode kan tevens diensten bewijzen bij de bestudering van keto-enol tautomerie of ring-keten tautomerie. Semerano en Chisini³⁴⁾ onderzochten bijv. het gedrag van acetylaceton en acetylazijnester en vonden in beide gevallen 2 golven, waarvan die bij de sterkst negatieve potentialen werden toegeschreven aan de ketovormen en de eerst

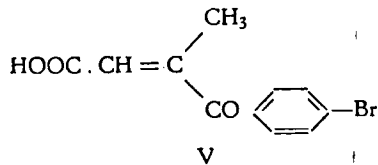
optredende aan de enolvormen (niet geheel overtuigend, daar niet een uitgebreid p_H -gebied werd onderzocht).

Bij pyrodruivenzuur constateerden Muller en Baumberger³⁵⁾ een van de p_H afhankelijk verloop. Bij lage p_H treedt in de stroomspanningscurve één golf op, waarvan het dus zeer aannemelijk is dat zij slaat op reductie van de keto-vorm. Bij stijgende p_H (4 → 8) verschijnt naast deze in hoogte afnemende, een 2e in hoogte toenemende golf, met gelijkblijvende totale hoogte der 2 golven. Uit hun onderlinge verhouding is het gehalte aan keto- en enolvormen af te leiden. De reductie voert tot melkzuur.

Wawzonek en mw.³⁶⁾ namen stroomspanningscurven op van benzoyl-benzoëzuur (I) en derivaten in hun open en cyclische vormen in een 0.1 N oplossing van tetrabutylammoniumjodide in 50 % dioxaan.



Eerstgenoemde vorm (Ia) vertoont 2 golven, waarvan de laatste (bij -1.9 V) tevens karakteristiek is voor 3-phenylphthalide (III). De cyclische vorm (Ib) bezit slechts één golf, eveneens bij -1.9 V, doch met een veel sterker diffusiestroom. Blijkbaar is deze golf een superpositie van 2 reducties, nl. die van Ib en van het daaruit gevormde III (bij welke laatste reductie waarschijnlijk de $-CO-$ groep betrokken is). De auteurs komen tot de plausible conclusie dat de cyclische vormen direct tot III worden gereduceerd, terwijl de open vormen eerst het benzhydryl-derivaat opleveren, dat dan door afsplitsing van $R-OH$ in III overgaat. Voor de amiden (II) werden vrijwel overeenkomstige verhoudingen gevonden met uiteindelijke reductie tot 3-phenyl-iso-indol-derivaten (IV). Met behulp van het aldus vastgestelde gedrag kan de



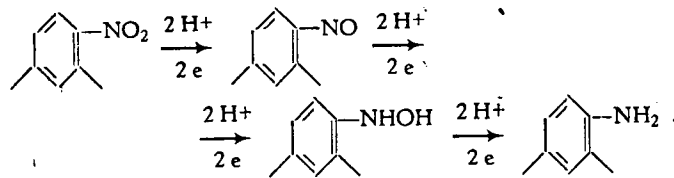
structuur van nieuwe derivaten na onderzoek eveneens worden bepaald, de invloed van de p_H worden nagegaan, enz. Deze polarografische methode bleek tevens geschikt om cis-, trans- en cyclische vormen

van 3-(*p*-broombenzoyl)-3-methylacrylzuur (V) te onderscheiden³⁷⁾.

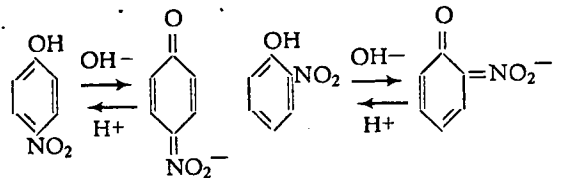
Zeer interessante uitkomsten verkregen Astle en mw.³⁸⁾ bij een onderzoek van nitrophenolen, nitrokresolen en nitro-dioxybenzoleen in gebufferde waterige oplossingen, waarbij werd nagegaan in hoeverre uit hun polarografisch gedrag conclusies konden worden getrokken ten aanzien van het voorkomen van intra-moleculaire waterstof-bruggen, voor welke bestudering tot nu meestentijds de infrarood-absorptie spectra zijn gebruikt³⁹⁾. In de *o*-verbindingen kunnen deze waterstof-bruggen optreden, in de *p*-derivaten om ruimtelijke redenen niet. In laatstgenoemde gevallen zijn wel intermoleculaire bruggen mogelijk of vindt interactie met het oplosmiddel plaats, waaraan het hogere smeltpunt en het moeilijker destilleerbaar zijn van de *p*-verbindingen worden toegeschreven.

De overweging was nu dat het al dan niet aanwezig zijn van waterstofbruggen ook tot uiting zou kunnen komen in de mate van reducerbaarheid van de nitro-groep, waarbij het mogelijk werd geacht dat bijv. *p*-nitrophenol direct tot het amin zou worden gereduceerd, terwijl de waterstofbrug bij *o*-nitrophenol de intermediair gevormde nitroso, of hydroxylamin-verbinding voldoende zou stabiliseren om de reductie daarbij te laten stoppen. Dit zou in de hoogte van de reductie-golven tot uitdrukking moeten komen.

In zure oplossing bleek de halfwaarde-potentiaal voor *o*-nitrophenol positiever te zijn dan die voor *p*-nitrophenol of *o*-nitro-anisol, terwijl de hoogte van de golf van de *o*-verbinding $\frac{2}{3}$ was van die van het *p*-isomeer. In basisch milieu waren de halfwaarde-potentialen voor alle drie verbindingen dezelfde en de sterkte der diffusiestroom gelijk en even intensief als die voor *p*-nitrophenol bij elke p_H .



Blijkbaar verloopt, de reductie van de *o*-verbinding in zuur milieu dus slechts tot het hydroxylamin-stadium! Bij hoger worden van de p_H valt uit het polarogram af te leiden dat bij *o*-nitrophenol in steeds mindere mate waterstofbruggen voorkomen, om bij een $p_H > 9.5$ geheel te verdwijnen. De reductie tot amin bij hoge p_H vindt waarschijnlijk plaats via de chinoïde structuur,



daar bijv. bij de kresolen blijkt dat in basisch milieu de reductie van *m*-nitro-kresol (waar geen chinoïde-structuur mogelijk is) slechts gaat tot het hydroxylamin. Voor de belangwekkende verdere details moeten wij naar de originele publicaties verwijzen.

Winkel en Siebert⁴⁰⁾ onderzochten azo-verbindingen polarografisch om aldus een bijdrage te leveren tot de voor bepaalde gevallen (bijv. azophenol⁴¹⁾) nog omstreden vraag of de dikwijls waargenomen

tweeërlei vormen *cis-trans* isomeren zijn, zoals voor azo-benzol wel schijnt vast te staan (*cis* uit *trans* door bestraling en beide vormen chromatografisch te scheiden⁴²). Bij azobenzoldisulfozuur werden 2 reductiegolven waargenomen van ongeveer gelijke hoogte, waarvan de 2e bij bestraling in hoogte afnam en tenslotte verdween, bij gelijkblijvende sterkte van de totale diffusie-stroom. De beide vormen van azo-benzol werden separaat onderzocht en bleken golven te vertonen bij -0.68 V (*cis*) en -0.92 V (*trans*). Daar het waarschijnlijk is dat beide vormen bij reductie hydrazobenzol leveren zou dit verschil duiden op een overgangsenergie van 10.8 cal/mol. Bij de *cis*-verbinding was na staan van de oplossing terugvorming van het *trans*-isomeer waar te nemen, af te leiden uit de onderlinge verhouding van de hoogte der resp. golven.

Het polarografische onderzoek van redoxsystemen: $R + nH^+ + ne \rightleftharpoons RH_n$, als bijv. chinon/hydrochinon⁴³ kan oxidatie-, reductie- of wel gecombineerde oxydatie-reductie golven leveren afhankelijk van het feit of de oplossing bij het begin van de meting uitsluitend de gereduceerde vorm (RH_n), de geoxydeerde vorm (R) dan wel een mengsel van beide bevat. Indien in goed gebufferde oplossingen wordt gewerkt zijn de halfwaarde-potentialen, zoals theoretisch valt te verwachten⁴⁴) voor alle drie gevallen gelijk (Zie fig. 8).

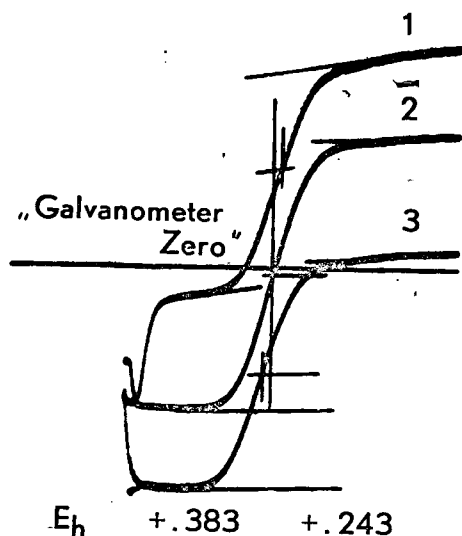
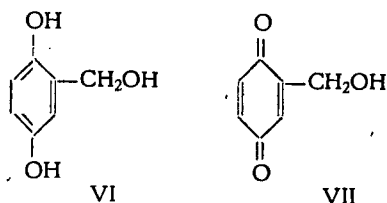


Fig. 8. Polarogrammen van:

1. kathodische reductie van chinon. Gevoeligheid 1/70.
 2. anodische oxydatie en kathodische reductie van chinhydron. Gevoeligheid 1/70.
 3. anodische oxydatie van hydrochinon. Gevoeligheid 1/40.
- Buffer pH 6.67; Correctie halfwaarde-potentiaal voor ir.
Volgens Müller (16) p. 102.

In het geval van een mengsel valt uit de waarde van de anodische- en kathodische diffusiestroom ($(id)_a$ resp. $(id)_k$) af te leiden hoe de verhouding der beide vormen in de oplossing is.



In een recent onderzoek pasten Engel en Brzeski⁴⁵) deze methode op elegante wijze toe voor de structuur-

bepaling van een uit cultuur-filtraten van *Penicillium urticae* Bainier geïsoleerde sterk gekleurde verbinding, waarvan de analyse waarden gaf tussen $(C_7H_8O_3)$ en $(C_7H_6O_3)$ en die blijkens chemisch onderzoek bestond uit een mengsel van gentsine-alcohol (VI) en het overeenkomstige chinon (VII)

Polarografisch onderzoek volgens de aangegeven methode gaf een gecombineerde oxydatie-reductie golf met een verhouding $(id)_a : (id)_k = 3:1$ (Fig. 9). Blijkbaar is de stof dus een chinhydron-achtige ver-

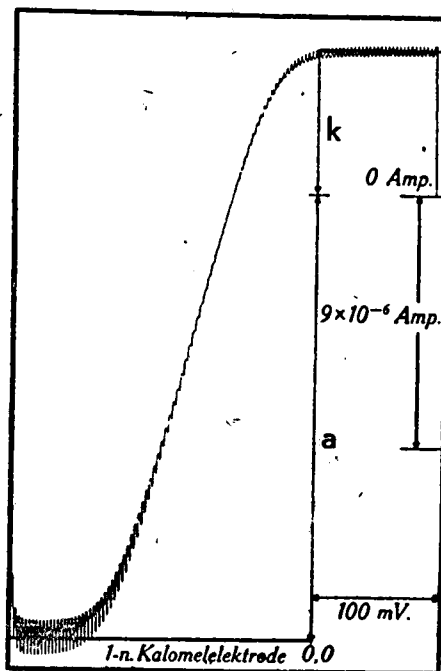


Fig. 9. Polarogram van de oxydatie-reductie van het chinhydron uit het cultuur-filtraat van *Penicillium urticae* Bainier. Buffer pH 5.16; temp. 25° C, concentratie: 8.3 mg/10 cm³. De verhouding hydrochinon/chinon volgt uit de verhouding van anodische tot kathodische diffusie-stroom (a:k).

Volgens Engel, Brzeski (45).

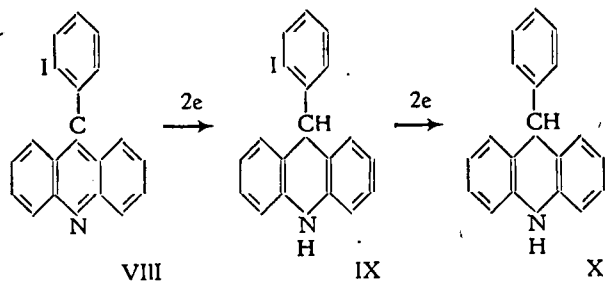
binding van 3 mol. gentsine-alkohol en 1 mol. oxy-methyl-benzochinon. Deze uitkomst werd door een jodium-titratie resp. quantitative acetylering bevestigd.

Somtijds kunnen bij het onderzoek van dergelijke systemen aanwijzingen worden verkregen voor het optreden van semi-chinonen ($n = 1$), zoals Sartori en Cattaneo vonden bij de polarografische reductie van verschillende naphtochinonen⁴⁶), pyocyanine⁴⁷), respectievelijk bij de oxydatie van adrenaline⁴⁸). (Vgl. ook Brdicka⁴⁹).

Ook voor synthetische doeleinden kan de polarografie diensten bewijzen, vooral als het erom gaat de beste voorwaarden voor electrolytische processen uit te zoeken. Lingane, Swain en Fields⁵⁰), demonstreerden de bruikbaarheid van deze als „polarografische synthese” betitelde methode bij de reducties van 5-o-joodphenyl-acridine (VIII), waar als reactie-product het dihydro-derivaat (IX) gewenst werd, doch bij de vóór het gebruik der polarografische analyse toegepaste chemische reductie-methodes of geen reductie plaats vond dan wel het joodvrije product (X) werd verkregen.

Bij polarografisch onderzoek dezer reactie gaf de stroomspannings-curve in alkalisch milieu twee golven

van gelijke hoogte. De eerste kwam overeen met die bij de reductie van phenylacridine verkregen en de tweede werd daarom aan de overgang IX → X toe-



geschreven. In zuur milieu treedt slechts de eerste golf op. Verbinding IX werd nu vlot in vrijwel quantitative opbrengst bereid door of in zuur milieu te werken dan wel de kathode-potentiaal op de waarde van de eerste golf in te stellen. De voor dit doel gebruikte preparatieve cel had een groot kathodeoppervlak, die dientengevolge geen concentratiepolarisatie vertoont en waardoor de in deze cel opgenomen stroomspannings-curve geen differentiatie der reductie-trappen te zien geeft. Hieruit treedt de betekenis van een voorafgaand polarografische analyse wel duidelijk naar voren.

Biochemische toepassingen der polarografische reductie (oxydatie).

Het lag voor de hand dat na het uitwerken van de polarografische analyse van metalen direct is onderzocht in hoeverre de methode bruikbaar zou zijn voor het bepalen van sporen metalen in biologisch materiaal. Hoewel men kan zeggen dat de polarografie hier in het algemeen geen voordelen biedt boven de gebruikelijke bepalings-methoden, daar dikwijls uitvoerige voorbehandeling van het organische materiaal noodzakelijk is, bleek zij toch in enkele gevallen beslist de beste te zijn. Zo bijv. in het geval van de op andere wijze moeilijk uitvoerbare bepaling van Sb^{III} en Sb^V naast elkaar, van belang voor het onderzoek van chemo-therapeutisch toegepaste antimoonverbindingen. Het driewaardige antimoon vertoont nu een reductie-golf met halfwaarde-potentiaal van -0.15 V, terwijl het vijfwaardige polarografisch niet reduceerbaar is, echter kan worden bepaald na reductie met natriumsulfiet⁵¹). De relatief lage halfwaarde-potentiaal heeft tengevolge dat praktisch geen andere reduceerbare stoffen in bloed of urine storen en dus een bepaling snel, na geringe voorbehandeling, kan plaats vinden.

Van de vele onderzoeken over het bepalen van sporen metalen in planten en plantendelen, resp. het opnemen daarvan uit oplossingen memoreren wij slechts het onderzoek van Laine⁵²) over het opnemen van electrolyten door afgesneden plantenwortels, hetgeen hij naging door in het exudaat het gehalte in afhankelijkheid van de concentratie in de omringende oplossing polarografisch te bepalen, waarbij voor K^+ , Ca^{++} en Mn^{++} een verloop volgens een adsorptie-isotherm werd vastgesteld en voorts de verhoudingen dezer metalen wat betreft totale opneming, opnemings-snelheid en onderlinge beïnvloeding in mengsels konden worden bepaald.

Pfankuch en Hagen⁵³) toetsten de theorie over virus-activiteit in de planten-cel, welke neerkomt op

de veronderstelling dat de virus-proteïnen ontioniserend werken en op die wijze enzym-systemen beïnvloeden. Door binding van ijzer zou dan bijv. de beschadiging van het chlorophyllapparaat en de dientengevolge optredende mozaïekverschijnselen verklaard kunnen worden. Polarografisch werd nagegaan of toevoeging van normale of virus-proteïnen aan metaal-ionen bevattende oplossingen de hoogte hunner golven verlaagt, hetgeen te verwachten zou zijn indien ionen aan de oplossing worden onttrokken. Voor Mn en Cu bleek dit niet het geval, bij Fe uit complexe oplossingen wel, echter voor normale en virus-proteïnen in gelijke mate, zodat de uitkomsten geen steun voor de genoemde theorie vormen.

Uitvoerige aandacht is besteed aan de vraag of vitamines en hormonen polarografisch zouden kunnen worden bepaald. Dit bleek wat de vitamines betreft voor oplossingen van vitamine B_1 ⁵⁷), B_2 ⁵⁴), B_5 ⁵⁵), nicotinezuur⁵⁴), 56), pantotheenzuur⁵⁴) en vitamine-K⁵⁷) (reductie) en C⁵⁸) en E⁵⁹) (oxydatie) het geval te zijn, in biologisch materiaal storen echter veelal andere aanwezige stoffen. B_1 , B_2 en nicotinezuur kunnen in een mengsel naast elkaar worden bepaald. (⁵⁴), zie fig. 10).

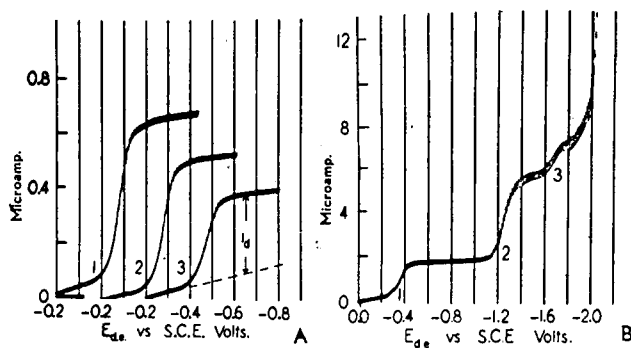


Fig. 10.

- A. Polarogrammen van Vitamine B_2 in 0.1 mol. fosfaatbuffer, pH 7.2, Concentraties 1—3: 0.133, 0.106 resp. 0.0798 m.mol./l.
 B. Polarogram van een oplossing welke bevat $3 \cdot 10^{-4}$ mol. B_2 (golf 1); $4 \cdot 10^{-4}$ mol. B_1 (golf 2) en $4 \cdot 10^{-4}$ mol. nicotinezuur-Na (golf 3). In 0.1 N KCl.

Volgens Kolthoff, Lingane (13) p. 422.

Kodicek en Wenig⁶⁰) vonden dat vitamine C in een anodische oxydatie-reactie, bij pH_7 in een fosfaat buffer, een duidelijke golf vertoont. (C is niet polarografisch reduceerbaar). Grensconcentratie bleek 1 mg/liter te zijn. In vruchtensappen is de bepaling op deze wijze goed mogelijk, in extracten uit dierlijke weefsels treden echter storingen op.

α - β Onverzadigde steroid-ketonen, waartoe de hormonen testosteron, progesteron, corticosteron en desoxycorticosteron behoren, kunnen door polarografische reductie worden bepaald⁶¹); in de vorm van hun Girard-derivaten (reactie met $(CH_3)_3NCl-CH_2CONHNH_2$) gelukt dit nog beter door groter specificiteit en gevoeligheid⁶²). De verzadigde 17-ketosteroiden (o.a. androsteron) reageren op zichzelf niet, wel echter als Girard-verbinding en kunnen dan door verschillende ligging der halfwaarde-potentiaal van eerstgenoemde groep worden onderscheiden.

Ook in het moderne onderzoek over antibiotica heeft de polarografie reeds haar intrede gedaan. Citrinine⁶³) kon in gebufferde alcoholische oplossing

(p_H 2—0.5) door een karakteristieke reductie-golf (-0.80 V) goed quantitief worden bepaald (onderzocht concentratiegebied 0.001—0.003 molair), terwijl streptomycine⁶⁴⁾ in alkalisch milieu reduceerbaar bleek te zijn. Hierop gebaseerde bepalingen leverden uitkomsten, overeenkomende met de langs microbiologische weg verkregen waarden.

De polarografische reductie van zuurstof⁶⁵⁾ die gekarakteriseerd is door 2 golven (1. reductie tot peroxyde; 2. reductie van peroxyde tot water of $-OH^-$ ionen) is in het bijzonder geschikt om te worden toegepast wanneer zeer geringe hoeveelheden moeten worden bepaald, zoals bij studies over fotosynthese of ademhalingsintensiteiten bij micro-organismen, waarbij de invloed van belichting, enzymgiften, enz. wordt onderzocht. Men gaat dan bij constante potentiaal, bijv. die waarbij de diffusie-stroom van de 1e golf bereikt is, na hoe de hoogte hiervan onder de proefomstandigheden wisselt. Zuurstof-opneming uit het milieu uit zich dan in een daling. (Zie voor fotosynthese bij *Chlorella*⁶⁶⁾; ademhalingsintensiteit bij *Tetrahymena geleii*⁶⁷⁾ en bij bakkersgist⁶⁸⁾; voor methodiek vergelijk *Vitek*⁶⁹⁾ (Zie fig. 11).

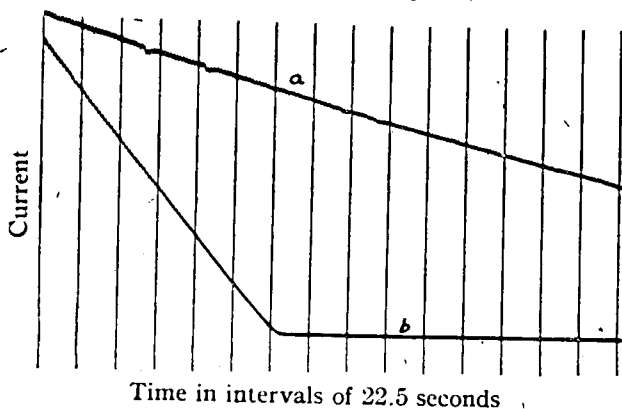
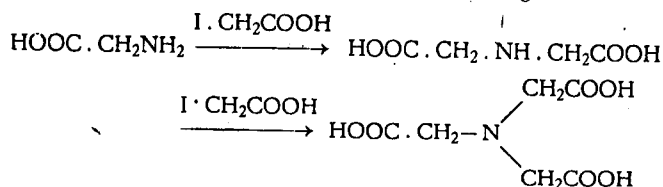


Fig. 11. Polarografische registratie van stroomtijd-curves betreffende zuurstof-verbruik door gistcellen.

- a. zonder substraat.
b. bij aanwezigheid van glucose.

Volgens Müller (17) p. 327.

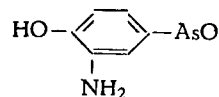
De kinetiek van uit biochemisch oogpunt belangrijke reacties kan polarografisch worden gevolgd, indien één der reactie-componenten door een speciale golf is gekarakteriseerd, zoals bijv. het geval is bij het bekende fysiologisch gift mono-joodazijnzuur. *Brdicka*⁷⁰⁾ bestudeerde aldus de omzetting.



door in het reactie-mengsel op bepaalde tijden en bij verschillende reactie-omstandigheden het gehalte aan joodazijnzuur polarografisch te bepalen. Zodoende kon het bovenaangegeven verloop, in twee trappen, worden bewezen en kon bovendien worden aange-

toond dat glycine slechts in anionvorm ($-\text{OOC} \cdot \text{CH}_2\text{NH}_2$) reactief is.

Op het terrein van de chemotherapie is polarografisch onderzoek voor zeer verschillende doeleinden uitgevoerd. Als interessant voorbeeld moge in de eerste plaats dienen de door *Brdicka*⁷¹⁾ uitgevoerde bepaling van



in oplossingen van salvarsaan, welk ongewenst oxydatie-product ($20 \times$ toxischer dan salvarsaan) drie reductie-golven vertoont, terwijl salvarsaan zelf op deze wijze niet reduceerbaar is. In uiterst minieme sporen en ook in grotere hoeveelheden bleek het product langs deze weg uitstekend te bepalen en kon de kwaliteit van salvarsaan-praeparaten worden vastgesteld.

Kolthoff en mw.⁷²⁾ onderzochten, als bijdrage tot de toetsing van de (inmiddels verlaten) theorie, dat sulfonamiden eigenlijk werken in de vorm van oxydatie-producten, de van sulfanilamide afgeleide verbindingen *p*-hydroxylamino-benzolsulfonamide en *p,p'*-azoxybenzolsulfonamide, teneinde deze producten eventueel polarografisch in bacteriologische media e.d. te kunnen bepalen. Sulfanilamide bleek niet reduceerbaar, het hydroxylamin-derivaat slechts in alkalisch milieu (vgl. echter *Lester* en *Greenberg*⁷³⁾ en de azoxy-verbindingen bij elke p_H -waarde.

Voor een verdere bestudering van het mechanisme der werking van acridine-derivaten, waarvan *Albert* en mw.⁷⁴⁾ hadden aangetoond dat de sterkste antibacteriële werking wordt gevonden bij de meest basische en hydrophiele vertegenwoordigers, bepalen *Breyer* en mw.⁷⁵⁾ de reductie-potentiaal dezer verbindingen langs polarografische weg. Het doel was hierbij na te gaan of er een correlatie bestaat tussen de reductie-potentiaal en de antiseptische werking, vooral ook naar aanleiding van het onderzoek van *McIlwain*⁷⁶⁾, die vaststelde dat de werking der acridines wordt opgeheven door waterstof-overdragende verbindingen, in het bijzonder door die met een standaard potentiaal bij p_H 7 van $+0.11$ tot 0.275 V. Men zou dan nl. verwachten dat de acridines sterker antiseptisch zouden werken, naarmate hun reductie-potentiaal hoger negatief is dan -0.275 V, d.w.z. naarmate zij minder goed of in het geheel niet onder fysiologische omstandigheden kunnen worden gereduceerd. Blijkens de resultaten van het polarografische onderzoek is deze onderstelling in grote trekken juist, bij de zwakker werkzame verbindingen bestaat er echter niet een volledige parallel tussen E^0 -waarde en bacteriostatische index. Blijkbaar spelen nog andere factoren (bijv. transport) een rol.

(Slot volgt.)

Amsterdam, Research Laboratorium Combinatie N.V.'en Amsterdamsche, Bandoengsche, Nederlandsche Kininefabrieken.

Litteratuur.

- Inleiding.
1) *Heyrovsky, J.*, Chem. Listy 16, 256 (1922); vgl. Phil. Mag. 45, 303 (1923).
2) *Kučera, G.*, Drud. Ann. 11, 529, 698 (1903).
3) *Heyrovsky, J., Shikata, M.*, Rec. trav. chim. 44, 496 (1925).

- 4) *Aten, A. H. W.*, Chem. Weekblad 38, 463 (1941).
5) *Ilkovič, D.*, Collection Czechoslov. Chem. Commun. 6, 498 (1934); vgl. *MacGillavry, D., Rideal, E. K.*, Rec. trav. chim. 56, 1013 (1937).
6) *Heyrovsky, J., Dillinger, M.*, Collection Czechoslov. Chem. Commun. 7, 198 (1935).

- 7) Heyrovsky, J., Dillinger, M., Collection Czechoslov. Chem. Commun. 2, 626 (1930).
- 8) Heyrovsky, J., Actualités scientifiques et industrielles No. 90. Paris 1934. Ilkovič, D., Collection Czechoslov. Chem. Commun. 8, 13 (1936).
- 9) Frumkin, A., Bruns, B., Acta Physicochem. URSS 1, 232 (1934); Bruns, B., Frumkin, A., Jofa, S., *ibid.* 9, 359 (1938).
- 10) Antweiler, H. J., Z. Elektrochem. 44, 719, 831, 888 (1938); vgl. Bachman, G. B., Astle, M. J., J. Am. Chem. Soc. 64, 1303, 2177 (1942); Stackelberg, M. v., Schütz, H., Kolloid-Z. 105, 20 (1943).
- 11) Herasymenko, P., Slendyk, I., Collection Czechoslov. Chem. Commun. 5, 479 (1933).
Boeken, samenvattingen.
- 12) Heyrovsky, J., Polarographie, Wien 1941.
- 13) Kolthoff, I. M., Lingane, J. J., Polarography Polarographic Analysis and Voltammetry, Amperometric Titrations, New York 1941.
- 14) Brdička, R., Polarographie, in Bamann, E. en Myrbäck, K.: Die Methoden der Fermentforschung. Leipzig 1940, pag. 580.
- 15) Kolthoff, I. M., Lingane, J. J., Chem. Rev. 24, 1 (1939).
- 16) Müller, O. H., Chem. Rev. 24, 95, (1939).
- 17) Müller, O. H., J. Chem. Education 18, 65, 114, 173, 230, 320 (1941).
- Reductie van organische verbindingen.*
- 18) Shikata, M., Trans. Faraday Soc. 21, 42, 53 (1925; Shikata, M., Tachi, I., Mem. Coll. Agr. Kyoto Imp. Univ. No. 4, 19, 35 (1927); No. 8, 1, 42 (1930).
- 19) Shikata, M., Tachi, I., J. Chem. Soc. Japan 53, 834 (1930); Collection Czechoslov. Chem. Commun. 10, 368 (1938).
- 20) Winkel, A., Proske, G., Ber. 69, 693, 1917 (1936).
- 21) Lupton, J. M., Lynch, C. C., J. Am. Chem. Soc. 66, 697 (1944).
- 22) Smoler, I., Collection Czechoslov. Chem. Commun. 2, 699 (1930).
- 23) Tokuoka, M., Collection Czechoslov. Chem. Commun. 7, 392 (1935).
- 24) Baker, J. W., Davies, W. C., Hemming, M. L., J. Chem. Soc. 50, 692 (1940).
- 25) Heyrovsky, J., Smoler, I., Stastny, J., Mitt. tschechoslovak. Akad. Landw. 6, 490 (1930).
- 26) Zapletálek, A., Collection Czechoslov. Chem. Commun. 11, 28 (1939).
- 27) Proske, G., Z. Untersuch. Lebensm. 71, 385 (1936).
- 28) Heyrovsky, J., Smoler, I., Collection Czechoslov. Chem. Commun. 4, 521 (1932).
- 29) Korínek, J., Babička, J., Zentr. Bakt. Parasitenk. Abt. II 89, 497 (1934).
- 30) Loc. cit. ¹²⁾ pag. 375.
- 31) Novák, J. V. A., Collection Czechoslov. Chem. Commun. 11, 573 (1939).
- 32) Laitinen, H. A., Wawzonek, S., J. Am. Chem. Soc. 64, 1765 (1942); Wawzonek, S., Laitinen, H. A., J. Am. Chem. Soc. 64, 2365 (1942).
- 33) Burdett, R. A., Gordon, B. E., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 19, 843 (1947).
- 34) Semerana, G., Chisini, A., Gazz. chim. ital. 66, 504 (1936).
- 35) Müller, O. H., Baumberger, J. P., J. Am. Chem. Soc. 61, 590 (1939).
- 36) Wawzonek, S., Laitinen, H. A., Kwiatkowsky, S. J., J. Am. Chem. Soc. 66, 827, 830 (1944).
- 37) Wawzonek, S., Reck, R. C., Vaught, W. W., Fan, J. W., J. Am. Chem. Soc. 67, 1300 (1945).
- 38) Astle, M. J., McConnell, W. V., J. Am. Chem. Soc. 65, 35 (1943); Astle, M. J., Cropper, W. P., J. Am. Chem. Soc. 65, 2395 (1943); Astle, M. J., Stephenson, S. P., J. Am. Chem. Soc. 65, 2399 (1943).
- 39) Vgl. Pauling, L., The nature of the chemical bond. New York-London 1945, p. 316 e.v.
- 40) Winkel, A., Siebert, H., Ber. 74, 670 (1941).
- 41) Lauer, W. M., Klug, H. P., Harrison, S. A., J. Am. Chem. Soc. 61, 2775 (1939).
- 42) Hartley, Nature 140, 281 (1937); J. Chem. Soc. 50, 633 (1938).
- 43) Müller, O. H., Baumberger, J. P., Trans. Am. Electrochem. Soc. 71, 169, 181 (1937); Müller, O. H., loc. cit. ¹⁶⁾; Cold Spring Harbor Symposia Quant. Biol. 7, 59 (1939); J. Am. Chem. Soc. 62, 2434 (1940); vgl. Smith, L. J., Kolthoff, I. M., Wawzonek, S., Ruoff, P. M., J. Am. Chem. Soc. 63, 1018 (1941); Page, J. E., Robinson, F. A., J. Chem. Soc. L 1943, 133.
- 44) Vgl. loc. cit. ¹³⁾ pag. 185.
- 45) Engel, B. J., Brzeski, W., Helv. Chim. Acta 30, 1472 (1947).
- 46) Sartori, G., Cattaneo, C., Gazz. chim. ital. 71, 713 (1941).
- 47) Cattaneo, C., Sartori, G., Gazz. chim. ital. 72, 38 (1942).
- 48) Sartori, G., Cattaneo, C., Gazz. chim. ital. 72, 525 (1942).
- 49) Brdička, R., Z. Elektrochem. 47, 314 (1941).
- 50) Lingane, J. J., Swain, C. G., Fields, M., J. Am. Chem. Soc. 64, 1348 (1943).
- Biochemische toepassingen.*
- 51) Goodwin, L. C., Page, J. E., Biochem. J. 37, 198 (1943).
- 52) Laine, T., Acta Botanica Fennica 16, 6 (1934).
- 53) Pfankuch, E., Hagenuth, K., Biochem. Z. 313, 1 (1942).
- 54) Lingane, J. J., Davis, O. L., J. Biol. Chem. 137, 567 (1941).
- 55) Brdička, R., Knoblock, E., Z. Elektrochem. 47, 721 (1941); 48, 686 (1942).
- 56) Tomkins, P. C., Schmidt, C. L. A., J. Biol. Chem. 143, 643 (1942).
- 57) Hershberg, E. B., Wolfe, J. K., Fieser, L. F., J. Am. Chem. Soc. 62, 3516 (1940); McCawley, E. L., Gurchof, C., Univ. Calif. Publ. Pharmacol. 1, 325 (1940).
- 58) Gillam, W. S., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 17, 217 (1945).
- 59) Smith, L. I., Spillane, L. J., Kolthoff, I. M., J. Am. Chem. Soc. 64, 447 (1942); Beaver, J. J., Kaunitz, H., J. Biol. Chem. 152, 363 (1944).
- 60) Kодиček, E., Wenig, K., Nature 142, 35 (1938).
- 61) Eisenbrand, J., Picher, H., Z. physiol. Chem. 260, 83 (1939).
- 62) Wolfe, J. K., Hershberg, E. B., Fieser, L. F., J. Biol. Chem. 136, 653 (1940).
- 63) Hirschy, H. W., Ruoff, P. M., J. Am. Chem. Soc. 64, 1490 (1942).
- 64) Levy, G. B., Schwed, Ph., Sackett, J. W., J. Am. Chem. Soc. 68, 528 (1946).
- 65) Heyrovsky, J., Trans. Faraday Soc. 19, 785 (1924); Kolthoff, I. M., Miller, C. M., J. Am. Chem. Soc. 63, 1013 (1941).
- 66) Petering, H. G., Duggar, B. M., Daniels, F., J. Am. Chem. Soc. 61, 3525 (1939).
- 67) Stanley Baker, E. G., Baumberger, J. P., J. Cellular Comp. Physiol. 17, 285 (1941).
- 68) Baumberger, J. P., Cold Spring Harbor Symposia Quant. Biol. 7, 195 (1939); Winzler, R. J., J. Cellular Comp. Physiol. 17, 263 (1941).
- 69) Vitek, V., Collection Czechoslov. Chem. Commun. 7, 537 (1935).
- 70) Brdička, R. J., Gen. Physiol. 19, 843 (1936); vgl. *ibid.* 19, 899 (1936).
- 71) Brdička, R., Collection Czechoslov. Chem. Commun. 7, 457 (1935).
- 72) Levitan, N. I., Kolthoff, I. M., Clark, W. G., Tenenberg, D. J., J. Am. Chem. Soc. 65, 2265 (1943).
- 73) Lester, D., Greenberg, L. A., J. Am. Chem. Soc. 66, 496 (1944).
- 74) Albert, A., Goldacre, R., Rubbo, S. D., Nature 147, 332, 709 (1944).
- 75) Breyer, B., Buchanan, G. S., Duewell, H., J. Chem. Soc. 50, 360 (1944).
- 76) McIlwain, H., Biochem. J. 35, 1311 (1941).

UIT WETENSCHAP EN TECHNIEK

Grafische techniek

545.215 : 546.371

Zuurgetalbepalingen in donkere oliën

Bij het bepalen van zuurgetallen in donker gekleurde oliën, drukinkten e.d. is het omslagpunt van de indicator dikwijls niet goed waar te nemen.

In dergelijke gevallen kan men met voordeel gebruik

maken van een titratiemethode waarbij het eindpunt der titratie bepaald wordt met behulp van P_H -metingen. Hiertoe kan men zeer goed een P_H -meter met glaselectrode van hoge ingangsweerstand gebruiken. De weerstand in het oplosmiddel der oliën (aether-benzeen of aether-alcohol) is nog altijd klein vergeleken bij de weerstand der glaselectrode. Het is dus te verwachten dat bij de titratie geheel normale P_H -curven zullen ontstaan.

Teneinde dit te verifiëren worden de zuurgetallen bepaald van lijnolie (L) en houtolie (H) volgens de normale titratie op phenolphthaleïne (in oplossing aether-

alcohol 1 : 1) en daarnaast door een titratie met de P_H -meter. De gevonden P_H -curven zijn weergegeven in Fig. 1 en de berekende waarden in tabel I.

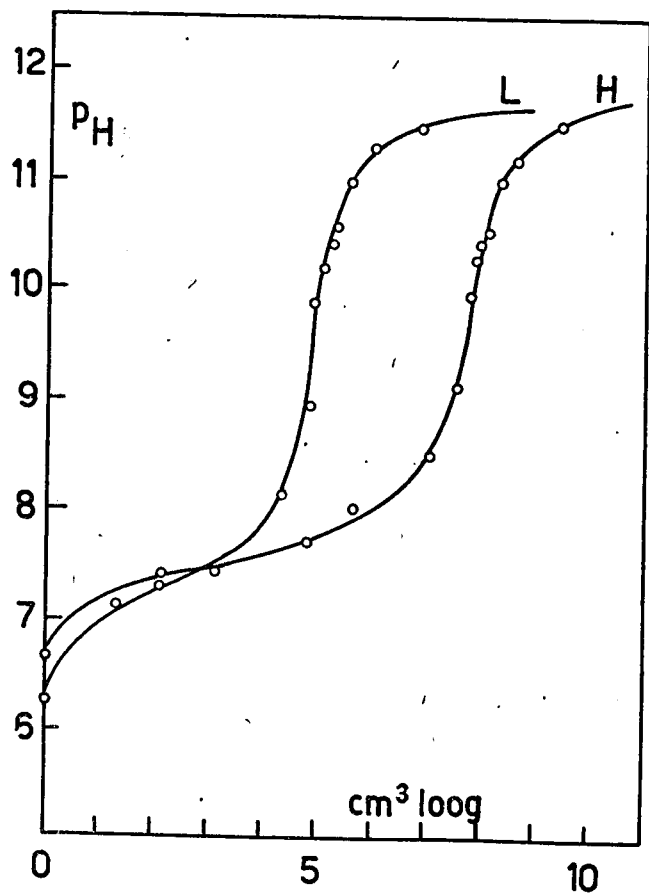


Fig. 1. P_H curven van 5.0320 g lijnolie (L) en van 5.1025 g houtolie (H) getitreerd met 0.1035 n loog.

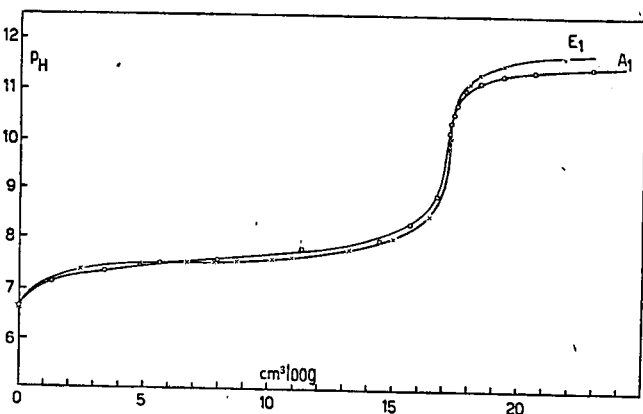


Fig. 2. P_H curven van 0.5 g oliezuur onvermengd (A_1) en opgelost in 0.5 g neutrale paraffine-olie (E_1).

Tabel I.
Zuurgetal

Olíe	Uit aantal cm^3 loog buigpunt	Uit aantal cm^3 loog $P_H = 9.35$	titratie op phenolphth.
Lijnolie	5.54	5.55	6.00
Houtolie	8.66	8.88	8.93

Tabel II.
Zuurgetal

Olíe	Uit aantal cm^3 loog bij buigpunt	Uit aantal cm^3 loog bij $P_H = 9.35$	titratie op phenolphth.
Oliezuur A_1	199.7	197.4	198.6
Oliezuur E_1	200.9	198.6	198.6

Als tweede proef werd dezelfde hoeveelheid oliezuur getitreerd onvermengd (A_1) en opgelost in een gelijk gewicht aan neutrale paraffineolie (E_1). De P_H -curven zijn weergegeven in Fig. 2.

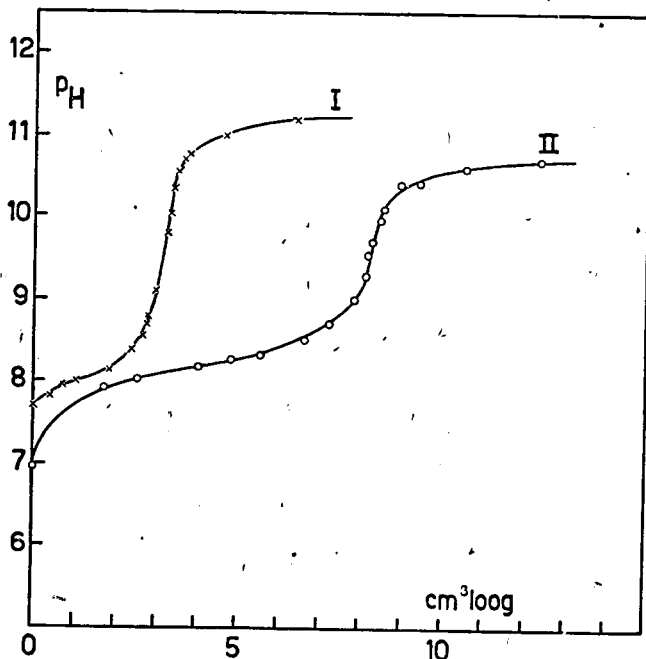


Fig. 3. P_H curven van een tweetal telegraaf-inkten.

Als voorbeeld van titraties met donkere oliën volgen in Fig. 3 de P_H -curven gemeten aan een tweetal telegraaf-inkten.

Stichting Instituut voor Grafische Techniek T.N.O.

D. Tollenaar en P. Schotsman.

BOEKAANKONDIGINGEN

616-1[53]

W. Souder en G. C. Paffenberg, *Physical properties of dental materials*, United States Government Printing Office, Washington 1942, 222 pp, 23 x 15 cm, prijs \$ 0.75.

Dit boekje is ontstaan uit de samenwerking van het welbekende „National Bureau of Standards” met de American Dental Association.

Van de drie groepen stoffen, die voor de tandarts van belang zijn, te weten, metalen en metaallegeringen, ce-

menten en organische stoffen (was en kunststoffen, die bij de bouw van prothesen gebruikt worden) worden de belangrijkste eigenschappen besproken.

Speciale aandacht is besteed aan de wijze, waarop men deze eigenschappen kan meten.

Een van de voor de tandarts belangrijkste eigenschappen van de amalgamen is wel de uitzetting van het materiaal tijdens het hard worden en aan de hiermee samenhangende problemen is dan ook het grootste deel van het boek gewijd.

De belangrijkste eigenschappen waar het bij de ce-

menten op aankomt, zijn de druk- en trekvastheid en de snelheid van desintegratie. Ook deze verschijnselen worden uitvoerig onder de loupe genomen.

Het boekje besluit met een aantal „Federal Specifications” waarin de normen zijn vastgelegd waaraan de verschillende besproken materialen in Amerika moeten voldoen.

Voor de tandarts, die enigszins chemisch georiënteerd is, bevat het keurig uitgegeven boek een schat van gegevens.

J. M. Stevels.

* * *

616—071

Dr. E. Gorter en Dr. W. C. de Graaff, Klinische Diagnostiek, 6de druk, bewerkt door Prof. Dr. E. Gorter, Dr. J. van der Hoeden, J. van Ormondt, Dr. H. H. de Wolff. H. E. Stenfert Kroese's Uitg. Mij. Leiden 1947, 18 x 26 cm, Deel I, XVIII + 372 bl., 75 afb., prijs geb. f 19.50.

De grote behoefte aan „Gorter en de Graaff” zal de reden geweest zijn, welke de bewerkers van dit bekende boek hebben doen besluiten de 6de druk van deel I thans reeds te laten verschijnen. Het vergt enige tijd alvorens de nieuwe methodes en gegevens verwerkt zijn, d.w.z. men moet de nieuwe methodes hebben leren kennen en in de gelegenheid zijn geweest deze kritisch toe te passen, alvorens zij in dit handboek kunnen worden opgenomen. Enkele meer moderne wijzen van bepalen hadden echter reeds een plaats in deze druk mogen vinden, bijv. bilirubine bepaling in serum, gefractioneerd neerslaan der serumeiwitten.

Een groot bezwaar is dat het tweede deel nog niet verschenen is. Het tweede deel zal de index bevatten, die voor een handig gebruik van dit laboratoriumboek onmisbaar is. Te meer daar de hand wordt gehouden aan de onderverdeling bloed—urine—faeces onderzoek. Dit brengt mede dat de schrijvers verschillende malen in herhaling moeten vallen. Rationeler zou een indeling zijn in chemische diagnostiek en bloedmorfologie —bacteriologie —serologie en parasitologie. Het physiologische verband zou hierdoor beter tot zijn recht komen. Bij de chemische diagnostiek zou dan een ruime plaats aan het functie-onderzoek kunnen worden ingeruimd.

De medische commentaren, welke na ieder onderwerp gegeven worden, zijn zowel voor de chemicus als voor de clinicus buitengewoon helder.

Wenselijk was het indien de bepalingen voorzien werden van een chemisch commentaar, zoals dit thans in een enkel geval (glucose bepaling) geschied is. Hierbij zou de aandacht gewijd moeten worden aan de dupliceerbaarheid van de resultaten en de juistheid van de uitkomst. Een wens der klinische chemici, m.n. te komen tot een codificatie der methodiek zou hierdoor sneller in vervulling gaan.

Bij een nieuwe druk zouden enkele tekeningen een modernisering kunnen ondergaan, bijv. fig. 1; fig. 73; fig. 74.

Met dit werk bezit Nederland een standaardboek op het gebied der klinische diagnostiek, waarop het trots kan zijn.

Wat het uiterlijk betreft, is het boek zeer goed verzorgd:

F. Kaiser.

* * *

674.4(021)

Fred Putnam Hankerson, Executive Secretary of the Associated Cooperage Industries of America, Inc. „The Cooperage Handbook”. Chemical Publishing Co., Inc., Brooklyn, N.Y., 1947, 182 blz., 109 afb., 22 x 14 cm, prijs \$ 3,75.

Na een overzicht van de geschiedenis van het houten vat wordt de rol van de kuiperij in Amerika beschreven, waarna in twee uitvoerige hoofdstukken de „tight barrel” (voor vloeistoffen) en de „slack barrel” (voor vaste stoffen) behandeld worden.

Alle voorschriften en regels, welke in Amerika het gebruik van vaten als verpakkingsmateriaal beheersen, worden in overzichtelijke vorm behandeld, zodat dit werkje onmisbaar is voor elke fabrikant, die naar Amerika uitvoert en gebruik van vaten maakt.

Een speciaal hoofdstukje is nog gewijd aan het biervat. Het boek besluit met een hoofdstuk „General Barrel Information”, waarin opgave gedaan wordt van afmetingen en capaciteiten, van de speciale gereedschappen die voor vaten van belang zijn, van de wijze waarop een goederenwagon met vaten gevuld behoort te worden en tenslotte van de vaktermen, die in de kuiperij een rol spelen.

De prijs van het boekje is wel zeer gepeperd.

G. Carrière.

* * *

54(024) : 620.2

W. J. C. van Paassen en J. H. Ruygrok. Beknopte scheikunde en wiskennis ten dienste van Handelsscholen en scholen met beperkt scheikunde programma. Eerste deel. Zevende druk. J. B. Wolters Uitgevers Mij. N.V. Groningen-Batavia 1947, 260 pag. 60 fig. Ing. f 3.—. Geb. f 3.50.

Uit het feit dat dit leerboek zich al 25 jaar heeft gehandhaafd, mag geconcludeerd worden, dat het voldoet aan de eisen, die aan het inleidende onderwijs in de chemie worden gesteld. De leerstof is zo veel mogelijk aangepast bij de ontwikkeling der anorganische industrie. Het is te betreuren dat de opgave van de productiecijfers van de Limburgse kolenmijnen en de Boekelose zoutwinning eindigt met de minima van 1945. Hier is een kans om te wijzen op het industriële herstel onnodig gemist. Bij de groeiende vraag naar chemisch geschoolde hulpkrachten kan dit leerboek wegens zijn inhoud, opzet en uitvoering een belangrijk hulpmiddel zijn om de eerste scholing te verwerven of ook te versterken.

A. E. Schouten.

* * *

66(032)

H. Bennet, Concise Chemical and Technical Dictionary. Chemical Publishing Co. Inc. New York, 1947, XXIII + 1055 blz., geb. \$ 10.00.

In zijn inleiding zegt de auteur, dat het woordenboek 50.000 definities bevat, een achtenswaardige hoeveelheid. Een opsomming van de onderwerpen die onder de titel vallen, moge een indruk geven van wat het boek inderdaad biedt:

Chemische, fysische, metallurgische, mineralogische, biologische, medische, pharmaceutische en botanische termen, beschrijvingen van de belangrijkste procédés en de daarbij behorende apparaten, grondstoffen en eindproducten, alsmede termen, in gebruik bij de werktuigkunde, electrotechniek, radio, televisie, de werkplaatstechniek en bij het lassen. Voorts beschrijvingen van de alledaagse, alsmede zeldzame chemicaliën.

Door het nemen van steekproeven konden wij inderdaad een groot aantal van deze termen verklaard vinden.

Ten gerieve van een aantal lezers zijn enige duizenden handelsnamen betrekking hebbend op de plastieken stoffen, metalen, rubber, textiel, bevochtigers, plastificeermiddelen, wasmiddelen en antioxydantia ingevoegd. Bij deze handelsnamen zijn ook hun eigenschappen, toepassingen en samenstelling kort vermeld. Ook de lijst van laatstgenoemde producten heeft zijn verdienste, al moge niet onvermeld blijven, dat het aantal handelsnamen op het gebied van de plastieken stoffen al in de tienduizenden loopt.

Wat de gevolgde nomenclatuur betreft, zij opgemerkt, dat deze gebaseerd is op de regels van de Union Internationale (1933). Deze regels zijn geheel afgedrukt.

Voor het gerief van hen die niet met de nomenclatuur van de organische chemie op de hoogte zijn, is achter de zo juist genoemde regels een lijst opgenomen, waarin de organische radicalen die als voorvoegsels gebezigd worden opgesomd zijn. Het zijn er een 500.

Van veel waarde is de toelichting op de uitspraak van chemische woorden, die overgenomen is uit de News Edition van Industrial and Engineering Chemistry van 1934 en de daarbij behorende sleutel tot de uitspraak van enige honderden termen.

Alsof dit nog niet voldoende ware, vindt men aan het einde van het woordenboek een opsomming van Griekse symbolen op het gebied van de physica, een stel mathematische symbolen, een vergelijkingstabel voor Amerikaanse en metrische eenheden, de hardheidschaal van Moh, een tabel van de chemische elementen en hun ontdekkers, temperatuurherleidingstabellen voor graden Celsius en Fahrenheit, een opsomming van de gebruikelijke indicatoren met hun meetspanne en kleuromslagen, een overzicht van de belangrijkste ringsystemen.

Al met al een ook druktechnisch goed verzorgd werk, dat goede diensten zal bewijzen.

A. W. J. Mayer.

* * *

061.3[53 + 61] (492)

Handelingen van het XXX^o Nederlandsche Natuur- en Geneeskundig Congres, uitgegeven door het bestuur. Boom-Ruygrok, N. V., Haarlem 1947, 185 pp., 16 x 24 cm, prijs: gratis voor leden, f 4.— voor niet-leden.

De Vereniging „Het Nederlandsch Natuur- en Geneeskundig Congres”, die van 1887 af om de twee jaar de welbekende Congressen organiseert, heeft in 1945 voor het eerst in haar bestaan door de oorlogsomstandigheden verstek moeten laten gaan.

In 1947 werden de werkzaamheden weer normaal her-

vat met een Congres, dat op 8, 9 en 10 April te Delft werd gehouden. De hierboven genoemde „Handelingen” geven een verslag van dit Congres, in de jarenlang bij de Vereniging in zwang zijnde vorm.

In een afzonderlijk „In Memoriam Dr D. Coelinh” schetst de huidige algemene secretaris de persoon en het leven van de vorige functionaris, die van 1905 tot 1941 voor de Vereniging zo voortreffelijk werk heeft verricht en die haar in 1946 door de dood ontvallen is.

J. M. Stevels.

* * *

668.391.4[633.11] (042)

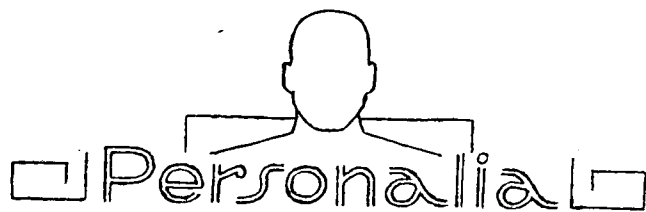
I. F. Reith, Van Beccari tot Mitchell; ontwikkelingen in de studie der tarwe-eiwitten. N.V. Dekker & van Vegt, Utrecht-Nijmegen, 1947, 25 blz., 16 x 25 cm, f 1.75.

Dit boekje is een weergave van de rede, die door Prof. Reith werd uitgesproken bij de aanvaarding van het ambt van buitengewoon hoogleraar in de chemische levensmiddelenleer en toxicologie aan de Rijks-Universiteit te Utrecht.

Het is, zoals de onder-titel aanduidt, een historisch overzicht van de ontwikkeling onzer kennis betreffende de aard en de samenstelling der eiwitten, welke in de tarwekorrel voorkomen, waarbij vooral aandacht is geschonken aan de moderne inzichten omtrent de biologische waarde der eiwitten. Door de heldere en logische ordening van het omvangrijke besproken materiaal vormt het een uitstekende inleiding tot studiën op dit gebied.

Slechts één opmerking zij hier geoorloofd. De opvatting van de schrijver, dat het vooroorlogse wittebrood „functioneel een misbaksel” was en derhalve ten onrechte door de menselijke smaak werd geprefereerd, zal lang niet door iedereen gedeeld worden!

P. Maltha.



Ir. H. J. Ringers te Delft is sinds Februari 1948 werkzaam als ingenieur bij de Unilever N.V. te Rotterdam.

* * *

Aan de Universiteit te Groningen is geslaagd voor het candidaalexamen wis- en natuurkunde, letter l, de heer H. R. Danser; idem, letter f, de heer H. H. Lemmens.

* * *

Aan de Universiteit te Leiden is geslaagd voor het candidaalexamen wis- en natuurkunde, letter e, de heer W. Kwestroo.

Allerlei nieuws op chemisch en aanverwant gebied

Acta crystallographica. Binnenkort zal door de Cambridge University Press een nieuw tijdschrift over kristallografie, *Acta crystallographica*, worden uitgegeven onder auspiciën van *The international Union of crystallography*. Dit tijdschrift, dat jaarlijks in zes afleveringen zal verschijnen, zal de rol overnemen van het vroegere *Zeitschrift für Kristallographie*.

De artikelen zullen worden gepubliceerd in de Engelse, Franse, Duitse of Russische taal. De adviescommissie wordt gevormd door Sir Lawrence Bragg, M. von Laue, C. Mauguin, P. Niggli, L. Pauling en R. W. G. Wyckoff.

De redactie wordt gevoerd door P. P. Ewald, hoofdredacteur, R. C. Evans, I. Fankuchen, A. V. Shubnikov en J. Wyart.

Acta crystallographica is bedoeld voor publicaties en discussies van oorspronkelijke onderzoekingen over kristallografie in de ruimste zin en zal artikelen bevatten over alle fysische en

chemische eigenschappen van de materie, die nauw verband houden met de rangschikking der atomen. Daarnaast zullen korte bijdragen, boekbesprekingen en aangelegenheden van de International Union of Crystallography worden opgenomen.

De abonnementsprijs is £ 2.10.0 per jaargang. Abonnementen kunnen worden genomen via de boekhandel of rechtstreeks bij de Cambridge University Press, Bentley House, 200 Euston Road, London N.W. 1.

* * *

Wetenschappelijk onderzoek in Japan gedurende de oorlogsjaren

Het wetenschappelijke researchwerk, gedurende de oorlogsjaren in Japan verricht, is voor belangstellenden toegankelijk gemaakt door maatregelen van het Supreme Command Allied Powers (SCAP), Economic and Scientific Section, Scientific and Technical Division.

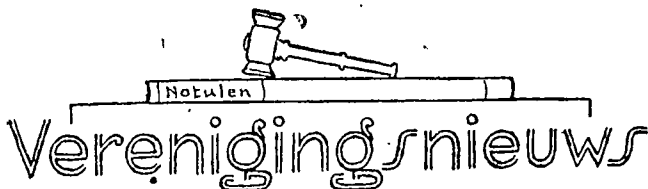
Een staf van 16 Japanse deskundigen heeft zich sedert October 1946 bezig gehouden met het samenstellen van meer dan 4.700 excerpten uit Japanse technische tijdschriften, gepubliceerd sedert 1941. Deze excerpten, die in het bijzonder een overzicht geven van de resultaten der onderzoekingen op chemisch, fysisch en mathematisch gebied, zijn o.m. ter beschikking gesteld van het U.S. Department of Commerce, Washington 25. D.C.

Een opgave van de beschikbare rapporten komt voor in de Bibliography of Scientific and Industrial Reports, welke hier te lande ter inzage ligt bij de bibliotheek van de Octrooiraad, Willem Witsenplein 6. 's-Gravenhage en bij Technisch Onderzoek, Middenweg 96, Amsterdam-O. Door bemiddeling van deze laatste instelling kunnen nadere inlichtingen in Washington worden ingewonnen, terwijl in belangrijke gevallen fotocopiëën of microfilms in Amerika kunnen worden besteld.

Wat de Japanse octrooien betreft kan worden medegedeeld, dat ca. 300.000 Japanse octrooien in chronologische volgorde zijn opgeslagen bij het Office of Technical Services voornoemd. Tot dusverre heeft echter nog geen vertaling of abstrahering plaatsgevonden; als eerste stap is men thans begonnen, de titel te vertalen, ten einde na te gaan, wat aanwezig is. Indien Nederlandse belangstellenden fotocopiëën van bepaalde Japanse octrooien wensen te ontvangen, dienen de nummers daarvan te worden opgegeven aan Technisch Onderzoek voornoemd. Vertalingen van Japanse octrooien staan derhalve thans niet ter beschikking.

P.E.Z.

Voor de oproep voor de Klinische Analysexamens, eerste en tweede gedeelte, wordt verwezen naar het Chemisch Weekblad van 17 April j.l.



Vereniging Nieuws

Mededelingen van het Secretariaat

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

Te Utrecht is op 38-jarige leeftijd overleden de heer J. Schomacher, chem. cand., lid van de Nederlandse Chemische Vereniging.

De in het Chemisch Weekblad van 28 Februari 1948 onder 170 en 171 genoemde candidaat-leden zijn thans aangenomen als buitengewone leden.

Candidaat-leden per 1 Juli 1948

- 193: Farenhorst (E.), chem. cand., Amsterdam-Z., Diamantstraat 84huis, werkzaam b. h. lab. v. d. B.P.M.; voorgesteld door Dr. H. J. den Hertog en Drs. F. R. Schepman, beiden te Amsterdam.
- 194: Stofberg (J.), chem. cand., Amsterdam-Z., Geleenstr. 22.
- 195: Weel (Mej. N. van der), chem. cand., Amsterdam-Z., Olympiaplein 66; beiden voorgesteld door Prof. Dr. J. J. A. Ketelaar en Dr. H. Gerding, beiden te Amsterdam.

Adreswijzigingen, aanvullingen, enz. van de ledenlijst 1947

- Blz. 27: Backer (Ir. H. H. Ph.), Leeuwarden, dir. Gem. Lichtbedrijven.
- „ 32: Boezeman (Drs. J. J. P.), Hulst, Houtmarkt 9.
- „ 36: Buizer (F. G.), chem. cand., Amsterdam-O., Bunsenstraat 23 I.
- „ 40: Danckaerts (Ir. C. J.), Batavia, Java (N. O.-I.), res.-majoor der genie, veldpostkantoor 10e genie veldcomp., No. 080312002.
- „ 44: Eck (Drs. C. L. Panthaleon van), Amsterdam-C., Heerengracht 394 I.
- „ 45: El'berg (Mej. P. L.), chem. stud., Leiden, Hogewoerd 158.
- „ „: Elzenga (Ir. C. H.), Delft, Noordeinde 7.
- „ 55: Heuvel (Ir. E. van den), Helmond, Kloosterweide 55.
- „ 56: Holleman (Dr. L. W. J.), Buitenzorg, Java (N. O.-I.), Lab. v. scheik. onderzoek.
- „ 61: Jonquière (Dr. P. A.), Leiden, Mariënpoolstraat 2 A.
- „ 74: Maltha (Dr. Ir. P.), Rio de Janeiro, Brasil, Rua Debret 23, Salas 811/12 c.o. Branova S.A.
- „ 77: Moerel (M. H. E.), M.Sc., Silver Spring, Md. (U.S.A.), Grandview Ave 11715.
- „ 82: Overbosch (E.), chem. cand., Amsterdam-Z., P. de Hoochstraat 40huis.
- „ 111: Wijk (Ir. A. J. N. van), Amsterdam-Z., Palestrinastraat 2huis.
- „ „: Wijnmalen (E.), chem. cand., Amsterdam-Z., P. C. Hoofdstraat 5.

Het Bureau is in de regel geopend van 9.30—12.30 u. en van 14.00—16.30 u., des Zaterdags van 9.30—12.00 u.

Contributie 1948

Voor zover dit nog niet is geschied, wordt de leden verzocht, de contributie (eventueel incl. Recueil) zo spoedig mogelijk te willen doen overschrijven op postrekening 7680 van de Nederlandse Chemische Vereniging te 's-Gravenhage.

De contributie bedraagt:

- a. voor gewone leden in Nederland, N.O. en W. Indië f 20.—
 b. voor leden in het buitenland f 22.—
 c. voor buitengewone leden f 14.—
 d. voor huisgenoot-leden f 5.—

in de gevallen a, b en d eventueel te vermeerderen met f 10.— en in geval c met f 6.— voor een abonnement op het Recueil.

De penningmeester roept de medewerking van alle leden in om in het belang der Vereniging te komen tot een vlotte inning van de verschillende contributies.

Ned. Chem. Vereniging,
 Lange Voorhout 5, 's-Gravenhage.
 Telefoon 110744.

Chemische Kringen

Arnhemse Chemische Kring.

Op 25 Maart j.l. gaven twee sprekers van het Verbond van Wetenschappelijke Onderzoekers hun visie over het belangrijke onderwerp van de atoomenergie. Prof. Dr. J. de Boer gaf een interessante uiteenzetting van de ontwikkeling en toepassing van de atoomenergie voor energetische, medische, biologische en militaire doeleinden. Ten aanzien van de laatste toepassing accentueerde hij, dat er geen atoomgeheim meer bestaat en er geen verdediging tegen de atoombom mogelijk is. De enige geheimen zijn van technische aard.

Hij belichtte ten slotte de standpunten van Amerika en Rusland ten aanzien van de controle van de atoomenergie en gaf als zijn mening te kennen, dat een tot elkander komen nog altijd mogelijk is.

Na afloop van de voordracht van Prof. de Boer werd de zeer suggestieve film „One world or none” vertoond.

Aan het slot van de voordrachtavond wees Prof. Dr. H. J. C. Tendeloo in een indrukwekkende rede op de grote verantwoordelijkheid van de wetenschappelijke mens en op de noodzakelijkheid van het aankweken van het besef van waardigheid bij de beoefenaars van de wetenschap. Dit zou kunnen en moeten leiden tot een morele evolutie.

* * *

Utrechtse Chemische Kring.

Voor een zeer klein gehoor hield Dr. J. Strating (Groningen) op Donderdag 19 Februari een voordracht over „Cyclothesen met zwavel-dioxyde”. De belangrijkste resultaten van het werk, in het organisch chemisch laboratorium van de Groningse Universiteit verricht over de chemie der additieproducten van butadiënen met SO₂, passeerden hierbij de revue. In een heldere betoogtrant wist de spreker een fraai overzicht op te bouwen over dit enigszins gespecialiseerde gebied uit de preparatieve organische chemie, dat met grote experimentele vaardigheid, gepaard aan streng logische redenering, te Groningen werd ontsloten.

Op 18 Maart behandelde Dr. A. H. W. Aten Jr. (Amsterdam) het onderwerp „Isotopen als indicatoren in de chemie”. De inhoud van deze voordracht komt grotendeels overeen met die, welke Dr. Aten op 18 November 1947 voor de Chemische Kring Eindhoven, den Bosch e.o. hield. Voor het verslag zij daarom verwezen naar dat van laatstgenoemde bijeenkomst, gepubliceerd in het Chemisch Weekblad van 14 Februari 1948, pag. 102.

* * *

Zwolle Chemische Kring.

Op 28 Februari sprak Ir. C. van Dorp (Zwolle) over „Kunstharsen meer speciaal voor de verfindustrie”.

Enige belangrijke groepen van kunststoffen werden besproken. De belangrijkste zijn de phthalaatharsen, waarin door verestering vetzuurresten zijn gebonden, die mede de eigenschappen bepalen. Door gebruik van vetzuren uit lijnolie of andere natuurlijke oliën in wisselende percentages verkrijgt men een gehele serie van producten, die ieder voor zich voordelen hebben voor bepaalde toepassingen. Ook andere alcoholen dan glycerol worden in de harsen verwerkt.

De groep van phenolharsen levert harde harsen, die de natuurharsen grotendeels verdrongen hebben, zij het ook, dat in de gemodificeerde phenolharsen colofonium wordt verwerkt. De harsen uit para-alkylphenolen worden niet gemodificeerd en met houtolie verstoekt tot zuur- en soda-vaste lakken.

De ureum en melamineharsen worden toegepast om eigenschappen van phthalaatharslakken en van celluloselakken te verbeteren.

Enige productiecijfers gaven een indruk van de betekenis van deze kunstharsen als onderdeel der snelgroeijende plasticsindustrie in de Verenigde Staten van Amerika.

Uit de discussie bleek, dat de voordracht met aandacht gevolgd was en dat het onderwerp veel belangstelling bij de leden had. Namens de vergadering dankte de voorzitter de spreker voor deze interessante voordracht.

Vergadering op Vrijdag 7 Mei 1948 des avonds 8 uur in de Grote Sociëteit, Koestraat 8, Zwolle.

De heer C. J. Tirion, 's-Gravenhage, spreekt over: „De fotografie als hulpmiddel bij het documentonderzoek”.

Mededelingen van verwante verenigingen

Lezingen van Prof. H. Mark

Prof. H. Mark, hoogleraar aan het Brooklyn Polytechnic Institute te New-York, die thans als gasthoogleraar te Luik werkzaam is, zal van 6—11 Mei ons land bezoeken en de volgende lezingen houden.

Vrijdag 7 Mei, ± 10 uur 's ochtends lezing te Groningen, over „Lightscattering”. Deze lezing wordt georganiseerd door de Philosophische Faculteit der Groningse Studenten.

Vrijdag 7 Mei, 20 uur, lezing te Utrecht in het Organisch Chemisch Laboratorium, Croesestraat 79, over „Kinetics of Polymerization”; georganiseerd door de Utrechtse Philosophische Faculteit en de Utrechtse Chemische Club.

Zaterdag 8 Mei, 10.30 lezing te Amsterdam in het gebouw der Kon. Akademie voor de Viscositeitscommissie der Akademie en het Colloquium Macromoleculen. Onderwerp: „Molecular weight and intrinsic viscosity of macromolecules” en „Aggregation of macromolecules in dilute solutions”.

Maandag 10 Mei, 's ochtends lezing te Delft, georganiseerd door Kunststoffen Instituut T.N.O. (Inlichtingen Dr. A. J. Staverman).

Maandag 10 Mei, 20 uur, lezing te Eindhoven voor de Eindhovense Chem. Kring. Zie de aankondiging in Chem. Weekblad van 17 April '48, pg. 227.

Mededelingen van verschillende aard

Colloid Symposium te Boston 23—25 Juni

Op 23, 24 en 25 Juni 1948 zal in Boston (U.S.A.) een colloid-symposium worden gehouden, waarop o.a. Prof. P. Debye een voordracht zal houden over „Light scattering in soap solutions”.

XXIème Congres de Chimie Industrielle Bruxelles 11—19 Septembre 1948

Le XXIème Congres de Chimie Industrielle organisé par la Société de Chimie Industrielle avec le concours de la Fédération des Industries Chimiques de Belgique, se tiendra à Bruxelles du 11 au 19 Septembre 1948

Monsieur Ernest John Solvay, président le Comité Général d'organisation, le Professeur Van Laer, le Comité Exécutif, et le Docteur C. Guillissen, le Comité Scientifique.

Ce congrès comportera 23 sections de travail, réparties en 7 groupes:

Groupe I — Organisation de l'usine et du laboratoire.

Section 1: Laboratoires analytiques. Equipement et outillage du laboratoire.

Section 2: Installations et aménagements de l'usine. Contrôle et régulation automatique.

Section 3: Eaux.

Section 4: Opérations mécaniques, physiques et physico-chimiques de l'Industrie chimique (Chemical Engineering).

Groupe II: Combustibles.

Section 5: Combustibles solides et gazeux (production et utilisation).

Section 6: Combustibles liquides (production et utilisation).

Groupe III: Industries minérales et métallurgiques.

Section 7: Minerais, Métallurgie, Sidérurgie, Métallurgie des métaux non ferreux, Electrometallurgie.

Section 8: Industrie chimique minérale. Fabrication des engrais. Terres rares. Corps radioactifs. Electrochimie.

Groupe IV: Matériaux de construction, verrerie, céramique, émaux.

Section 9: Matériaux de construction. Chaux. Ciment et Plâtre.

Section 10: Verrerie, Céramique, Emaillerie.

Groupe V: Industries organiques.

Section 11: Produits intermédiaires. Matières colorantes. Produits pharmaceutiques. Minéraux et organiques. Produits photographiques. Poudres et explosifs.

Section 12: Essences et parfums. Matières grasses, savons.

Section 13: Résines naturelles. Caoutchouc, Peintures et vernis pigments. Produits pour l'écriture et l'impression graphique. Produits d'entretien.

Section 14: Cellulose et papiers. Matières plastiques, Textiles artificiels. Textiles naturels. Blanchiment, teinture, impression et apprêts.

Section 15: Extraits tinctoriaux et tannants. Industrie de la tannerie. Colles et gélatines.

Groupe VI: Industries alimentaires et agricoles.

Section 16: Industrie de la fermentation alcoolique.

Section 17: Technologie des industries alimentaires.

Section 18: Technologie agricole.

Section 19: Industries sucrières.

Section 20: Industrie de la conservation et du froid.

Groupe VII: Organisation industrielle.

Section 21: Organisation scientifique de la recherche et de l'enseignement.

Bibliographie et brevets.

Section 22: Organisation sociale. Législation. Hygiène et sécurité.

Section 23: Organisation commerciale. Transports et documentation. Rapports avec les Colonies.

Les Congressistes auront la faculté de présenter deux communications au maximum.

Une visite à l'Exposition Internationale de Chimie Pure et Appliquée de Charleroi, des visites d'usines ainsi que des excursions compléteront les travaux du Congrès.

Tous renseignements peuvent être demandés au Secrétariat du XXIème Congrès: Fédération des Industries Chimiques de Belgique, 32, rue Joseph II, Bruxelles.

Hoofdcmissie voor de Normalisatie in* Nederland (H.C.N.N.)

Secretariaat: Centraal Normalisatiebureau (C.N.B.)
Lange Houtstraat 13 A, 's-Gravenhage
Telefoon 111405 en 111528

Door de Hoofdcmissie voor de Normalisatie in Nederland werden gedurende de periode Januari t/m Maart '48 o.a. uitgegeven de volgende normbladen, ter critiek gepubliceerde ontwerp-normbladen en tijdelijke wijzigingen.

Nieuwe Normbladen

- N 360 Symbolen voor wettelijke tijdseenheden. Aanduiding van een tijdsstip en van een tijdsduur.
- N 600 Lijnolie voor verf- en vernisfabricage (2e gewijzigde druk).
- N 879 Drogue verfstoffen. Uitvoering van de keuringsproeven. Lithopoon I. (2e gewijzigde druk 1947).
- N 881 Idem. Loodmenie (2e gewijzigde druk 1947).
- N 882 Idem. IJzermenie (2e gewijzigde druk 1947).
- N 883 Idem. Oker, omber en terra di siena (2e gewijzigde druk 1947).
- N 884 Idem. Chromaatgeel (2e gewijzigde druk 1947).
- N 885 Idem. Berlijns blauw (2e gewijzigde druk 1947).
- N 886 Idem. Bremergroen (2e gewijzigde druk 1947).

Ter critiek gepubliceerde ontwerp-normen

- V 400 (1947) Electricische spanningen (nominale waarden).
- V 923 Benamingen op het gebied van de electriciteitsstatistiek.
- V 1031 Ontwerp-keuringsvoorschriften voor metalen. Mechanische beproeving. Deel I (herdruk). Algemene proeven en deel II Bijzondere proeven.
- V 1052 Benamingen van onderdelen van weefgetouwen.
- V 1075 Waardepapieren.
- V 1227 Textielonderzoek. Bepaling van het gehalte aan celluloseacetaat in textielmaterialen.
- V 1228 Textielhulpmiddelen. Het aantonen van β -naphthol in oleïne als smoutolie.
- V 1230 Textielonderzoek. Samenstelling van weefsels. Aantal draden.
- V 1383 Verpakkingsmiddelen voor visconserven. Ronde blikken.
- V 1384 Idem. Vierkante, lang-ronde, puntig-ovale en ovale blikken.
- V 1385 Idem. Tubes met schroefdop voor vispastei.
- V 1513 Kunststoffen. Uitvoering van de keuringsproeven. Gloeiweerstand.
- V 1514 Idem. Oppervlakteweerstand.
- V 1571 Gasinstallaties. Drukmeetnippel.

Tijdelijke wijzigingen

- N 1010 Huisinstallatievoorschriften.
- V 1004 Keuringsvoorschriften voor rubberloodleidingen.

Al deze bladen zijn verkrijgbaar in de boekhandel en bij de Uitgeverij Waltman te Delft; tel. 1935.

