

CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSE CHEMISCHE VERENIGING

INHOUD

	Blz.		Blz.
Verhandelingen, Overzichten, Verslagen	449	Verenigingsnieuws	463
Prof. Dr. Ir. P. E. Verkade, Synthetische onderzoeken op het gebied der glyceriden.		Mededelingen van het Secretariaat. — 102de Algemene Vergadering. — Contributie. — Examens voor Analyst. — Chemische kringen.	
Uit Wetenschap en Techniek	458	Mededelingen van verwante verenigingen	463
Congressen: Drs. Y. Haven, Kristalgroei.		Mededelingen van verschillende aard	464
Boekbesprekingen	459	Vraag en Aanbod	464
Korte economische berichten	462	Aangeboden betrekkingen.	464
Allerlei nieuws op chemisch en aanverwant gebied	462	Gevraagde betrekkingen	464
Personalia	462	Agenda van Vergaderingen	464

Verhandelingen, Overzichten, Verslagen

Synthetische onderzoeken op het gebied der glyceriden

door P. E. Verkade

547.426.2 [542.91]

Sedert 1934 zijn in mijn laboratorium, eerst te Rotterdam en daarna te Delft, synthetische onderzoeken op het gebied der glyceriden verricht. Deze zijn thans tot een althans voorlopige afsluiting gekomen. Vandaar het hier volgende, zo algemeen mogelijk gehouden overzicht van het tot dusverre door ons verrichte werk ¹⁾, hetwelk naar ik vertrouw sommigen welkom zal zijn.

Geenszins gaat het dus in het onderstaande om een volledige bespreking van de litteratuur betreffende de synthese van glyceriden. Werk van andere onderzoekers is in de regel alleen behandeld, indien het tot juist begrip van het onze van belang is, dan wel dit aanvult, of indien het momenteel in preparatief opzicht nog van wezenlijke betekenis is.

In verband met de opzet van de huidige verhandeling valt het zwaartepunt op een bespreking van de di- en triglyceriden; ook aan de monoglyceriden wordt echter de noodzakelijke aandacht geschonken.

Eenzurige diglyceriden.

Door *Helferich*, *Speidel* en *Toeldte* ²⁾ is het eerst door inwerking van tritylchloride (= triphenylmethylchloride) op glycerol bij kamertemperatuur en in tegenwoordigheid van pyridine een *monotritylglycerol* met een smeltpunt van 109—110° verkregen, evenwel met een opbrengst van slechts ongeveer 20 %. De oorzaak van deze geringe opbrengst moet wel uitsluitend in een ondoelmatische wijze van opwerken van het reactieproduct gezocht worden. Het gelukte namelijk aan *Verkade*, *van der Lee* en mej. *Meerburg* ³⁾ om op zeer eenvoudige wijze uit een geheel volgens het voorschrift van de zoëvengenoemde onderzoekers bereid reactiemengsel 70 % van de theoretisch moge-

lijke hoeveelheid aan zuiver *monotritylglycerol* te isoleren. Daarmede was deze stof vlot in grote hoeveelheden toegankelijk geworden.

Deze stof is steeds, en terecht, als α -*monotritylglycerol* I — ik zal in de formules de tritylgroep steeds met Tri aanduiden — beschouwd geworden. De overwegingen welke vroegere onderzoekers tot de aanvaarding van deze constitutie leidden, behoeven ons hier niet bezig te houden; zij zullen gedeeltelijk later in andere samenhang ter sprake komen en misten voldoende bewijskracht. Afdoende bewezen is deze constitutie eigenlijk eerst door een onderzoekje van *Verkade* ⁴⁾: deze toch vond, dat het *monotritylglycerol* van smpt. 109—110° in benzenische oplossing bij kamertemperatuur snel door loodtetracetaat geoxydeerd wordt, terwijl bij de isomere stof van smpt. 143—144°, welke bereiding straks zal worden besproken, onder dezelfde omstandigheden van oxydatie geen of althans practisch geen sprake is. De eerstgenoemde stof bevat derhalve hydroxylgroepen aan twee naast elkander gelegen koolstofatomen, is dus het α -*monotritylglycerol* I; de laatstgenoemde bevat blijkbaar geen vicinale hydroxylgroepen en is dus het β -*monotritylglycerol* II.

Wordt een chloroformische oplossing van iets meer dan 2 mol. acylchloride D.Cl — ik zal in het vervolg een acylgroep veelal met een der letters D, E of F aanduiden — bij lagere temperatuur aan een oplossing van 1 mol. α -*monotritylglycerol* in een overmaat pyridine of chinoline toegevoegd, — wij prefereren het laatstgenoemde oplosmiddel, aangezien dit gemakkelijker watervrij te verkrijgen is —, dan ontstaat met een goede opbrengst een *eenzurig diacyl-tritylglycerol*, waaraan de constitutiefomule III toekomt.

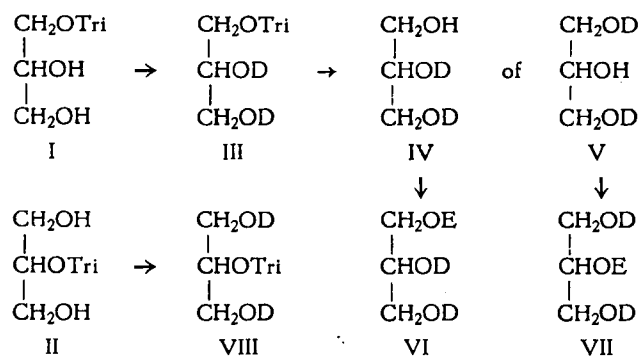
Verhuizing van een tritylgroep tijdens de acylering is tot dusverre noch hier, noch in andere dergelijke gevallen waargenomen, en stellig ook geenszins te verwachten. *Verkade, van der Lee* en mej. *Meerburg*³⁾ verkregen bijv. α -trityl- $\beta\gamma$ -distearoylglycerol en α -trityl- $\beta\gamma$ -dibenzoylglycerol met een opbrengst van bijna 85 %.

Vermeld moet hier worden, dat enkele verbindingen van type III reeds vroeger op in principe dezelfde wijze door *Helferich* en *Sieber*⁵⁾ en daarna door *Jackson* en *King*⁶⁾ waren bereid. Vooral de laatstgenoemde onderzoekers verkregen echter veel geringere opbrengsten, namelijk van slechts ongeveer 40 %. De door hen gekozen uitvoeringsvorm van de acylering was om verschillende redenen niet praktisch.

Van groot belang voor de analyse en identificatie van verkregen tritylverbindingen, en daarmee voor het gehele verloop van ons werk, was de omstandigheid dat de tritylgroep zeer gemakkelijk quantitatief te bepalen is, en wel in de vorm van tritanol (= triphenylmethanol). Methodes hiervoor waren reeds door *Helferich* en *Sieber*⁵⁾ en door *Valentin*⁷⁾ aangegeven. Voor die acyl-tritylglycerolen welke hogere vetzuurresten als acylgroepen bevatten, zijn deze methodes echter niet bruikbaar. Voor zodanige gevallen — en dit zijn, zoals vanzelf spreekt, veelal juist de meest interessante — hebben *Verkade, van der Lee* en mej. *Meerburg*³⁾ een speciale analyse-methode uitgewerkt, welke zeer fraaie resultaten geeft.

Bij de aanvang van ons werk was reeds bekend, dat acyl-tritylglycerolen zich met behulp van een verzadigde oplossing van broomwaterstofzuur in ijszijn⁵⁾ of chloroform⁶⁾ vlot onder vorming van eenzुरige diglyceriden laten detrityleren. Deze beide detrityleringsmethodes hebben ons echter niet kunnen bevredigen. De eerstgenoemde kwam tot dusverre slechts zelden in aanmerking, aangezien de hogere vetzuurresten bevattende acyl-tritylglycerolen, welke ons vooral interesseerden, doorgaans bij kamertemperatuur te weinig in ijszijn oplosbaar zijn. Bij de detritylering met broomwaterstofzuur in chloroform werd hinder ondervonden van de vorming van broomhoudende producten, gelijk stellig niet kan verwonderen; trouwens, in de suikerchemie was reeds analoge ervaring opgedaan⁸⁾. *Verkade, van der Lee* en mej. *Meerburg*³⁾ zijn er in geslaagd een veel betere detrityleringsmethode te vinden, welke sedert steeds door ons en anderen met succes is toegepast. Als detrityleringsmiddel wordt droog zoutzuurgas gebezigd; de kans op de vorming van halogeenhoudende producten is dan veel geringer dan bij gebruik van broomwaterstofzuur. Bovendien wordt het medium zo mogelijk zodanig gekozen, dat de te detrityleren stof hierin goed en het detrityleringsproduct hierin weinig oplosbaar is; dit laatste scheidt zich dientengevolge doorgaans spoedig af en is dan, zoals vanzelf spreekt, weinig aan nevenreacties (bijv. vorming van chloorhoudende producten) onderhevig. Een goed voorbeeld voor deze techniek levert de detritylering van α -trityl- $\beta\gamma$ -distearoylglycerol in aetherische of petroleum-aetherische oplossing; de opbrengst aan zuiver distearoylglycerol bedraagt hier ruim 80 %.

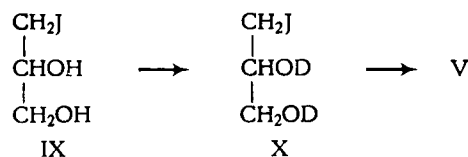
Al naar de aard van de aanwezige acylgroepen ontstaan bij de op deze wijze uitgevoerde detritylering hetzij eenzुरige $\alpha\beta$ -diglyceriden IV, hetzij eenzुरige



$\alpha\gamma$ -diglyceriden V; in het laatste geval treedt dus verhuizing van een acylgroep van de β - naar een α -plaats op. Zo levert bijvoorbeeld α -trityl- $\beta\gamma$ -dibenzoylglycerol, resp. α -trityl- $\beta\gamma$ -di(*p*-nitrobenzoyl)glycerol het $\alpha\beta$ -dibenzoylglycerol, resp. $\alpha\beta$ -di(*p*-nitrobenzoyl)glycerol, terwijl uitgaande van zulke α -trityl- $\beta\gamma$ -diacylglycerolen welke een vetzuur als zuurcomponent bevatten, het corresponderende eenzुरige $\alpha\gamma$ -diglyceride verkregen wordt. Het laatstgenoemde, alleszins belangwekkende en belangrijke feit is het eerst door *Jackson* en *King*⁶⁾ bij de palmitoyl- en de stearoylverbinding geconstateerd en daarna door ons en door anderen⁹⁾ ook in andere gevallen vastgesteld. Interessant is vooral het onderzoek van *Daubert* en *Lutton*⁹⁾, waarbij onverzadigde zuurcomponenten (oliezuur, linolzuur en linoleenzuur) werden gebezigd.

De constitutie der verkregen diglyceriden kan op verschillende wijzen met volkomen zekerheid bepaald worden. Ik beperk mij hier tot de aanduiding van de tot dusverre bijna uitsluitend gebezigde methode: de overvoering van het diglyceride in een tweezurig triglyceride. Heeft de stof de $\alpha\beta$ -structuur IV, dan gaat zij door acylering met behulp van het zuurchloride E.Cl over in een asymmetrisch tweezurig triglyceride VI; bezit zij daarentegen de $\alpha\gamma$ -structuur V, dan levert zij onder analoge omstandigheden een symmetrisch tweezurig triglyceride VII. Deze wijze van identificatie vereist dus de bereiding van althans één triglyceride als vergelijkingsstof, en dan — om een reden die straks duidelijk zal worden — dat van het type VI.

Van de andere methodes voor de synthese van eenzुरige diglyceriden zij hier in de eerste plaats die van *Fischer*¹⁰⁾ genoemd, welke met de bovenbeschrevene sterk overeenkomt. Als uitgangsmateriaal dient hier *glycerolmonojoedhydrine* van smpt. 49—50° („Alival”), waaraan mede op grond van werk van *Fischer* en *Pfähler*¹¹⁾ wel de formule IX toegekend mag worden; bij mijn weten is een direct strikt bewijs voor deze constitutie nog niet geleverd. Wordt deze stof bij lagere temperatuur met een chloroformische oplossing van iets meer dan de theoretische hoeveelheid (2 mol.) acylchloride D.Cl in tegenwoordigheid van pyridine of chinoline behandeld, dan ontstaat het $\beta\gamma$ -diacyl- α -joedhydrine X. Het jodiumatoom dezer verbinding laat zich gemakkelijk, namelijk door koken met zilvernitriet in alcoholisch-waterige oplossing, door een hydroxylgroep vervangen.



Onderzocht werden tot dusverre verscheidene verbindingen van type X waarin de groep D een verzadigde vetzuurrest was ¹²⁾, benevens de dibenzoyl- en de di(*p*-nitrobenzoyl)verbinding. In al deze gevallen werd het $\alpha\gamma$ -diglyceride V verkregen, vond dus verhuizing van een acylgroep plaats. Hier ontbreekt dus de karakteristieke tegenstelling, die bij de α -trityl- $\beta\gamma$ -diacylglycerolen III tussen vetzuurresten enerzijds en de benzoyl- en *p*-nitrobenzoylgroep anderzijds met betrekking tot dit verschijnsel gebleken is. De vraag rijst dan ook, — en deze is nog niet beantwoordbaar —, of misschien de methode van Fischer een algemene methode voor de bereiding van eenzुरige $\alpha\gamma$ -diglyceriden is.

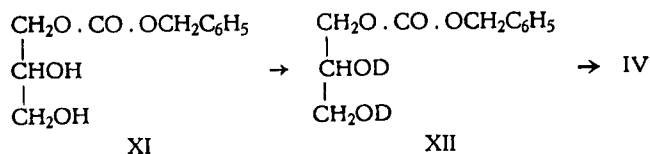
Een absoluut algemene methode voor de synthese van zulke diglyceriden is gemakkelijk aan te geven: het is slechts nodig als uitgangsmateriaal een derivaat van glycerol te bezigen, waarin niet, als boven, een α -standige, doch de β -standige hydroxylgroep tegen acylering beschermd is. Een zodanige stof staat desgewenst in het straks te bespreken β -monotritylglycerol II ter beschikking. Wij zouden dus de reacties $\text{II} \rightarrow \text{VIII} \rightarrow \text{V}$ moeten uitvoeren; bij de detritylering van het eenzुरige $\alpha\gamma$ -diacyl- β -tritylglycerol VIII met zoutzuurgas onder de boven aangeduide omstandigheden is geen verhuizing van een acylgroep te vrezen. Evenwel is het β -monotritylglycerol betrekkelijk moeilijk toegankelijk. Het is daarom gelukkig, dat de behoefte aan deze synthese gering is. Immers, het interessantste zullen wel steeds die diglyceriden van het type in kwestie blijven, welke een vetzuur als zuurcomponent bevatten, en voor de bereiding hiervan kan steeds naar de methode van Fischer of, aangezien de zuivering van aldus verkregen preparaten enige moeilijkheid biedt, praktischer naar die van Verkade, van der Lee en mej. Meerburg worden gegrepen.

Verkade, van der Lee en mej. Meerburg ³⁾ hebben de vraag opgeworpen, of de detritylering van acyltritylglycerolen langs katalytisch-reductieve weg in neutraal milieu uitgevoerd kan worden en onder zodanige omstandigheden de verhuizing van een β -standige acylgroep wellicht uitblijft. Aan Verkade, van der Lee, mej. de Quant en de Roy van Zuydevijn ¹³⁾ is gebleken, dat een dergelijke detrityleringswijze inderdaad mogelijk is: bij schudden van acyltritylglycerolen in absolute aethanol bij omtrent 50° met waterstof in tegenwoordigheid van palladium op actieve kool als katalysator worden de tritylgroepen in de vorm van triphenylmethaan afgesplitst. Ook de hoop betreffende het uitblijven van acylgroep-verhuizing ging in vervulling. Uitgaande van verbindingen van type III ontstaan dus eenzुरige $\alpha\beta$ -diglyceriden IV. Zoals vanzelf spreekt, laat deze fraaie methode ons in de steek, indien het gaat om de bereiding van glyceriden met onder de omstandigheden der katalytische detritylering reduceerbare zuurcomponenten (bijv. onverzadigde vetzuren). Afziende van dit speciale geval mag mijns inziens gezegd worden, dat deze methode algemeen toepasbaar is.

Een voorschrift voor de bereiding van de door ons gebruikte katalysator ¹⁴⁾ en uitvoeringsvoorbeelden voor de katalytische detritylering zijn in een verhandeling van Verkade, Cohen en Vroege ¹⁵⁾ te vinden. Bijv. werd $\alpha\beta$ -distearoylglycerol met 92 % en $\alpha\beta$ -dibenzoylglycerol met 83 % opbrengst verkregen.

Een in beginsel fraaiere synthese van eenzुरige

$\alpha\beta$ -diglyceriden is later door Daubert en King ¹⁶⁾ beschreven. Als uitgangsmateriaal dient hun de stof XI, verkregen door inwerking van chloormierenzure benzylester op glycerolnatrium ¹⁷⁾, waarin het natrium-atoom kennelijk op een α -plaats gebonden is. De corresponderende diacylverbinding XII valt bij hydro-

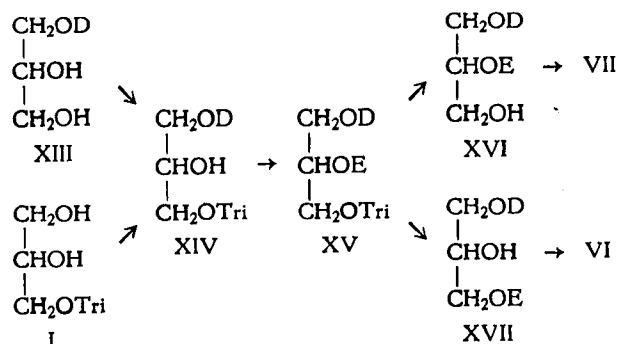


genering in absoluut-alcoholische oplossing in tegenwoordigheid van palladiumzwart als katalysator in het $\alpha\beta$ -diglyceride IV, koolzuur en toluen uiteen. De opwerking van de reactiemassa is hier dus aanmerkelijk eenvoudiger dan bij toepassing van de methode van Verkade c.s.; daar toch moet het ontstane diglyceride van tritaan (triphenylmethaan) gescheiden worden. Daartegenover staat een moeilijker toegankelijkheid van het uitgangsmateriaal en ook het feit dat de methode van Daubert en King bezwaarlijk geschikt te maken zal zijn voor de bereiding van tweezुरige $\alpha\beta$ -diglyceriden.

Tweezुरige diglyceriden.

Uitgangspunt voor onze synthese van verbindingen van deze aard zijn de α -monoglyceriden XIII, welke op een straks te beschrijven wijze zeer vlot toegankelijk zijn. Wordt een dergelijke stof gedurende enige tijd met de theoretische hoeveelheid (1 mol.) tritylchloride in tegenwoordigheid van een overmaat pyridine of chinoline op het waterbad verwarmd, dan ontstaat met goede opbrengst een *monoacyl-monotrityl-verbinding*, welke eveneens — hetgeen echter voor preparatieve doeleinden veel minder aanbevelenswaardig is — uitgaande van α -monotritylglycerol kan worden verkregen en derhalve de constitutie XIV bezit. Verkade en van der Lee ¹⁸⁾ verkregen bijv. α -stearoyl- γ -tritylglycerol met ongeveer 83 % opbrengst, berekend op de in reactie getreden hoeveelheid α -stearoylglycerol, welke omtrent 85 % bedroeg. Op deze interessante tritylering zal ik straks iets nader ingaan.

Bij acylering van de verbinding XIV met behulp van een acylchloride E.Cl op de reeds aangegeven wijze ontstaat met zeer goede opbrengst een tweezurig $\alpha\beta$ -diacyl- γ -tritylglycerol XV. Zo verkregen Verkade en van der Lee ¹⁸⁾ bijv. α -stearoyl- β -palmitoyl- γ -tritylglycerol (smpt. 37—37.5°), resp. α -palmitoyl- β -stearoyl- γ -tritylglycerol (smpt. 57—57.5°) met een opbrengst van omtrent 90 %, uitgaande van α -stearoylglycerol, resp. α -palmitoylglycerol.



Bij de toekenning van de formules XIV en XV is vooropgesteld, dat bij de tot de desbetreffende verbindingen leidende reacties geen verhuizing van een reeds in het molecule aanwezige tritylgroep of acylgroep optreedt. Naar mijn mening kan een zodanige mogelijkheid metterdaad gerust buiten beschouwing gelaten worden. In elk geval is nooit iets van het tegendeel gebleken; alle tot dusverre waargenomen feiten zijn aan de hand van het bovenstaande schema zonder enig bezwaar te interpreteren.

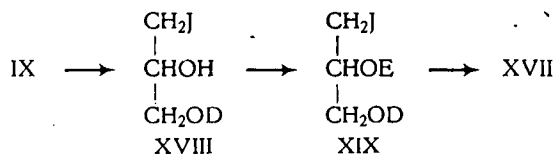
Bij detritylering van verbindingen van type XV met zoutzuurgas op de boven aangegeven wijze ontstaat, al naar verhuizing van de β -standige acylgroep uitblijft dan wel optreedt, een tweezurig $\alpha\beta$ -diglyceride XVI of een tweezurig $\alpha\gamma$ -diglyceride XVII. Het lijdt naar mijn mening geen twijfel, dat de aard der β -standige acylgroep hier op geheel dezelfde wijze tot uiting komt als bij de analoge detritylering der eenzुरige α -trityl- $\beta\gamma$ -diacylglycerolen III. Enerzijds verkregen *Tseng* en *Chiang*¹⁹⁾ uitgaande van α -(*p*-broombenzoyl)- β -benzoyl- γ -tritylglycerol het corresponderende $\alpha\beta$ -diglyceride; de benzoylgroep was hier dus niet verhuisd. Anderzijds is eerst door *Verkade* en *van der Lee*¹⁸⁾ en later door *Verkade*, *van der Lee* en *mej. Meerburg*²⁰⁾ en door *Chen* en *Daubert*²¹⁾ een aanmerkelijk aantal stoffen van type XV onderzocht, welke twee verschillende vetzuren als zuurcomponenten bevatten; uitgaande hiervan werden steeds de $\alpha\gamma$ -diglyceriden verkregen. Zo leverden bijv. α -stearoyl- β -palmitoyl- γ -tritylglycerol en α -palmitoyl- β -stearoyl- γ -tritylglycerol met een opbrengst van ruim 85 % hetzelfde stearoyl-palmitoylglycerol, waaraan reeds om deze reden stellig de $\alpha\gamma$ -structuur toekomt. *Daubert* en *Longenecker*²²⁾ constateerden eveneens verhuizing bij enkele α -acyl- β -oleoyl- γ -tritylglycerolen, waar dus op de β -plaats een onverzadigde vetzuurrest aanwezig was.

De constitutie der aldus verkregen diglyceriden kan bijv. weer door overvoering in een tweezurig triglyceride bepaald worden. Een stof van de formule XVI resp. XVII levert bij behandeling met het acylchloride D.Cl een symmetrisch, resp. asymmetrisch tweezurig triglyceride VII, resp. VI.

Niet onvermeld mag blijven, dat geheel dezelfde methode voor de bereiding van tweezurige diglyceriden onafhankelijk van ons door *Tseng* en *Chiang*¹⁹⁾ uitgedacht is. Het experimentele werk van deze onderzoekers is echter zeer weinig omvangrijk en heeft geen noemenswaardige betekenis, vooral daar uitsluitend aromatische zuurcomponenten zijn gebezigd.

Sterke overeenkomst met het voorgaande vinden wij bij een door *Grün* en medewerkers²³⁾ uitgewerkte methode. Van het zeer omvangrijke door *Grün* op het gebied van de synthese van glyceriden en phosphatiden verrichte werk is het hier bedoelde vrijwel het enige hetwelk tegenover ernstige kritiek als geheel stand houden kan. Als uitgangsmateriaal dient hier het reeds vermelde *glycerolmonojoodydrine* van smpt. 49—50° IX. Bij acyleren van deze stof met minder dan de theoretische hoeveelheid (1 mol.) acylchloride D.Cl in tegenwoordigheid van pyridine ontstaat een *monoacyl- α -joodydrine*, waaraan door *Grün* c.s. terecht de constitutie XVIII toegekend wordt; voor het desbetreffende constitutiebewijs — een interessant samenstel van bereidingen van driezुरige glyceriden — zij naar het proefschrift van *Wohl* verwezen²⁴⁾.

Merkwaardigerwijze hechten *Grün* c.s. ook grote waarde aan het feit, dat hun monoacyl- α -joodydrinen bij behandeling met vochtig zilvernietriet in een α -mono-glyceride overgingen²⁵⁾; hier is uit het oog verloren dat — gelijk door *Fischer*¹⁰⁾ en, naar aanstonds zal blijken, ook door *Grün* c.s. zelf geconstateerd werd — tijdens een zodanige vervanging van een jodiumaatom door een hydroxylgroep verhuizing van een β -standige acylgroep optreden kan. Door behandeling van de verbinding XVIII met het acylchloride E.Cl in tegenwoordigheid van pyridine ontstaat het tweezurige $\beta\gamma$ -diacyl- α -joodydrine XIX. De door *Grün* c.s. bereide verbindingen van dit type bevatten



alle twee verzadigde vetzuren als zuurcomponenten. Door verhitting hiervan op omtrent 100° met de berekende hoeveelheid vochtig zilveroxyde werden steeds onder verhuizing van de β -standige acylgroep tweezurige $\alpha\gamma$ -diglyceriden XVII verkregen. De praktische betekenis van deze stellig interessante synthese is aanmerkelijk geringer dan die van de door ons uitgewerkte; raadpleging van het proefschrift van *Wohl*²³⁾ kan gemakkelijk van de juistheid van deze bewering overtuigen.

Ook hier laat zich, denkende aan het aangaande de methode van *Fischer*¹⁰⁾ voor de bereiding van éénzुरige diglyceriden bekende, de vraag stellen of het hier om een algemene synthese van tweezurige $\alpha\gamma$ -diglyceriden gaat.

Ook bij de tweezurige $\alpha\beta$ -diacyl- γ -tritylglycerolen XV is, zoals vanzelf spreekt, — natuurlijk met het reeds besproken voorbehoud ten aanzien van de aanwezigheid van reduceerbare zuurcomponenten — een katalytisch-reductieve detritylering in neutraal milieu volgens *Verkade*, *van der Lee*, *mej. de Quant* en *de Roy van Zuydewijn*¹³⁾ mogelijk. Daarbij ontstaan dan tweezurige $\alpha\beta$ -diglyceriden XVI. Zo gelukte het bijv. aan *Verkade*, *Cohen* en *Vroege*¹⁵⁾ uitgaande van α -stearoyl- β -palmitoyl- γ -tritylglycerol, resp. α -palmitoyl- β -stearoyl- γ -tritylglycerol met een opbrengst van ruim 90 % α -stearoyl- β -palmitoylglycerol, resp. α -palmitoyl- β -stearoylglycerol te verkrijgen.

De door *Verkade*, *van der Lee*, *mej. de Quant* en *de Roy van Zuydewijn* aangegeven methode voor de bereiding van zulke eenzुरige en tweezurige $\alpha\beta$ -diglyceriden is tot dusverre de enige welke vlot en met zekerheid tot het gewenste doel leidt. Weliswaar zijn ook door *Bergmann* en medewerkers²⁶⁾ zeer ingenieuze methodes voor de bereiding van diglyceriden van dit type gepubliceerd, waarbij van 2-phenyl-5-hydroxymethyloxazolidine wordt uitgegaan, maar deze zijn zeer omslachtig en dientengevolge weinig doorzichtig. Zij hebben nog niet gediend voor de bereiding van $\alpha\beta$ -diglyceriden welke acylgroepen met grote neiging tot verhuizing, bijv. vetzuurresten, bevatten, en het is naar mijn mening zeer betwifelbaar of zij voor dit doel algemeen bruikbaar zouden zijn. In de laatste fase dezer syntheses wordt namelijk de aminogroep van een $\alpha\beta$ -diacyl- γ -aminopropyleenglycol in verdund azijnzure oplossing met behulp van natriumnietriet door

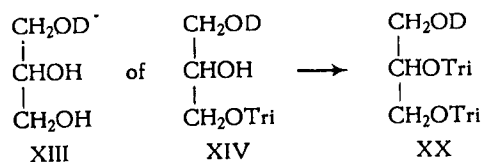
een hydroxylgroep vervangen. Ik kan zonder meer niet geloven, dat onder deze omstandigheden verhuizing van bijv. een op de β -plaats aanwezige vetzuurrest geheel zou uitblijven²⁷⁾. Het heeft geen zin de methodes in kwestie hier uitvoerig te bespreken.

Tritylchloride en polyhydroxylverbindingen met primaire en secundaire hydroxylgroepen.

Helferich en medewerkers²⁸⁾ hebben indertijd voor enige door hen bereide monotritylverbindingen van hexosen en van derivaten hiervan aangetoond of althans zeer waarschijnlijk gemaakt, dat hierin de primaire hydroxylgroep veraetherd was. Volgens *Valentin*⁷⁾ zouden daarna *Helferich* en *Becker*²⁹⁾ de hypothese opgesteld hebben, dat in een milieu van pyridine tritylchloride slechts in staat is om *primaire* hydroxylgroepen van hexosen en van hexosiden te veraetheren. Deze bewering is echter niet juist. Nergens komt in een verhandeling van *Helferich* en medewerkers op het onderhavige gebied de kategorische uitspraak voor, dat bij de genoemde verbindingen of bij andere polyhydroxylverbindingen met *primaire* en *secundaire* hydroxylgroepen alleen de *primaire* met tritylchloride kunnen reageren. Deze onderzoekers hebben zich steeds voorzigtiger uitgedrukt, bijv. zo²⁸⁾ „dass die Bildung der Trityläther bei Verbindungen mit mehreren Hydroxylgruppen bisher nur an primären Hydroxylen beobachtet wurde“; de mogelijkheid van een reactie der *secundaire* hydroxylgroepen met tritylchloride werd hier dus open gelaten.

*Valentin*⁷⁾ meent aangetoond te hebben, dat de door hem en ook door anderen³⁰⁾ aangenomen „regel van *Helferich*“ ook voor suikeralcoholen geldt. *Verkade, van der Lee* en mej. *Meerburg*³¹⁾ hebben er echter op gewezen, dat bij dit werk grove fouten zijn begaan, welke het gehele onderzoek waardeloos maken. Het is bijna onbegrijpelijk, dat deze herhaaldelijk geciteerde verhandeling van *Valentin* nog nooit te voren op deze wijze gekritiseerd was.

Verkade, van der Lee en mej. *Meerburg*³¹⁾ hebben nu zonder bijzondere moeite zowel in glycerol — een „suikeralcohol“ — als in α -monostearoylglycerol naast de *primaire* hydroxylgroep(en) ook de *secundaire* hydroxylgroep met tritylchloride in reactie kunnen brengen; bij verwarmen van deze stoffen gedurende enige uren op het waterbad met iets meer dan 3 resp. 2 mol. tritylchloride in tegenwoordigheid van overmaat chinoline werd met tamelijk goede opbrengst tritritylglycerol, resp. α -stearoyl- $\beta\gamma$ -ditritylglycerol (XX; D = stearoyl) verkregen. Daarmede was ondubbelzinnig aangetoond, dat van een absolute specificiteit van het tritylchloride voor de *primaire* hydroxylgroepen van polyhydroxylverbindingen geenszins sprake is. In beide genoemde gevallen reageert echter de *secundaire* hydroxylgroep veel langzamer dan de *primaire*. Daardoor is het mogelijk, dat bij de reactie tussen glycerol en tritylchloride in de moleculaire verhouding van 1 : 1, resp. — ik ga hierop



straks in — 1 : 2 in tegenwoordigheid van pyridine een zo hoge opbrengst aan α -monotritylglycerol I,

resp. het straks te bespreken $\alpha\gamma$ -ditritylglycerol XXVI verkregen wordt en bij de reactie tussen α -monostearoylglycerol en tritylchloride in de moleculaire verhouding van 1 : 1 onder analoge omstandigheden overwegend α -monostearoyl- γ -monotritylglycerol (XIV; D = stearoyl) ontstaat. De succesrijke toepassing van tritylchloride in de chemie der glyceriden berust, evenals die in de chemie der sacchariden, op dit verschil in reactiviteit van *primaire* en *secundaire* hydroxylgroepen ten opzichte van deze stof.

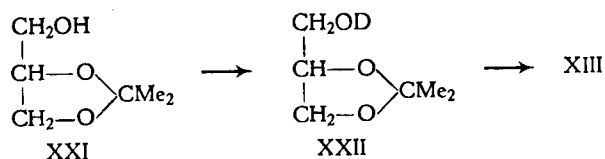
Uit de gegeven beschrijving van de methode van *Grün* en medewerkers voor de bereiding van twee-*zुरige* ($\alpha\gamma$ -)diglyceriden blijkt een dergelijk verschil in reactiviteit ten opzichte van een acylchloride, althans van een vetzuurchloride. In overeenstemming hiermede konden wij een preferentiële stearoylering resp. benzoylering van de *primaire* hydroxylgroep van α -monotritylglycerol constateren. Het verschil in reactiviteit van *primaire* en *secundaire* hydroxylgroepen is hier echter minder uitgesproken dan ten opzichte van tritylchloride.

Hockett en *Hudson*³²⁾ hadden reeds doen zien, dat bij constitutiebepalingen met behulp van tritylverbindingen grote voorzichtigheid geboden is; deze onderzoekers vonden namelijk, dat α -methyl-*l*-fucose, hetwelk uitsluitend *secundaire* hydroxylgroepen bevat, zo gemakkelijk op de gebruikelijke wijze een monotritylverbinding vormt, dat men bij onbekendheid met de constitutie van deze stof zonder twijfel geneigd zou zijn tot de aanwezigheid van een *primaire* hydroxylgroep te besluiten. Onze bereiding van β -getrityleerde glycerolderivaten — naast de reeds genoemde verbindingen kan nog het $\alpha\gamma$ -distearoyl- β -tritrylglycerol vermeld worden — vormt nu een nieuwe en duidelijke waarschuwing in dezelfde richting. Het is voldoende hier te wijzen op de toch eigenlijk zeer gemakkelijke vorming van tritritylglycerol; de door ons verkregen opbrengst aan deze stof moge niet zeer hoog zijn, in verscheidene in de litteratuur beschreven gevallen, waar ongetwijfeld *primaire* hydroxylgroepen in reactie getreden waren, was deze geenszins beter.

Een vooropgezette mening over de constitutie van een tritylderivaat van een polyhydroxylverbinding is altijd uit den boze. Steeds zal getracht moeten worden deze constitutie te bewijzen. In dit opzicht staat ons werk over de synthese van glyceriden op een hechte basis.

Monoglyceriden.

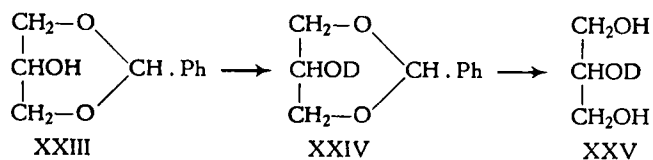
Voor de bereiding van α -monoglyceriden wordt zo goed als steeds een van *Fischer, Bergmann* en *Bärrwind*³³⁾ afkomstige methode gebezigd: door inwerking van een acylchloride D.Cl, eventueel opgelost in chloroform, op *acetonglycerol* XXI bij lagere temperatuur in tegenwoordigheid van pyridine of chinoline ontstaat de *monoacylverbinding* XXII, welke door behandeling met mineraalzuur in het α -*monoglyceride* XIII overgaat. Voor details betreffende de uitvoeringsvorm dezer synthese zij ook naar verhandelingen van *Averill, Roche* en *King*¹²⁾ en van *Verkade* en *van der Lee*¹⁸⁾ verwezen³⁴⁾.



Een onweerlegbaar bewijs voor de constitutie der aldus verkregen monoglyceriden is door *Bergmann* en *Sabetay*³⁵⁾ geleverd: een door deze onderzoekers op geheel andere en hier niet te bespreken wijze, uitgaande van 2-phenyl-5-chloormethyl-oxazolidine, verkregen monolaurylglycerol, resp. monostearylglycerol bezat namelijk stellig een asymmetrische structuur, aangezien het door voorafgaande splitsing van een der tussenproducten in optisch-actieve vorm kon worden verkregen, en bleek met een volgens *Fischer*, *Bergmann* en *Bärwind* bereid preparaat volkomen identiek te zijn. Een dergelijk bewijs was alleszins gewenst. Ten eerste hadden *Fischer*, *Bergmann* en *Bärwind* voor het acetonglycerol de formule XXI eenvoudig aangenomen, aangezien zij van mening waren, dat bij de vorming van een cyclisch acetaal met aceton steeds twee vicinale hydroxylgroepen in reactie traden; deze mening bleek weldra onjuist te zijn³⁶⁾. Ten tweede viel toenmaals, de formule XXII voor het monoacyl-acetonglycerol aanvaardende, de mogelijkheid van een verhuizing der acylgroep van de α - naar de β -plaats tijdens de behandeling der stof in kwestie met mineraalzuur niet a priori uit te sluiten.

De hier aangeduide synthese van α -monoglyceriden — de overige in de litteratuur beschreven syntheses spelen geen rol van enige betekenis — vormt om zo te zeggen de peiler van de chemie der glyceriden. Immers, aldus bereide stoffen spelen een uitermate belangrijke rol bij syntheses en bij constitutie-bepalingen op het gebied in kwestie; ik zal hieronder nog gelegenheid krijgen hierop iets nader in te gaan.

Voor de bereiding van β -monoglyceriden is verreweg de meest verkieslijke methode de door *Bergmann* en *Carter*³⁷⁾ uitgewerkte, waarbij van een $\alpha\gamma$ -benzylideenglycerol XXIII wordt uitgegaan; voor de bereiding van het uitgangsmateriaal (smpt. 82,5—83,5°) zij naar een verhandeling van *Verkade* en *van Roon*³⁸⁾ verwezen. Door inwerking van een acylchloride D.Cl op deze stof bij lagere temperatuur in tegenwoordigheid van pyridine of chinoline ontstaat de monoacylverbinding XXIV, waaruit vervolgens de benzylideenrest door schudden in alcoholisch milieu met waterstof in tegenwoordigheid van palladiumzwart wordt afgesplitst; het β -monoglyceride XXV laat zich vlot isoleren, aangezien daarnaast slechts toluen gevormd wordt. Ook deze methode faalt uiteraard, indien de acylgroep D onder de aangeduide omstandigheden reduceerbaar is. β -Monoglyceriden welke een onverzadigd vetzuur als zuurcomponent bevatten, zijn bij mijn weten nog niet bereid, wel enkele corresponderende stoffen van het type XXIV³⁹⁾.

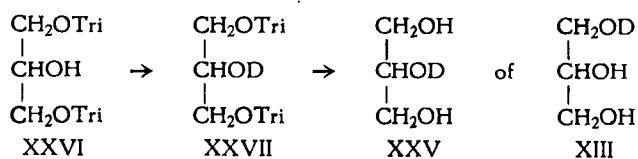


De constitutie der aldus verkregen stoffen volgt uit het feit dat zij niet identiek zijn met de α -monoglyceriden met dezelfde zuurcomponent.

Reeds *Helferich* en medewerkers⁴⁰⁾ hebben door verwarmen van tritylchloride en glycerol in de moleculaire verhouding van 2 : 1 in tegenwoordigheid van overmaat pyridine met omtrent 70 % opbrengst een ditritylglycerol van smpt. 181—182° gesynthetiseerd,

waaraan door hen en anderen steeds — en naar aanstonds zal blijken, terecht — de constitutie XXVI toegekend is. *Verkade*, *van der Lee* en mej. *Meerburg*³¹⁾ hebben de bereiding van dit uitgangsmateriaal aanmerkelijk kunnen vereenvoudigen. Bij inwerking van een acylchloride D.Cl op de gebruikelijke wijze ontstaat hieruit met zeer goede opbrengst een monoacyl-ditritylverbinding. De zoëven genoemde onderzoekers toonden aan, dat deze stof niet identiek is met diegene welke door inwerking van tritylchloride op het α -monoglyceride XIII in de moleculaire verhouding van 2 : 1 en ook uitgaande van aequimoleculaire hoeveelheden tritylchloride en α -acyl- γ -tritylglycerol XIV kan worden verkregen, en op grond van deze bereidingswijze stellig de constitutie XX bezit. Dientengevolge komt aan de eerstgenoemde monoacyl-ditritylverbinding de formule XXVII toe, waaruit dan weer volgt dat de als uitgangsmateriaal gebezigde stof van smpt. 181—182° metterdaad het $\alpha\gamma$ -ditritylglycerol XXVI is.

Al naar de aard van de voorhanden acylgroep ontstaan bij detritylering van verbindingen van type XXVII met een verzadigde oplossing van broomwaterstofzuur in ijsazijn of in chloroform of liever met zoutzuurgas op de door *Verkade*, *van der Lee* en mej. *Meerburg*³⁾ aangegeven wijze hetzij β -monoglyceriden XXV of α -monoglyceriden XIII; in het laatste geval treedt dus een verhuizing van de acylgroep van de β - naar een α -plaats op. Welk type van monoglyceride gevormd wordt, is in elk geval gemakkelijk door vergelijking met een volgens *Fischer*, *Bergmann* en *Bärwind* bereid α -monoglyceride-preparaat, desgewenst ook met een volgens *Bergmann* en *Carter* bereid β -monoglyceride-preparaat uit te maken.



Het lijkt mijns inziens geen twijfel, dat de aard der (β -standige) acylgroep hier op geheel dezelfde wijze tot uiting komt als bij de analoge detritylering van eenzurige en tweezurige α -trityl- $\beta\gamma$ -diacylglycerolen III, resp. XV. Enerzijds bleef de verhuizing van de acylgroep uit bij aanwezigheid van een benzoylgroep of *p*-nitrobenzoylgroep⁴¹⁾; anderzijds trad zij tot dusverre steeds op, indien de acylgroep een vetzuurrest was⁴²⁾.

Het verschijnsel van de acylgroep-verhuizing verdient en vereist een omvangrijk nader onderzoek. Ik denk hier niet alleen aan de hierboven ter sprake gekomen verhuizingen van de β - naar een α -plaats tijdens reacties waarbij de verankering van α -standige hydroxylgroepen wordt opgeheven, doch in het algemeen aan de wederzijdse omleggingen bij isomere α - en β -monoglyceriden, resp. isomere $\alpha\beta$ - en $\alpha\gamma$ -diglyceriden; verhuizing van een α - naar de β -plaats is namelijk eveneens geconstateerd. Hier zij slechts opgemerkt, dat dank zij het recente synthetische werk op het gebied der glyceriden het voor het bedoelde onderzoek vereiste preparatenmateriaal in volle omvang ter beschikking staat.

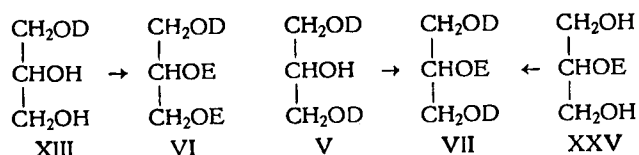
Door detritylering van verbindingen van type XXVII op de door *Verkade*, *van der Lee*, mej. *de Quant* en *de Roy van Zuydewijn*¹³⁾ aangegeven wijze laat zich de verhuizing van een tot dit verschijnsel nei-

gende acylgroep, bijv. van een verzadigde vetzuurrest, voorkomen. *Daubert* ⁴³⁾ bereidde op deze wijze β -monopalmitoylglycerol onder gebruikmaking van palladiumzwart of platinoxyde als katalysator. In dit verband zij gewezen op moeilijkheden die *Verkade, van Dijk en In 't Veld* ⁴⁴⁾ bij gebruik van de laatstgenoemde, volgens *Adams* en medewerkers ⁴⁵⁾ bereide katalysator voor detrityleringen hebben gevonden en welke door *Miescher en Scholz* ⁴⁶⁾ zijn verklaard: het uiterst geringe alkaligehalte van de katalysator veroorzaakte deacylering (omestering).

Van preparatief standpunt uit staat de bereiding van α - of β -monoglyceriden uitgaande van $\alpha\gamma$ -ditrityl- β -acylglycerolen beslist achter bij de methodes van *Fischer, Bergmann en Bärwind*, resp. *Bergmann en Carter*. In het eerstgenoemde geval worden immers per mol. monoglyceride 2 mol. tritylchloride of tritaan (triphenylmethaan) gevormd, waarvan gescheiden moet worden.

Tweezurige triglyceriden.

Voor de bereiding van *asymmetrische tweezurige triglyceriden* VI van volstrekt zekere constitutie is de door *Fischer, Bergmann en Bärwind* ³³⁾ aangegeven methode aangewezen: het corresponderende α -monoglyceride XIII wordt in tegenwoordigheid van een overmaat pyridine of chinoline met iets meer dan de berekende hoeveelheid (2 mol.) acylchloride E.Cl, eventueel opgelost in chloroform, bij lagere temperatuur in reactie gebracht. Deze methode is, uiteraard afziende van eventuele experimentele moeilijkheden, algemeen toepasbaar. Zeer talrijke asymmetrische tweezurige triglyceriden zijn op deze wijze door verschillende onderzoekers bereid. Als representatief werk vermeld ik hier vrij willekeurig dat van *McElroy en King* ⁴⁷⁾ en van *Daubert en Baldwin* ⁴⁸⁾. De door laatstgenoemde onderzoekers bereide triglyceriden bevatten naast een verzadigd een onverzadigd vetzuur (linolzuur) als zuurcomponent; op het gebied van zodanige triglyceriden is in de laatste jaren door *Daubert* en medewerkers veel synthetisch werk verricht ⁴⁹⁾.



Een algemeen bruikbare methode voor de bereiding van *symmetrische tweezurige triglyceriden* VII van volstrekt zekere constitutie vormt de acylering op de gebruikelijke wijze van het *eenzurige $\alpha\gamma$ -diglyceride* V, hetwelk dan met behulp van de reactiegang II $\rightarrow$ VIII $\rightarrow$ V moet zijn verkregen, tenzij — wat nog bewezen moet worden — de vervanging van het jodiumatoom van $\beta\gamma$ -diacyl- α -joodhydrinen X door de hydroxylgroep volgens *Fischer* ¹⁰⁾ steeds zulke diglyceriden oplevert. Zeer talrijke symmetrische tweezurige triglyceriden met vetzuren als zuurcomponenten zijn door verschillende onderzoekers, het eerst door *Fischer* ¹⁰⁾, uitgaande van op de laatstgenoemde wijze bereide eenzurige diglyceriden gesynthetiseerd; hun constitutie bleek uit het feit, dat de verkregen stoffen geen asymmetrische tweezurige triglyceriden waren. Als representatief werk zij hier dat van *Averill, Roche en King* ¹²⁾ en dat van *Jackson, Daubert,*

King en Longenecker ⁵⁰⁾ vermeld; het laatstgenoemde betreft weer triglyceriden met een verzadigd en een onverzadigd vetzuur (oliezuur) als zuurcomponenten.

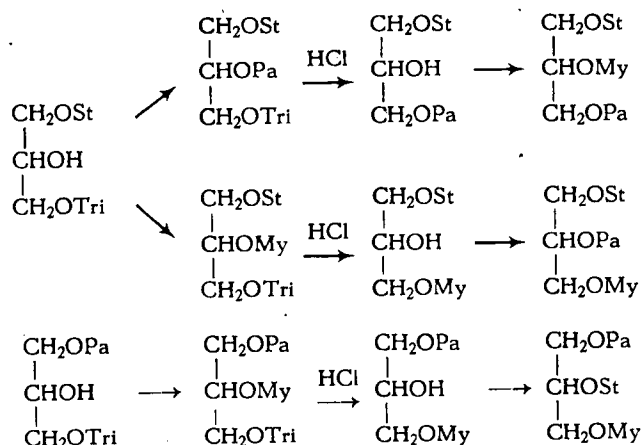
Met de restrictie dat de β -standige acylgroep dan bijv. geen onverzadigde vetzuurrest kan zijn, zijn symmetrische tweezurige triglyceriden van volstrekt zekere constitutie natuurlijk ook uitgaande van β -monoglyceriden XXV toegankelijk.

Op de hier beschreven wijze bereide tweezurige triglyceriden kunnen dienen als vergelijkingspreparaten bij constitutiebepalingen van éénzurige en tweezurige diglyceriden; hierop werd in het voorafgaande reeds gewezen.

Driezurige glyceriden.

Door inwerking van een chloroformische oplossing van het acylchloride F.Cl, doorgaans bij lagere temperatuur, op een *tweezurig diglyceride* met de acylgroepen D en E in tegenwoordigheid van een overmaat pyridine of chinoline ontstaat vlot een *driezurig glyceride*:

Verkade, van der Lee, en mej. Meerburg ⁵¹⁾ bereidden de drie myristoyl-palmitoyl-stearoylglycerolen volgens onderstaand schema. De opbrengst bij de laatste acylering was steeds ongeveer 90 %. Berekend op het als uitgangsmateriaal gebezigde α -acyl- γ -tritylglycerol bedroeg de opbrengst aan zuivere driezurige glyceriden in alle drie gevallen omtrent 70 % van de berekende.

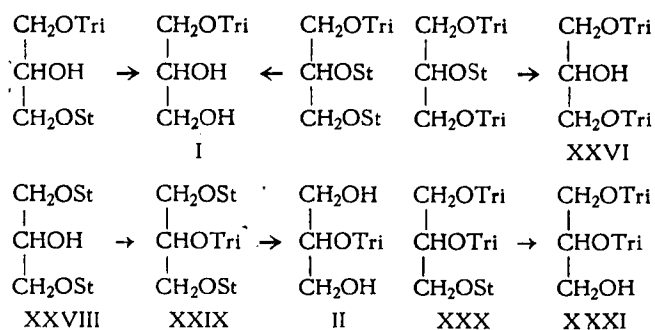


Hier werden dus uitsluitend *tweezurige $\alpha\gamma$ -diglyceriden* als tussenproducten gebezigd.

Na beëindiging van dit werk is ons gebleken, dat *Grün en Wohl* ⁵²⁾ reeds eerder het α -myristoyl- β -stearoyl- γ -palmitoylglycerol uit het corresponderende $\alpha\gamma$ -diglyceride hadden bereid. De synthese in kwestie is later door *Chen en Daubert* ²¹⁾ met succes toegepast voor de bereiding van vier groepen van isomere driezurige glyceriden, welke laurinezuur, myristinezuur, palmitinezuur en stearinezuur als zuurcomponenten bevatten.

Voor de bereiding van zulke driezurige glyceriden welke als zuurcomponenten twee hogere verzadigde, benevens een lagere verzadigde of een onverzadigde vetzuurrest (bijv. boterzuur of oliezuur) bevatten, is bovenstaand schema niet in alle opzichten aanbevelenswaardig. De bereiding van verschillende der noodzakelijke tussenproducten in zuivere toestand en met goede opbrengst zou dan namelijk experimentele moeilijkheden opleveren, en wel als gevolg van lage

katalytische deacylering (omestering) volgens *Zemplén*⁵⁴); hier wordt dus gebruik gemaakt van het feit dat de tritylderivaten van glycerol in alkalisch milieu zeer stabiel zijn, gelijk het eerst door *Helferich, Speidel* en *Toeldte*²) is aangetoond. Zo konden bijv. *Verkade* en *van der Lee*⁵⁵) de stearoyl-tritylglycerolen deacyleren door verwarmen van deze stoffen gedurende twee uren op 40° met een verdunde oplossing van natriumhydroxyde in absolute aethanol; de stearoylgroepen werden aldus in de vorm van aethylstearaat afgesplitst. De opbrengst aan de verschillende tritylderivaten van glycerol was uitmuntend; zij bedroeg namelijk steeds 90—95 %.



Uitgaande van α -trityl- γ -stearoylglycerol en van α -trityl- β - γ -distearoylglycerol werd α -monotritylglycerol I (smpt. 109—110°) verkregen; deacylering van α -ditrityl- β -stearoylglycerol leverde α - γ -ditritylglycerol XXVI (smpt. 181—182°). Het toenmaals nog onbekende β -monotritylglycerol II (smpt. 143—144°) kon worden verkregen door deacylering van α - γ -distearoyl- β -tritylglycerol XXIX, hetwelk door inwerking van tritylchloride op α - γ -distearoylglycerol XXVIII in tegenwoordigheid van chinoline bereid was en welks formule volgde uit deze bereidingswijze en uit het feit dat deze stof niet identiek was met het reeds bekende α -trityl- β - γ -distearoylglycerol. Tenslotte kon het toenmaals nog onbekende α - β -ditritylglycerol XXXI (smpt. 145,5—146,5°) bereid worden door deacylering van α - β -ditrityl- γ -stearoylglycerol XXX.

De constitutieformules II, resp. XXXI volgen uit het feit dat de desbetreffende stoffen niet met de stoffen I, resp. XXVI identiek zijn; als verder bewijs kan dienen, dat de stoffen bij stearoyleren met stearoylchloride in tegenwoordigheid van chinoline weer de stearoyl-tritylglycerolen gaven, waaruit zij ont-

staan waren. Voor de formule II is bovendien nog bewijzend, dat het desbetreffende monotritylglycerol tegenover loodtetracetaat in benzenische oplossing praktisch indifferent is⁴).

Het voorgaande doet op het eerste gezicht alleen aan een experimentele grap denken. Doorgaans is namelijk de tritylering alleen maar een middel om in een polyhydroxylverbinding bepaalde (primaire) hydroxylgroepen te beschermen, teneinde door acylering van het getrityleerde product en daaropvolgende de-tritylering tot bepaalde gewenste acylderivaten te kunnen geraken. Thans — men vergelijke bijv. de reactiegang XXVIII $\rightarrow$ XXIX $\rightarrow$ II — houdt echter juist het omgekeerde ons bezig: de acylering wordt hier gebezigd als middel ter bescherming van hydroxylgroepen, teneinde door tritylering en daaropvolgende deacylering tot bepaalde gewenste tritylverbindingen te kunnen komen.

Intussen zijn zeer wel interessante praktische toepassingen van deze deacyleringsreactie denkbaar. Slechts één hiervan zij hier in het kort aangeduid, namelijk een methode ter onderscheiding tussen α - en β -monoglyceriden en vooral tussen $\alpha\beta$ - en $\alpha\gamma$ -diglyceriden, berustend op het feit, dat bij de katalytische deacylering (onestering) van acyl-tritylglycerolen de tritylgroepen steeds hun positie behouden. Dientengevolge mag verwacht worden, dat glyceriden van de vier genoemde typen bij volledige tritylering en daaropvolgende katalytische deacylering der gevormde acyl-tritylglycerolen respectievelijk asymmetrisch ditritylglycerol XXXI, symmetrisch ditritylglycerol XXVI, asymmetrisch monotritylglycerol I of symmetrisch monotritylglycerol II zullen geven. De waarde van deze methode zou vooral hierin gelegen zijn, dat dan van de bereiding van vergelijkingspreparaten eigenlijk geen sprake zou zijn; zulks in scherpe tegenstelling tot de tot dusverre voor het doel in kwestie vrijwel algemeen gebruikelijke methode, — deze is in het voorafgaande besproken —, waarbij elke constitutie bepaling van een mono- of diglyceride de bereiding van althans één speciaal vergelijkingspreparaat (respectievelijk een α -monoglyceride of een tweezurig triglyceride) impliceert.

Delft, Laboratorium voor Organische Chemie der Technische Hogeschool.

Maart 1949.

- 1) Een overzicht van een gedeelte van ons werk werd gepubliceerd in *Fette u. Seifen* 45, 457 (1938).
- 2) *Helferich, B., Speidel, P. E. en Toeldte, W.*, Ber. 56, 766 (1923).
- 3) *Verkade, P. E., van der Lee, J. en Meerburg, Mej. W.*, Rec. trav. chim. 54, 716 (1935).
- 4) *Verkade, P. E.*, ibid. 57, 824 (1938).
- 5) *Helferich, B. en Sieber, H.*, Z. physiol. Chem. 170, 31 (1927).
- 6) *Jackson, D. T. en King, C. G.*, J. Am. Chem. Soc. 55, 678 (1933).
- 7) *Valentin, F.*, Collection Czech. Chem. Commun. 3, 499 (1931).
- 8) *Zie Wolfrom, M. L., Quinn, J. L. en Christman, C. C.*, J. Am. Chem. Soc. 56, 2789 (1934).
- 9) *Zie bijv. Jackson, F. L., Daubert, B. F., King, C. G. en Longenecker, H. E.*, ibid. 66, 289 (1944); *Daubert, B. F., en Lutton, E. S.*, ibid. 69, 1449 (1947).
- 10) *Fischer, E.*, Ber. 53, 1621 (1920).
- 11) *Fischer, E. en Pfähler, E.*, ibid. 53, 1606 (1920).
- 12) *Vgl. ook Averill, H. P., Roche, J. N. en King, C. G.*, J. Am. Chem. Soc. 51, 866 (1929).
- 13) *Verkade, P. E., van der Lee, J., Quant, Mej. J. C. de en*

- Roy van Zuydewijn, E. de*, Proc. Kon. Akad. Wetenschappen Amsterdam 40, 580 (1937).
- 14) *Vgl. Ott, E. en Schröter, R.*, Ber. 60, 624 (1927).
- 15) *Verkade, P. E., Cohen, W. D. en Vroege, A. K.*, Rec. trav. chim. 59, 1123 (1940). *Vgl. ook Verkade, P. E., Tollenaar, F. D. en Posthumus, T. A. P.*, ibid. 61, 373 (1942).
- 16) *Daubert, B. F. en King, C. G.*, J. Am. Chem. Soc. 61, 3328 (1939).
- 17) *Vgl. Fairbourne, A. en Toms, H.*, J. Chem. Soc. 119, 1035 (1921).
- 18) *Verkade, P. E. en van der Lee, J.*, Rec. trav. chim. 55, 267 (1936).
- 19) *Chian-Lun Tseng en Ming-Chien Chiang*, J. Chinese Chem. Soc. 4, 463 (1936).
- 20) *Verkade, P. E., van der Lee, J. en Meerburg, Mej. W.*, Rec. trav. chim. 56, 365 (1937).
- 21) *Chiadiao Chen en Daubert, B. F.*, J. Am. Chem. Soc. 67, 1256 (1945).
- 22) *Daubert, B. F. en Longenecker, H. E.*, ibid. 66, 53 (1944).
- 23) *Zie Hefter-Schönfeld's „Chemie und Technologie der Fette und Fettprodukte“*, Band I, p. 252 (1936); *Wohl, H.*, Inaug. Diss. Tech. Hochschule München, 1927. *Vgl. ook Kirch, A.*, Inaug. Diss. Tech. Hochschule Dresden, 1928.

- 24) Wohl, H., Inaug. Diss. Tech. Hochschule München, 1927, p. 77.
- 25) Zie Wohl, H., loc. cit. p. 65.
- 26) Bergmann, M., Brand, E. en Dreyer, F., Ber. 54, 936 (1921); Bergmann, M., Z. physiol. Chem. 137, 27 (1924). Vgl. Abderhalden, E. en Eichwald, E., Ber. 48, 1847 (1915).
- 27) Vgl. bijv. de samenvattende voordracht van Helferich, B. in Z. angew. Chem. 41, 871 (1931).
- 28) Helferich, B. en Becker, J., Ann. 440, 1 (1924).
- 29) Vgl. bijv. Pascu, E., J. Am. Chem. Soc. 53, 3099 (1931).
- 30) Verkade, P. E., van der Lee, J. en Meerburg, Mej. W., Rec. trav. chim. 56, 613 (1937).
- 31) Hockett, R. C. en Hudson, C. S., J. Am. Chem. Soc. 56, 945 (1934); vgl. ook Jackson, E. L., Hockett, R. C. en Hudson, C. S., ibid. 56, 947 (1934).
- 32) Fischer, E., Bergmann, M. en Bärwind, H., Ber. 53, 1589 (1920).
- 33) Zie ook Malkin, T. en Riad al Shurbagy, J. Chem. Soc. 1936, 1628.
- 34) Bergmann, M. en Sabetay, S., Z. physiol. Chem. 137, 47 (1924).
- 35) Vgl. bijv. Mannich, C. en Brose, W., Ber. 55, 3155 (1922); Böseken, J. en Hermans, P. H., ibid. 55, 3758 (1922).
- 36) Bergmann, M. en Carter, N. M., Z. physiol. Chem. 191, 211 (1930).
- 37) Verkade, P. E. en van Roon, J. D., Rec. trav. chim. 61, 831 (1942).
- 38) Daubert, B. F., J. Am. Chem. Soc. 67, 1033 (1945).
- 39) Helferich, B., Speidel, P. en Toeldte, W., Ber. 56, 766 (1923); Helferich, B. en Sieber, H., Z. physiol. Chem. 175, 311 (1928).
- 40) Helferich, B. en Sieber, H., Z. physiol. Chem. 170, 31 (1928); 175, 311 (1929); Jackson, D. T. en King, C. G., J. Am. Chem. Soc. 55, 678 (1933).
- 41) Jackson, D. T. en King, C. G., loc. cit. en eigen waarnemingen.
- 42) Daubert, B. F., J. Am. Chem. Soc. 62, 1713 (1940).
- 43) Verkade, P. E., van Dijk, C. P. en In 't Veld, F. A., Rec. trav. chim. 60, 112 (1941).
- 44) Zie Organic Syntheses 8, 92 (1928).
- 45) Miescher, K. en Scholz, C., Rec. trav. chim. 60, 428 (1941).
- 46) Mc Elroy, O. E. en King, C. G., J. Am. Chem. Soc. 56, 1191 (1934).
- 47) Daubert, B. F. en Baldwin, A. R., ibid. 66, 1507 (1944).
- 48) Zie Daubert, B. F. en Longenecker, H. E., Oil & Soap 21, 42 (1944).
- 49) Jackson, F. L., Daubert, B. F., King, C. G. en Longenecker, H. E., J. Am. Chem. Soc. 66, 289 (1944).
- 50) Verkade, P. E., van der Lee, J. en Meerburg, Mej. W., Rec. trav. chim. 56, 365 (1937).
- 51) Zie Wohl, H., Inaug. Diss. Tech. Hochschule München, 1927.
- 52) Verkade, P. E., Rec. trav. chim. 62, 393 (1943).
- 53) Zemplén, G. en Pacsu, E., Ber. 62, 1613 (1929); Zemplén, G., Gerecs, A. en Hadácsy, I., ibid. 69, 1827 (1936).
- 54) Verkade, P. E. en van der Lee, J., Rec. trav. chim. 57, 417 (1938).

Uit Wetenschap en Techniek

Congressen

548.52

Kristalgroei

(General Discussion van de Faraday Society)

Van 12—14 April is te Bristol een „General Discussion” gehouden over kristalgroei, georganiseerd door de Faraday Society, waarvoor zeer grote belangstelling bestond: er waren ongeveer 200 à 300 deelnemers, waaronder een 12-tal Nederlanders.

De discussies waren verdeeld in 4 groepen:

- I. Theorie.
- II. Kiemvorming en normale groei.
- III. „Geleide” en abnormale groei.
- IV. Mineraalsynthese en technische aspecten.

Twee dingen vallen op, nl. dat de theorie een zekere crisis doormaakt en de belangrijke plaats die de fabricage van kristallen inneemt.

Zo omstreeks 1930 is door onderzoekers als Kossel, Stranski, Volmer, Becker en Döring een atomaire theorie van de kristalgroei ontwikkeld, waarbij het kristal opgebouwd wordt door de atomen (resp. ionen of moleculen) telkens naast elkaar te vleien als ware het een blokken-doos. De moeilijkste stap is steeds de beginstap: het begin van een nieuw kristal, het begin van een nieuwe laag op een laag die reeds af is, zelfs het begin van een nieuwe rij is moeilijker dan elke volgende afzetting in de rij. Een gevolg daarvan is dat een kristal een min of meer ideaal uiterlijk houdt, omdat elke laag eerst geheel afgebouwd wordt voor er een nieuwe laag op begonnen wordt, zodat het optreden van kristalvlakken goed verklaarbaar is.

De bruikbaarheid van de theorie voor praktische kristalgroei-problemen is echter teleurstellend gebleven. Weliswaar kunnen alle mogelijke dingen ermee verklaard worden, zoals bijv. de verhoging van de groei van bepaalde vlakken door onzuiverheden, door dit in verband te brengen met een blokkering van de beginstap, maar deze verklaringen zijn gewilde verklaringen, geen dwingende, het zou nl. ook wel anders kunnen zijn.

De grote lijn ontbreekt nog, en die heeft men ook niet op dit congres kunnen vinden. De tijd is eigenlijk nog niet helemaal rijp voor een alles omvattende theorie, omdat

er nog te weinig waarnemingsmateriaal beschikbaar is.

Op dit symposium zijn echter belangrijke gegevens beschikbaar gekomen. In dit verband mogen we noemen een continue kristallisatie-methode, ontwikkeld door Bransom, Dunning en Millard (Bristol). In een kristallisatievat wordt een bepaalde hoeveelheid verse oplossing continu toegevoerd en een bepaalde hoeveelheid oplossing met kristal massa continu afgevoerd. Wanneer een stationnaire toestand ingetreden is wordt met een nephelometrische sedimentometer de deeltjesgrootte-verdeling bepaald. Uit deze verdeling kunnen de kiemvormingssnelheid en de groeisnelheid van de kristallen afzonderlijk berekend worden.

Een ander belangrijk onderzoek, hoewel de resultaten zeer moeilijk te verteren zijn voor de theorie, is dat van Bunn en medewerkers (Imperial Chemical Industries). Bunn heeft zeer nauwkeurig kristallisaties (van ionen-kristallen) onder het microscoop bekeken, meestal tussen twee objectglasjes. (Bijv. v. NaCl, CdJ₂ KH₂PO₄). Hij heeft daarbij waargenomen, dat er midden op een kristalvlak telkens lagen afgezet worden ter dikte van verscheidene molecuullagen die naar buiten toe uitgroeien.

Op NaCl bijv. ontstaan lagen ter dikte van 300—700 elementaircellen (3000 Å), welke met een snelheid van 2,5.10⁻⁴ cm/sec over het oppervlak uitgroeien. De groei van zo'n laag is prachtig waar te nemen onder een polarisatie-microscoop (is bijv. heel goed uitvoerbaar op een practicum microchemie of kristalmicroscopie). Bunn heeft hierover enkele korte films getoond (die misschien beschikbaar zijn?).

Volgens Bunn is elk kristalvlak als gevolg van de groei meer of minder sterk terrasvormig opgebouwd zodat het kristalvlak (de „omhullende”) niet meer een vlak is met eenvoudige indices maar een z.g. high-index surface. Zo'n vlak heeft iets van een zeer platte Egyptische pyramide en laat een vrij snelle groei toe, omdat de afzetting van nieuwe ionen tegen de „treden” gemakkelijk gaat. Groeit zo'n terrasvormig vlak uit tot één vlak dan is het ook met de groei afgelopen.

De kern ligt hier: waarom groeit de „top” van het vlak steeds opnieuw aan, zodat het vlak terrasvormig blijft? De theorie heeft dit nog niet kunnen verwerken. Het in stand houden van het topje van de pyramide is a.h.w. de kiemvorming of de activering van de groei van het

vlak, terwijl de daarbij aansluitende groei van het terrasvormige vlak „vanzelf” volgt.

Het is mogelijk om de groeisnelheid te schrijven als $S = A \cdot e^{-E/kT}$, waar E een activeringsenergie is. De „frequentiefactor” A kan berekend worden, doch de berekening van A klopt meestal niet met de experimentele. Voor enantiomorfe omzetting van zwavel vindt *Hartshorne* een factor 10^7 groter dan op grond van de theorie verwacht wordt. Dit is trouwens het geval bij de meeste rekristallisatie-processen en heeft *Burgers* bijv. aanleiding gegeven tot de hypothese, dat telkens een mozaïek blokje tegelijk rekristalliseert.

Dunning en medewerkers (Bristol) vinden echter experimenteel voor de kristallisatie van cycloniet een factor die 10^{25} maal te klein is! Dit zou volgens *Dunning* zelfs een fundamentele wijziging in het inzicht in het wezen van de fluctuaties met zich mee kunnen brengen.

Het was reeds bekend dat de kristallisatie van Jodium veel sneller ging dan volgens de theorie mocht. *Frank* en medewerkers (Bristol) trachten dit te verklaren door de rol die de dislocaties (schroefvormige dislocaties volgens *Burgers*) kunnen spelen bij de kristalgroei.

Bij deze dislocaties liggen de vlakken schroefvormig over elkaar heen, waardoor steeds een rand overblijft die gemakkelijk aan kan groeien. Dit kan een snellere groei geven, omdat er eerst geen „kiem” gevormd hoeft te worden.

Wat er ook geconcludeerd moge zijn uit deze verschillende numerieke afwijkingen, slechts één conclusie is misschien gerechtvaardigd, nl. dat het nog te vroeg is om uit deze numerieke afwijkingen enige redelijke conclusie te trekken.

De fabricage van kristallen nam ook een belangrijke plaats in op het symposium. Het zijn vooral de optische en electro-technische industrie die belangstelling hebben voor grote éénkristallen (prisma's en lenzen voor infrarood en ultraviolet; piezoelectrische kristallen.) De natuurlijke bronnen zijn beperkt, en wat misschien erger is, de natuur biedt niet alles wat men maar wenst.

In de eerste plaats de fabricage van synthetisch kwarts. Tijdens de 2e wereldoorlog is men zowel in Duitsland als in Amerika begonnen met het kunstmatig kweken van kwarts-éénkristallen. Van productie kan men nog niet spreken, alles geschiedt op laboratoriumschaal.

Van 3 zijden zijn mededelingen gedaan over de groei van kwarts-éénkristallen: *Swinerton*, *Owen* en *Corwin* (Antioch College, Yellow Springs), *Thomas* en *Wooster* (General Electric) en *van Praagh* die in Engeland het werk voortzet, dat *Nacken* tijdens de oorlog in Duitsland begon.

Men tracht de kristallen te maken onder soortgelijke omstandigheden als men zich voorstelt dat vroeger de natuurlijke kwarskristallen groeiden. In een autoclaaf wordt kwartsglas opgelost in supercritisch water (temp. 400°C , druk groter dan 200 atm). De hele autoclaaf is op één temperatuur (isotherme methode). Men maakt nu gebruik van het feit, dat de α -kwartsfase veel minder dan kwartsglas (een factor 10) oplost in deze stoom (in dit verband zij de aandacht gevestigd op het werk van

van *Nieuwenburg* te Delft), zodat de oplossing oververzadigd is t.o.v. een entkristal, dat we boven in de autoclaaf hangen; dit zal dus groeien. Voor het entkristal wordt een plaatje gebruikt, dat uit een natuurlijk kristal is gezaagd evenwijdig aan een rhomboëder vlak. De dikte-groei van het kristal is meestal 1 mm per dag.

Het maken van grote één-kristallen behoort tegenwoordig tot de gangbare technieken en levert geen onoverkomelijke moeilijkheden meer op. Er is een tijd geweest, dat men van mening was, dat elke kristal soort een bepaalde limiet in de grootte heeft boven welke hij niet uit kan groeien. Dit wordt echter niet bevestigd door hetgeen op het symposium vertoond is: zeer grote kristallen zijn gemakkelijk te maken; tot 30 cm diameter maakt men ze en de limiet naar boven wordt eigenlijk alleen bepaald door de apparatuur.

Menzies (Hilger, Londen) liet KBr-kristallen zien van 25 cm diameter, *Stockbarger* (Massachusetts Inst. Techn.) had een CaF_2 -kristal bij zich van ± 15 cm diameter. Deze kristallen moeten aan zeer hoge eisen voldoen, omdat ze voor optische doeleinden gebruikt worden.

De beste bereidingswijze voor dit soort kristallen is die uit de smelt, waarvoor verschillende methodes mogelijk zijn, maar vooral de methode van het laten zakken van een smelt uit de oven (toegepast door *Stockbarger*) en de methode van *Kyropoulos* (toegepast door *Menzies*) op de voorgrond traden. Bij deze laatste methode wordt een buis, die van binnen met lucht of water gekoeld wordt in de smelt gestoken, waarbij het kristal onder aan de buis groeit.

Technisch heeft men het maken van grote kristallen wel onder de knie, maar wetenschappelijk nog lang niet. „Crystal growing is more an art than a science” noemde *Holden* (Bell Teleph.) het.

Verschillende auteurs (o.a. *Egli*, Naval Research Lab., Washington) hebben er bijv. de aandacht op gevestigd, dat bij toevoeging van bepaalde verontreinigingen het groeiproces veel beter gaat. NaCl groeit bijv. beter als spoorstof Pb^{++} aanwezig zijn. Het is nog niet duidelijk wat de rol van de verontreinigingen is, ook niet welke men moet toevoegen.

Tenslotte is er nog het probleem of diffusie in de smelt of oplossing belangrijk is voor een goede groei van de kristallen (bijv. voor toevoer van opgeloste stof of afstoten van onzuiverheden).

Nauw verband houdt hiermee, dat het niet nodig is de kristallen bij de groei rustig aan zichzelf over te laten. Verschillende wijzigingen werden aangebracht om de kristallen juist in de vloeistof heen en weer te bewegen.

Holden (Bell Teleph.) beschreef bijv. een procédé waarbij de kristallen op een wiel gemonteerd worden, dat beurtelings links en rechts in de oplossing ronddraait. Dit ondersteunt de diffusie en maakt een regelmatige toevoer van opgeloste stof naar het kristal mogelijk.

Y. Haven.

H. P. J. Wijn.

Eindhoven, Mei 1949.

Lab. W.O. N.V. Philips' Gloeilampen fabrieken.

Boekbesprekingen

541.1

Farrington Daniels, *Outlines of Physical Chemistry*. John Wiley and Sons, New York en Chapman & Hall, Ltd., London, 1948, 713 blz., 164 fig., 16.5×23.5 cm, prijs \$ 5.—.

Dit boek is een nieuwe editie van het welbekende werk: *Outlines of Theoretical Chemistry* door Getman, later in samenwerking met Daniels. Sedert 1913 waren hiervan zeven uitgaven verschenen en het werd in 400 „colleges”

van de V.S. gebruikt, zodat het op een gevestigde reputatie bogen mocht. Thans is er na al deze revisies van het oorspronkelijke boek niets meer overgebleven en de jongste editie moet dus als een nieuw boek beschouwd worden, dat uitsluitend onder de naam van de bewerkster Daniels verschijnt.

Karakteristiek voor het boek is, dat de auteur in de eerste plaats beoogt de student in staat te stellen, in de praktijk met de verschillende begrippen en formules te werken. De theoretische fundering komt wel eens te kort;

de entropie wordt bijv. gedefinieerd en dan volgen zonder meer berekeningen van en met de entropie. Om zijn doel te bereiken, neemt de schrijver een buitengewoon groot aantal vraagstukken op, die hij voor een gedeelte in de tekst zelf uitwerkt. Dit is wel de aantrekkelijkheid van het boek, maar het is jammer, dat de beperktheid van de staven in de Nederlandse laboratoria niet veroorlooft er bij het onderwijs dat gebruik van te maken, dat mogelijk zou zijn en dat ongetwijfeld de opleiding der studenten ten goede zou komen.

Toe te juichen is ook, dat de voorbeelden en grafische voorstellingen geen schema's zijn, maar aan de laboratoriumpraktijk ontleend; de krommen worden getekend met de experimenteel bepaalde punten erin. Alleen is de keuze niet altijd gelukkig, zoals het stelsel cobalt-chromium voor een continue reeks mengkristallen met minimum, dat zeker tot misverstand zal leiden.

Op meer punten betwijfel ik trouwens, of de uiteenzettingen de lezers een goed inzicht zullen geven; ik denk hier aan de ultramikroskoop en de electrokinetische potentiaal, aan de wel heel vreemde verklaring van de osmose en een verrassende formulering van de tweede hoofdwet. Vermoedelijk hebben didaktische overwegingen hier de doorslag gegeven, maar men kan daarmee ook te ver gaan.

Nadat de gewone onderdelen der fysische chemie behandeld zijn, volgt als slot een hoofdstuk over radioactiviteit en kernstructuur; kernsplijting en „tracers”. Dit alles wordt nogal populair behandeld en past zodoende niet in het kader van het boek. Klaarblijkelijk is dit deel eraan toegevoegd teneinde toch ook vooral de nieuwste vorderingen der wetenschap te kunnen opnemen. Tenslotte wil ik nog opmerken, dat de schrijver haast uitsluitend Amerikaanse onderzoeken aanhaalt.

E. H. Buchner.

677.01.0017

Dr. Louis Diserens, Ing.-Chem. E. P. Z., General-direktor der Manufacture d'Impression Scheurer, Lauth & Co., Thann im Elzas, Neueste Fortschritte und Verfahren in der chemischen Technologie der Textilfasern. I. Teil: Die neuesten Fortschritte in der Anwendung der Farbstoffe. Hilfsmittel in der Textilindustrie, Zweiter Band, 2. Auflage. Verlag Birkhäuser, Basel, 1949, 16 × 23 cm, XII + 560 pp. Prijs geb. S.Fr. 78.—

Dit tweede gedeelte van het in drie gedeelten verschijnende eerste deel van het omvangrijke naslagwerk „Neueste Fortschritte und Verfahren in der chemischen Technologie der Textilfasern” bevat de volgende hoofdstukken: VI. Fortschritte in der Anwendung der substantiven Azofarbstoffe; VII. Die Tanninfarbstoffe; VIII. Anilinschwarz; IX. Das Färben und Drucken der Azetat-kunstseide; X. Färben und Bedrucken synthetischer Fasern und von Glasfasern; XI. Fortschritte in der Anwendung der sauren Farbstoffe.

Aan de hand van zeer talrijke gegevens, ontleend aan de octrooi- en tijdschriftenlitteratuur tot 1 Januari 1948 geeft de schrijver een uiteenzetting van de vorderingen, die gemaakt zijn bij de toepassing van bovengenoemde kleurstofgroepen in ververijen en drukkerijen. Bijzondere aandacht is besteed aan de talrijke hulpmiddelen, die bij het verven, drukken en de nabehandeling van de geverfde producten toegepast worden en die onder meestal niets zeggende handelsnamen bekend staan. Aan het slot van elk hoofdstuk zijn deze hulpmiddelen, voor zover ze in het desbetreffende hoofdstuk ter sprake zijn gekomen, in tabellen samengevat, waarin tevens gegevens over producenten, literatuur, toepassingsgebieden en chemische samenstelling zijn opgenomen. Een uitgebreid octrooiregister en een alfabetische lijst van de in de tekst en tabellen genoemde producten maken het mogelijk zich snel te

oriënteren. Een ieder, die op de hoogte wil blijven van de vorderingen, die gemaakt worden op het gebied van verven en bedrukken van textielproducten, kan dit boek van harte worden aanbevolen, vooral omdat de schrijver ieder jaar een „Ergänzungsband” wil laten verschijnen. Dit boek is door de uitgever uitstekend verzorgd. De prijs ervan is, gezien de schat van literatuurgegevens, die het bevat, zeker niet te hoog te noemen.

L. W. Kooy.

615.1

M. J. Schröder en Dr. H. G. de Zaayer, Handleiding bij het onderwijs in receptuur, deel 3, Natuurkunde, 9e druk, herzien door Dr. F. H. L. van Os, naar de derde druk van prof. P. van der Wielen. J. B. Wolters' Uitgeversmaatschappij N.V., Groningen—Batavia, 1948. IV + 351 pag., 248 fig. 13 × 20 cm, geb. f 8.50.

Hoewel de feitelijke inhoud van het boekje aan de te stellen eisen voldoet, terwijl het gebodene, voor zover nodig, afgestemd is op de categorie gebruikers voor wie het werkje bestemd is, kan recensent het toch niet zonder meer aanbevelen. Het boek draagt nog steeds de kenmerken van zijn eerste verschijningsjaar met zich, nl. 1908. Verscheidene passages zijn herzien en gemoderniseerd, andere daarentegen niet. Zo vindt men bijv. „opwaartse drukking”, waar „opwaartse kracht” bedoeld is, terwijl ook deze laatste term voorkomt. De afkorting srt. gew. naast s.g.; aggregaatstoestand naast aggregatietoestand; voor gram de afkortingen gr en g. Enkele onjuistheden komen voor; zo is de definitie voor amplitudo op pag. 52 foutief; de beste waarde voor het mechanisch warmte-aequivalent is momenteel 426.78, afgerond 427 en niet 426 kgm/kcal. De figuren zijn sterk verouderd, vaak nog voorzien van firmanamen als reclame! Het in het voorwoord aangevoerde motief, dat uit oudere tekeningen vaak beter de werking blijkt, kan moeilijk aanvaard worden. Uit opgenomen moderne foto's en tekeningen blijkt herhaaldelijk het tegendeel. Daarbij komt nog, dat vele cliché's totaal versleten zijn, en daarom een slordige indruk maken. Bepaalde figuren, zoals bijv. 115, 153 en 175 zijn beslist lachwekkend wegens hun ouderdom! Ook de stijl is hier en daar geheel verouderd. In het ter recensie ontvangen exemplaar was de volgorde der pagina's op de vellen 17 en 18 onjuist, door het verkeerd vouwen der vellen. Tenslotte moge worden opgemerkt dat zelfs voor deze tijd de prijs van f 8.50 rijkelijk hoog is.

J. Groen.

665.5(038)

Woordenboek Ned.-Eng./Eng.-Ned. — Aardolie, door J. H. Molijn. Uitg. The Oceanic Exchange Co., Hilversum, Box 40, 14 1/2 × 10 cm, 352 pp., prijs f 2.50.

Aan de reeks Ned-Eng. woordenboekjes, verschenen in de OCECO-series is nu het deeltje aardolie toegevoegd.

Reeds eerder verschenen „Vliegtuig, Auto, Motorrij-wiel”, „Radio en Televisie” en „Scheepvaart en Visserij”.

Deze zakwoordenboekjes zijn door het beperkte gebied dat zij bestrijken vollediger dan de bekende grotere technische woordenboeken. Het hier besproken deeltje aardolie is klaarblijkelijk ook in de praktijk ontstaan (de heer Molijn is al vele jaren verbonden aan het Laboratorium Amsterdam van de Kon. Shell). Op zichzelf is dit een waarborg voor de juistheid der vertalingen.

De auteur heeft op prijszwaardige wijze getracht, voor alle woorden goed Nederlandse vertalingen te vinden. Bij het doorlezen ontdekt men echter toch hier en daar nog enkele ongerechtigheden, die thans in verschillende normbladen zijn verbeterd. Ik denk bijv. aan „afgekeurde” woorden als „zuurbestendig”, „oxydatiegevoelig” enz.

Zoals van zelf spreekt worden op het gebied van de aardolie ook talrijke termen van verwante gebieden gebruikt; de auteur heeft zijn taak zo ruim mogelijk gesteld en zelfs termen van commerciële en organisatorische aard opgenomen. Ook de verwante gebieden kunnen dus nut van dit boekje hebben. Een enkele maal is niet de beste vertaling gekozen; ik noteerde bijv. „harskalk” i.p.v. „kalkhars” voor „calcium rosinate”.

Deze kleinigheden kunnen o.i. echter niet te kort doen aan het uitstekende werk, dat de heer Molijn heeft verricht en waarmee hij allen die met technische vertalingen hebben te maken een grote dienst heeft bewezen.

W. J. Nijveld.

616-071

Dr. E. Gorter en Dr. W. C. de Graaff, *Klinische Diagnostiek*, zesde druk, Deel II, bewerkt door Prof. Dr. E. Gorter, Dr. J. van der Hoeden, J. van Ormondt, Dr. H. H. de Wolff, H. E. Stenfert Kroese's Uitgevers-Mij, Leiden, 1949, 15 x 24 cm, 448 pp., 81 fig., prijs geb. f 19.50.

In het tweede deel wordt het onderzoek van maag- en duodenaalinhoud, faeces, abcesinhoud, lumbaalvocht, sputum, huid, haren en moedermelk beschreven. Aan de orgaanfunctieproeven zijn een 140 tal pagina's gewijd. Tot slot wordt de algemene chemische en bacteriologische methodiek — de eerste zeer summier — beschreven. In tegenstelling tot het eerste deel zijn thans meer nieuwe methodes opgenomen. Ook heeft de tekst verschillende wijzigingen en aanvullingen ondergaan. De gedegene veelzijdigheid van het boek geeft dit werk een plaats onder de meest gevraagde boeken. De kring van geïnteresseerden breidt zich door de goede en deskundige belichting van de vele facetten van de materie steeds uit. Of de wijze van behandeling van de stof — chemie gecombineerd met bacteriologie — in de toekomst gehandhaafd kan blijven, meent recensent te moeten betwijfelen.

De uitgave is goed verzorgd. Drukfouten zijn ook in dit deel binnengeslopen.

F. Kaiser.

539.1 : 541.2

B. C. Saunders en R. E. D. Clark, *Order and chaos in the world of atoms*. The English Universities Press, Ltd., London 1948, 20 x 13 cm, IX + 299 pagina's, 25 figuren, 10/6.

Er zijn tegenwoordig tamelijk veel populaire boeken, die de chemie behandelen. In het algemeen kan men zeggen, dat dergelijke werkjes zich meestal bezig houden met de „weldaden”, die de chemie de mensheid heeft gebracht in de vorm van vitamines en hormonen, penicilline, sulfamiden e.d., onderwerpen, die dikwijls tot de verbeelding van de leek spreken.

Dit boekje tracht op populaire wijze uit te leggen, hoe de wisselwerking tussen moleculen en atomen is, m.a.w. het is een voor leken bedoelde uiteenzetting van de chemische binding, van molecuul- en kristalbouw en van het mechanisme van chemische reacties. De schrijvers maken daarbij in ruime mate gebruik van modellen, die soms zeer origineel, maar soms ook aanvechtbaar zijn. Het gevaar is niet denkbeeldig, dat de leek, voor wie dit boekje ten slotte is bedoeld, daardoor af en toe een verkeerd beeld van de huidige stand van zaken in de fysische chemie krijgt.

Het is jammer, dat de hoofdstukken, hoe voortreffelijk op zich zelf, onderling zo weinig samenhangen. Na een zestal algemene hoofdstukken volgen er zes resp. over „The crystal”, „Tailoring big molecules” (behandelt kunstzijde, vetzuurfilm op water, reflectieverminderende lagen op glas, richteffecten van moleculen door magnetische en elektrische velden), „Rubber” „Untailored Molecules” (behandelt kunststoffen), „Chemistry and the Photograph”, „Foods of the Future”.

De titels van deze hoofdstukken demonstreren, welk een bonte mengeling van onderwerpen in dit boek behandeld worden. Op zichzelf zou ieder hoofdstukje een voortreffelijk artikel zijn in een populair tijdschrift. Tezamen vormen zij een aardig boek, dat echter zeer onvolledig is.

J. M. Stevels.

616(083.1) (492)

Formularium Medicamentorum Nederlandicum (F.M.N.) 6e druk, 46 blz., Scheltema & Holkema's Boekhandel en Uitgevers-Maatschappij N.V. Amsterdam, 1948, formaat 16 x 10½ cm, 46 pp., prijs ingenaaid f 1.80.

In deze bekende verzameling recepten zijn enkele niet meer gebruikte voorschriften weggelaten en nieuwe opgenomen, o.a. Emulsum Dixanthogeni. Andere werden gewijzigd, zoals oogwaters, die door toevoeging van methyl-p-oxybenzoaat als conserveermiddel op rationele wijze tegen spoedig bederf beschermd worden.

Van nagenoeg alle in te nemen mixturen is het volume aangegeven en de hoeveelheid werkzame bestanddelen per eetlepel. Het boekje is voor de practische arts weer alleszins aan te bevelen. Daarnaast moge worden gehandhaafd het goede gebruik de voorschriften ook op te nemen in de *Codex Medicamentorum Nederlandicus*, waardoor aan het raadplegen van talrijke afzonderlijke voorschriftenboekjes op geslaagde wijze een eind werd gemaakt.

P. H. Brans.

669.017

Metallurgy and Metallurgical Engineering Series, R. F. Mehl, Consulting editor. R. S. Williams (Prof. emeritus of Physical Metallurgy. Mass. Inst. of Techn.) and V. O. Homerberg (Prof. of Physical Metallurgy. Mass. Inst. of Techn.) „Principles of Metallography”. Fifth edition, 1948, McGraw-Hill Book Company Inc., New York—Toronto—London. 319 pag., 321 figuren, 13 tabellen, 16 x 24 cm, prijs \$ 4.00.

De indeling, volgens welke de stof in dit boek behandeld wordt, is in het kort als volgt:

- de fysisch-chemische toestandsdiagrammen;
- de mechanische vervorming en de rekristallisatie;
- de niet-ijzer metalen en hun legeringen;
- ijzer en staal.
- metallografische laboratoriummethodes;
- tabellen.

Een opzet dus, die men wel met „oud en vertrouwd” mag karakteriseren, doch waarbij zich toch de vraag voordoet of dit „oud” in wezen niet enigszins verouderd is.

In het voorwoord bij de vijfde druk staat dat het boek bedoeld is „to give to the general reader the fundamentals of physical metallurgy”, terwijl de eerste druk onder andere ingeleid wordt door de volgende zin:

„Greater emphasis has been laid on the applications of metallography than on the physico-chemical principles involved”.

Wij menen dat deze laatstgenoemde instelling ook in de vijfde druk nog zodanig doorgewerkt heeft dat het boek en in zijn opzet en in zijn groepering en vormgeving der gedachten geen representatief beeld geeft van de hedendaagse ideeën over de grondbeginselen der metallografie.

Wat ontbreekt wordt misschien het beste duidelijk als wij een vergelijking maken met een boek als bij voorbeeld „Lehrbuch der Metallkunde” van Gustav Tammann, dat over het algemeen niet moeilijker te lezen is dan het hier besproken boek, doch dat een goed overzicht geeft van hetgeen er in de metallografie „te koop” was op het mo-

ment dat het geschreven werd en een boek als dit — bij-
gewerkt volgens de hedendaagse inzichten — en naar de
omvang eventueel aangepast aan een speciale lezerskring,
beantwoordt ons inziens op betere wijze aan de wensen
van hen die in deze materie geïnteresseerd zijn dan dit
boek van Williams en Homerberg.

Met het uiten van deze wens wil overigens niet gezegd
zijn dat het onderhavige werk zonder verdienste zou zijn.

Korte economische berichten

Officiële publicatie teerproducten.

In verband met de samenvoeging per 1 Juli a.s. van het Rijks-
bureau voor Teerproducten met het Rijksbureau voor Chemische
en Pharmaceutische Producten deelt laatstgenoemd Rijksbureau
mede: Tot 1 Augustus a.s. blijft de behandeling van de zaken
teerproducten betreffende onveranderd geschieden aan het adres
Huysenspark 38—39, 's-Gravenhage. Aanvragen voor in- of
uitvoer, correspondentie enz. inzake teerproducten dienen daar-
om tot die datum aan genoemd adres te blijven gericht.

Allerlei nieuws

op chemisch en aanverwant gebied

Technisch Documenten Centrum.

De Afdeling „Duitsland” (Hoofd de heer G. Ch. Eykman) zal
per 1 Juli worden gevestigd in het hoofdkantoor Damrak 19,
Amsterdam-C., telefoon 37185—37203.

Het oorspronkelijke kantoor op de Keizersgracht 569—571,
Amsterdam, tel. 30900, wordt met ingang van die datum gesloten.

Personalia

Dr. W. van Tongeren, wiens benoeming tot gewoon hoog-
leraar in de analytische scheikunde aan de Gemeente-Universiteit
van Amsterdam in het vorige nummer van dit blad werd vermeld,
werd op 23 Mei 1911 te 's-Gravenhage geboren. Van 1929—1938
studeerde hij aan de Rijksuniversiteit te Utrecht mineralogie,
geologie en bodemkunde (Prof. Schmutzer, Rutten en Mohr),
later ook analytische en fysische chemie (Prof. Schoorl, Cohen
en Kruyt). Korte tijd volgde hij ook de colleges van Prof.
Dr. V. M. Goldschmidt in Göttingen. Gedurende de laatste drie
studiejaren, 1935—1938, was hij assistent bij de mineralogie. In
1938 volgde de promotie op proefschrift „On the occurrence of
rarer elements in the Netherlands East Indies”. Van 1938—1941
bekleedde hij de positie van adjunct-ingenieur bij de N.V. Ge-
meenschappelijke Mijnbouwmaatschappij Billiton, welke positie
hij in 1941 verwisselde voor die van ingenieur 2e kl. bij de
Dienst van de Mijnbouw in Ned. Indië. Dit dienstverband, onder-
broken door de oorlog en krijgsgevangenschap, duurde tot einde
1946, waarna hij, gerepatriëerd, in dienst trad bij de Kon. Ned.
Hoogovens en Staalfabrieken N.V. te IJmuiden als chef van de
chemische afdeling der laboratoria en als zodanig mede belast
met het onderzoek van de vuurvaste materialen.

Verscheidene publicaties, veelal op analytisch gebied, zijn van
zijn hand verschenen.

Dr. E. J. W. Verwey, wiens benoeming tot gewoon lid van
de Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen in
het nummer van 2 Juli j.l. werd vermeld, werd op 30 Juli 1905 in
Amsterdam geboren. Van 1923—1927 studeerde hij scheikunde
aan de Gemeentelijke Universiteit aldaar. Na van 1927—1931
assistent te zijn geweest van Prof. Dr. E. H. Buchner aan
dezelfde Universiteit werkte hij van 1931—1934 als assistent van
wijken Prof. Dr. F. M. Jaeger aan de Rijksuniversiteit te Gronin-
gen. Deze assistentstijd werd in 1933 onderbroken door een ver-
blijf in Minneapolis, U.S.A. op het laboratorium van Prof. Dr.
I. M. Kolthoff. In 1934 volgde zijn promotie aan de Rijksuniversi-
teit te Utrecht (promotor Prof. Dr. H. R. Kruyt) op proefschrift
„Double layer and stability of lyophobic colloids”. In hetzelfde
jaar trad hij in dienst van de N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken
te Eindhoven als wetenschappelijk medewerker van het Natuur-
kundig Laboratorium dezer firma. Op 1 Juni 1946 volgde zijn
benoeming tot Directeur van het laboratorium voor Wetenschap-
pelijk Onderzoek (voorheen Natuurkundig Laboratorium) der
N.V. Philips.

In het algemeen zijn er weinig fouten van principiële
betekenis aan te wijzen en de behandeling van de toe-
standsdiagrammen is op verschillende punten zeer duidelijk
en in scherp geformuleerde termen gesteld.

Men mag dan ook zeker niet zeggen dat het boek niet
bruikbaar zou zijn; desalniettemin laat het als geheel bij
ons toch een enigszins onbevredigende indruk achter.

J. J. de Jong.

Van de hand van Dr. Verwey verscheen een zestigtal publi-
caties, in hoofdzaak op het gebied der Kolloïdchemie, in verschil-
lende wetenschappelijke tijdschriften, terwijl in 1948 als boek
verscheen „Theory of the stability of lyophobic colloids” door
E. J. W. Verwey en J. Th. G. Overbeek.

Prof. Dr. L. Seekles, hoogleraar in de Medische Veterinaire
Chemie te Utrecht, die in April van dit jaar, op uitnodiging van
het Patronaat „Santiago Ramón y Cajal” een reeks voordrachten
hield in het Spaanse Instituut voor Physiologie en Biochemie, is
dezer dagen benoemd tot corresponderend lid van de „Sociedad
Veterinaria de Zootecnia” te Madrid.

Te Gent, waar hij in Mei voordrachten hield in het kader van
de Nederlands-Belgische culturele uitwisseling, ontving hij de ere-
medaille van de Universiteit.

Mejuffrouw Ir. C. L. Harberts te Wassenaar is sinds 1 Juli j.l.
werkzaam als scheikundige aan het Centraal Instituut voor Land-
bouwkundig Onderzoek te Wageningen.

Ir. J. L. Poldervaart te Wassenaar is van 1 Juli j.l. af werk-
zaam als scheikundige bij Stork-Chemie te Hengelo.

Aan de Universiteit te Groningen is bevorderd tot doctor in
de wis- en natuurkunde, op proefschrift „Gesubstitueerde forma-
midinen en trichlooracetamidinen” de heer W. L. Wanmaker,
geboren te Vlagtwedde.

Aan de Universiteit te Utrecht is bevorderd tot doctor in de
wis- en natuurkunde, op proefschrift „Recherches dans le domaine
des substances de croissance”, de heer O. A. de Bruin, geboren
te Utrecht.

Aan de Universiteit te Utrecht is bevorderd tot doctor in de
wis- en natuurkunde, op proefschrift „Aneurinemetabolisme en
aneurine deficiëntie. Een onderzoek naar het voorkomen en de
vorming van aneurinepyrophosfaat in bloedlichaampjes” de
heer G. Smits, geboren te Lochem.

Aan de Rijksuniversiteit te Utrecht is bevorderd tot doctor in
de wis- en natuurkunde, op proefschrift „Deuterium en radio-
actieve koolstof als „tracers” bij onderzoekingen over het gluta-
minezuur van tumorproteïnen” de heer J. Halberstadt, geboren
te Amersfoort.

Aan de Universiteit van Amsterdam is bevorderd tot doctor
in de wis- en natuurkunde, op proefschrift „Onderzoekingen over
de synthese en de structuur van leucaenine” de heer F. R.
Scheepman.

Aan de Universiteit van Amsterdam zijn geslaagd voor het
doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak scheikunde, de
heren M. Gruber, H. G. Haring, J. H. Uhlenbroek en H. H. K.
Rossmark.

Aan de Universiteit te Utrecht is bevorderd tot apotheker,
de heer J. H. Stehouwer.

Aan de Technische Hogeschool te Delft zijn geslaagd voor het
examen voor scheikundig ingenieur: Mej. H. B. Dessens en de
heren A. P. Bisschop, W. Cool, P. C. van de Griend, G. Kardaun,
J. L. Oudesluijs, A. J. van Riemsdijk, W. J. Siemons, P. J. M.
Speckens, A. van Wieringen en A. G. J. Wolfs. Voor het can-
didatsexamen scheikundig ingenieur slaagden de heren: C. C. T.
van den Berg, H. J. B. Biektart, W. Bol, M. G. L. Bouts, J. J.
Brammeijer, L. van den Burg, C. H. Buschmann, L. F. Defize,
I. P. Fortuin, J. P. Gillet, H. V. M. van Gils, A. H. Hoekstra,

M. Hus, J. J. Isphording, W. van Klaveren, L. M. Kretzers, A. L. Mahler, D. Meyer Timmerman Thyssen, J. A. Meijls, A. Mudde, J. A. M. Nieuwenhuis, J. Pijpker, J. P. van Roon, H. C. Schonebaum, A. Schoorl, J. W. M. Steeman, M. J. Waale, J. J. G. Wahlen, H. Went, G. J. A. Wessels, J. G. Westra.

Verenigingsnieuws

Mededelingen van het Secretariaat

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

Nieuwe leden.

Het in het Chemisch Weekblad van 7 Mei 1949 onder 202 genoemde candidaat-lid is thans aangenomen als gewoon lid van de Nederlandse Chemische Vereniging.

Candidaat-leden.

- 233: Janssen (Ir. H. J. H.), 's-Gravenhage, van Hoytemastraat 96 a, scheik. b.d. N.V. Kunstzijdespinnerij Nijma; voorgesteld door Jhr. Dr. Ir. E. de Roy van Zuydewijn en de heer E. F. Zaalberg van Zelst, beiden te Nijmegen.
- 234: Schilt (R.), ap., Hilversum, P. de Hooghlaan 22, cons. pharm. laboratorium der Rijksuniversiteit te Utrecht; voorgesteld door Prof. Dr. O. F. Uffelle en Prof. Dr. J. A. C. van Pinxteren, beiden te Utrecht.

102^e ALGEMENE VERGADERING

der

NEDERLANDSE CHEMISCHE VERENIGING

op 13, 14 en 15 Juli a.s.

te NIJMEGEN

Het volledige programma dezer zomervergadering met de Agenda's der Algemene Huishoudelijke Vergadering en de Sectievergaderingen is opgenomen in Chemisch Weekblad pg. 412, 430 en 446.

Wij vestigen er de aandacht op, dat van de Secties der Nederlandse Chemische Vereniging op Woensdag 13 Juli a.s. alleen die voor Chemische technologie en Bedrijfschemie, die voor Fysische en Kolloïdchemie en die voor Analytische Chemie zullen vergaderen. Voor de agenda's dezer Sectievergaderingen zij verwezen naar het Chemisch Weekblad van 25 Juni j.l., blz. 431 en van 2 Juli, blz. 445.

Contributie 1949.

De penningmeester doet een beroep op de leden om hun contributie voor het lopende jaar op postrekening 7680 van de Ned. Chem. Vereniging te 's-Gravenhage te doen overschrijven.

Zij bedraagt:

- f 20.— voor gewone leden in Nederland en de overzeese gebiedsdelen; Recueil f 10.—.
- f 22.— voor gewone leden in het buitenland; Recueil f 10.—.
- f 10.— voor buitengewone leden (studenten); Recueil f 6.—.
- f 11.— voor gewone leden van de Vlaamse Chemische Vereniging of van de Société Chimique de Belgique.
- f 6.— voor studentleden van beide hiervoor genoemde verenigingen.
- f 15.— voor leden van het Kon. Instituut van Ingenieurs, wier ingenieurs- of doctoraalexamen na 1 Januari 1939 plaats vond.
- f 10.— voor alle andere leden van het Kon. Instituut van Ingenieurs.

Voor leden van de Nederlandse Natuurkundige Vereniging bedraagt de contributie van de Ned. Chemische Vereniging f 17.50.

De contributie als geassocieerd lid van de Vlaamse Chemische Vereniging bedraagt voor onze gewone leden 175 B.Frs (f 10.70) en voor onze buitengewone leden 100 B.Frs (f 6.10).

De contributie als geassocieerd lid van de Société Chimique de Belgique bedraagt, in afwijking van hetgeen hieromtrent op blz. 66 is medegedeeld, voor onze gewone leden 225 B.Frs (f 13.75); die voor onze buitengewone leden zal nog nader bekend gemaakt worden.

Examens voor Analyst

- Analystexamen tweede gedeelte diploma A.
- Analystexamen tweede gedeelte diploma B.
- Materiaalanalystexamen tweede gedeelte diploma D.
- Gemengd analystexamen diploma E.
- Botanisch analystexamen eerste gedeelte diploma F.
- Botanisch analystexamen tweede gedeelte diploma F.

De oproep tot aanmelding voor deze examens is opgenomen in het Chemisch Weekblad van 18 Juni j.l. Voor alle bijzonderheden moge daarnaar worden verwezen.

Chemische Kringen

Haarlemse Chemische Kring. Na de ledenvergadering van 28 April j.l. is het Bestuur van de Haarlemse Chemische Kring als volgt samengesteld:

Dr. W. M. Mazee, voorzitter.

Ir. K. E. C. Buyn, secretaris-penningmeester, Crayenestersingel 6, postgiro 537738, Heemstede.

Mejuffrouw Dra. F. H. Smit.

Dr. L. C. E. Kniphorst, portefeuille-commissaris.

Mededelingen van verwante verenigingen

88ste vergadering van de Nederlandse astronomenclub

op Zaterdag 3 September te Brussel.

Programma:

Vrijdag 2 September:

14—17 uur: Gelegenheid tot bezichtiging van de Sterrewacht te Ukkel voor de deelnemers, die reeds vroeger aangekomen zijn. Tram O van Zuidstation.

Zaterdag 3 September:

10—12 uur: Vergadering in het Paleis der Academiën te Brussel.

1. Prof. A. van Hoof: Stertellingen in de bolhopen NGC 5053 en 5466 (45 min.).
2. Dr. P. Dingens: Spiraalnevels (45 min.).

14—16 uur: Voortzetting van de vergadering. Een kort huishoudelijk gedeelte (10 min.).

3. Dr. A. Velghe: Absorberende Melkwegnevels (45 min.).
4. L. Neven: Atmosferen van B-sterren (30 min.).

16 uur uiterlijk: Sluiting van de vergadering met het oog op maaltijd en terugreis.

Practische mededelingen.

Voor de Nederlandse deelnemers:

Deviezen: Het departement van O.K.W. heeft ons medegedeeld, dat waarschijnlijk een gemeenschappelijke deviezenvergunning verleend zal kunnen worden.

De francs zullen dan pas in Brussel aan de deelnemers kunnen worden uitgereikt.

Reis: Geschiedt op eigen gelegenheid. Voor de meeste D-treinen, die uit Brussel naar Nederland vertrekken, moeten plaatsen gereserveerd worden. Men doe dit direct na aankomst te Brussel.

Logies: Verwacht wordt, dat de meeste deelnemers op goedkope wijze kunnen ondergebracht worden in „De Sociale Voorzorg”, nabij het Zuidstation, Poincarélaan 1.

Prijs 25 fr. (zonder ontbijt). 1 fr. is circa 6 cent.

Maaltijden: Men kan goedkoop terecht in de K.A.J. Centrale, in de grote warenhuizen, enzovoort. Prijzen ongeveer: ontbijt 13 fr., middagmaal of avondmaal 25 tot 35 fr.

Voor de Belgische deelnemers:

Indien men logies wenst te bespreken, geve men dit rechtstreeks op aan Prof. H. L. Vanderlinden, Hertogsdreef 13, Boschvoorde, Brussel.

Aanmelding.

Men wordt dringend verzocht zich op te geven uiterlijk 14 Juli aan het adres *Sterrewacht, Leiden*.

Men wordt verzocht in deze opgave te vermelden:

1. Of men van plan is te komen.

2. Of men logies wenst alleen van Vrijdag op Zaterdag, of ook de voorgaande of de volgende nacht. Er bestaat kans, dat niet ieder in de K.A.J. Centrale geplaatst kan worden.
3. Of men deviezen wenst en zo ja, hoeveel. Waarschijnlijk zal niet meer dan 25 gulden per persoon aangevraagd kunnen worden.
4. Heeft U nadere suggesties of vragen over het programma, voeg die dan vooral aan Uw opgave toe.

Wees op tijd: op na 15 Juli binnengekomen opgaven kan geen service van logies of deviezen meer gegeven worden.

Stefrewacht, Leiden.
24 Juni 1949.

Dr. H. C. van de Hulst,
Secretaris-Penningmeester.

Mededelingen van verschillende aard

Derde wereld petroleum congres.

Voor het derde „World Petroleum Congress”, dat in de maand Mei of Juni 1951 in Nederland gehouden zal worden — men zie hierover ook het Chem. Weekblad van 4 Juni j.l. blz. 381 — is het secretariaat gevestigd: Carel van Bylandtlaan 30, den Haag, waar deelnemers zich kunnen aanmelden. Een uitvoerige circulaire zal te zijner tijd aan belanghebbenden worden toegezonden.

Het doel van het Congres is de wetenschappelijke bespreking van alle technische onderwerpen, die de petroleum-industrie betreffen of daarmee verwant zijn. Deze wetenschappelijke besprekingen zullen op een hoog peil staan, daar verwacht mag worden, dat vertegenwoordigers uit alle takken van de petroleum-industrie uit de gehele wereld aan het congres zullen deelnemen. Hierdoor zullen ongetwijfeld de resultaten van dit congres van grote betekenis zijn voor de internationale petroleum-industrie.

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:

Proefstation voor de Java-suikerindustrie:

- a. Handleiding ten dienste der Molencontrole;
- b. idem Fabricagecontrole en
- c. idem Brandstofcontrole.

Q. A. D. Emmen, Rietsuikerfabrieken op Java en hare machine-riën I en II.

Handboek ten dienste van de suikerriet-cultuur en de rietsuiker-fabricage op Java. Eerste deel: Methoden v. onderz. b. d. Java-suikerindustrie, 6e of latere druk.

Een eenvoudige colorimeter, visueel of electrisch.
Paul Walden, Geschichte der org. Chemie seit 1880.

Een electrische laboratorium-buisoven.
Berthold-Block, Das Kalkbrennen, 1936 of later.

Ter overneming aangeboden:

v. Arkel, Moleculen en kristallen 1946.

Kramers en Holst, Bouw der atomen 1930.

Kruyt, Inl. physische chemie 1940.

Ulich, Chem. Thermodynamik, laatste dr.

Beckmannthermometer.

Nature 157 (1946) excl. nr. 3997 v. 8 Juni; 158 (1946) nrs. 4001—4016 v. 6 Juli—19 Oct.

Refractometer Zeiss 1939: $n_D = 1.3000—1.7000$.

Chem. Abstr., Amerikaanse uitg. 1915 t/m 1935 bijna geheel compl.

E. Abderhalden, Lehrb. d. physiol. Chem. 1942.

H. Mark, Teilchenstrahlen (S.G. 1934).

R. Clausius, Über d. bewegende Kraft d. Wärme (Ostwald's Klass.).

G. J. Elias, Electr. ontladingen in verdunde gassen 1926.

Het Hormoon 10, no. 1 t/m 7.

Voeding 5, 1, 3 t/m 6; 6 compl.; 7, 1. suppl. 2 en kaartsysteem. Schimmel Berichte, Oct. 1915.

E. C. Croocker, Flavor 1945.

A. G. Woodman, Food analysis 1941.

Leblanc, Lehrbuch der Elektrochemie, 1932.

P. J. Dam, Scheits der beginselen van het privaatrecht, 1946. Octrooiwet 1944.

Merkenwet 1941.

Burgerlijk Wetboek 1947.

R. S. Tjaden Modderman, Coacervatie in gelatinesolen 1931.
Een polarisatie-microscop Leitz Wetzlar.
Holleman-Wibaut, Leerb. d. org. chemie 1942.
Holleman-Buchner, Leerb. d. anorg. chemie 1942.
Prof. Ornstein, Thermodynamica.
MacGillavry, Röntgendiffractie in veellingskristallen.
T. B. Robertson, The physical chemistry of the proteins.
Le Heux, Betekenis Nomografie v. univers. onderwijs.
Ebner-Roth, Tech. Mathematik.
M. Goudekot, Isothermen van waterstof en deuterium.
Liveing en Dewar, Collected papers on spectroscopy.
F. Klockmann, Lehrb. d. Mineralogie.
J. H. Vermeulen, Vraagst. d. chem. analyse.
The Svedberg, The formation of colloids.
W. A. Roth, Thermochemie.
F. M. Jaeger, Inl. tot de studie der kristalkunde.
N. Schoorl, Qual. analyse d. metalen.
A. Pannekoek, Sterrenatlas.
G. Jäger, Theor. Physik (S.G.).

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 te geven, indien plaatsing niet meer nodig is.

Aangeboden betrekkingen

Zie de advertenties in no. 27.

Rhenus te Rhenen vraagt een chemicus voor haar laboratorium, adviezen enz.

Willem Smit & Co.'s Transformatorenfabriek N.V. te Nijmegen vraagt een physicus en een chemicus.

Voor het geregeld controleren van haar producten en het gestadig onderzoeken van nieuwe fabricage-methodes vraagt voor-aanstaande fabriek op het gebied van edelbetonfabricage een jong chemicus.

Op het Laboratorium voor Medisch-Veterinaire Chemie der Rijks-Universiteit, Biltstraat 172 te Utrecht kan met ingang van 1 September a.s. een assistent worden geplaatst.

Door fabriek van voedingsmiddelen en pharmaceutica wordt een chemicus gezocht voor het verrichten van research en andere werkzaamheden.

Gevraagde betrekkingen

769: Scheikundig ingenieur, diploma Delft 1932, zoekt werk als adviseur. Genegen op elk terrein werkzaam te zijn.

789: Scheikundig ingenieur, technoloog met technische ervaring en ervaring op octrooigebied, zoekt verandering van positie (bedrijf of soortgelijke werkkring).

818: Dr. in de chemie, 8 jaar ervaring in voedingsmiddelen-analyse en literatuurstudie, zoekt bijverdienste voor de avonden.

821: Chem. Dra., hoofdvak organische chemie, bijvakken micro-biologie en physiologische chemie, met 3 jaar ervaring in literatuurstudie en research, goede talenkennis, wonend in Amsterdam, zoekt thuiswerk eventueel ook op ander gebied.

822: Scheikundig ingenieur, diploma Delft 1932, zoekt passende functie; ervaring op het gebied van gasfabricage, stremsel-fabricage en celluloselakken. Ook genegen op ander terrein werkzaam te zijn.

824: Scheikundig ingenieur (30 jaar) met veelzijdige bedrijfs-practijk wenst van positie te veranderen.

826: Dr. in de chemie, 35 jaar, organicus, 4 jaar fabrieks- en laboratoriumpractijk, 4 jaar werkzaam op het gebied der organisch-chemische documentatie, zoekt andere werkkring, bij voorkeur op organisch-chemisch gebied.

Agenda van vergaderingen

4—9 Juli: Internationale Conferentie over Electronenmicroscopie (Delft). Zie Chem. Weekblad pg. 356.

12—15 Juli: Studiedagen op het gebied van graan, meel en brood (Wageningen). Zie voor nadere bijzonderheden Chem. Weekblad pg. 371 en 447.

13—15 Juli: 102de Algemene Vergadering (Nijmegen). Zie Chem. Weekblad pg. 412, 430, 445 en 463.

21—28 Juli: 11e Internationaal congres voor oogstbescherming (Londen). Zie Chem. Weekblad pg. 448.