

CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSE CHEMISCHE VERENIGING

INHOUD

	Blz		Blz
Verhandelingen, Overzichten, Verslagen	353	Handel en economie.	367
Dr. Ir. A. I. M. Keulemans, Polymerisatie van gasvormige olefinen tot klopvaste benzines.		Dr. E. L. Krugers Dagneaux, Synthetische mica; De wereldproductie van chloor.	
Dr. C. P. van Dijk, Polymerisatie van vinylchloride.		Boekbesprekingen	368
Ir. B. Pennekamp, Ringvorming bij de polymerisatie van lijnolie tot standolie en ervaringen met continu werkende proefapparaten.		Korte Economische berichten	369
Enkele onderzoeken uit het laboratorium voor Fysio-logische Chemie der Universiteit te Utrecht.		Allerlei nieuws op chemisch en aanverwant gebied	369
Prof. Dr. H. G. K. Westenbrink, Inleiding.		Personalia	369
F. G. D. Meyer en Drs. M. Gruber, Over anaerobe om-zettingen van pyrodruivenzuur in homogenaten van varkenshartspier.		Verenigingsnieuws	369
E. Hecht, Ph. Jacobs, L. Harenberg en Chr. Mink, Ver-delingschromatographie der phosphatiden in verband met de bloedstolling.		Mededelingen van het Secretariaat. — Contributie. — Examens voor Analyst. — Secties.	
M. W. Bosch, Electrophorese van spiereiwitten.		Mededelingen van verwante verenigingen	370
G. Smits en E. Florijn, Het ontstaan van de fysiologisch-actieve vorm der vitamines in verband met de energie-productie in dierlijke weefsels.		Mededelingen van verschillende aard	371
E. Florijn, T. H. J. Huisman en G. Smits, De invloed van urethaan en arseniet op leucaemieën en andere cel-woekeringen, van een biochemisch standpunt be-schouwd.		Vraag en Aanbod	371
		Aangeboden betrekkingen	372
		Gevraagde betrekkingen	372
		Correspondentie	372
		Agenda van Vergaderingen	372

Verhandelingen, Overzichten, Verslagen

Polymerisatie van gasvormige olefinen tot klopvaste benzines *)

door A. I. M. Keulemans

665.58.44.095.21

Door polymerisatie van propaan en butenen, aanwezig in de kraakgassen van een raffinaderij, kan men benzines maken met een hoog octaangetal. Deze polymerisatie geschiedt vrijwel uitsluitend katalytisch, in tegenwoordigheid van fosforzuur-houdende katalysatoren. Het aanvankelijk regeneratieve middeldrukproces heeft zich geleidelijk ontwikkeld tot een niet regeneratief hoge-druk proces. De levensduur van de katalysator is in hoge mate afhankelijk van de hydratatie-toestand. Om dehydratering van de katalysator te voorkomen, moeten de kraakgassen waterhoudend zijn.

Het verschil tussen selectieve en niet selectieve polymerisatie bestaat voornamelijk hierin, dat het eerste proces, benzine met zo hoog mogelijk octaangetal maakt (vliegbenzine) en het tweede benzine in zo hoog mogelijke opbrengst (eerste kwaliteit motorbenzine).

Inleiding.

Ruwe petroleum is een kostbare delfstof, die op een enkele uitzondering na (Tarakan!) als zodanig geen toepassing meer vindt. Door verschillende fysische processen en chemische raffinage methodes, wordt de petroleum gesplitst in een groot aantal fracties waarvan de waarde sterk uiteen kan lopen.

De verhouding, waarin de aldus verkregen fracties in de ruwe olie voorkomen, komt niet overeen met de vraag naar deze fracties.

Aanvankelijk heeft dit geleid tot de onbevredigende situatie dat de productie aan ruwe olie werd bepaald door die fractie, waarnaar de vraag het grootst was; de rest werd zo nodig vernietigd. (Wij herinneren bijv. aan het opzettelijk verbranden van de benzine in de tijd, dat het winnen van aardolie hoofdzakelijk ten behoeve van de lampolie geschiedde).

Reeds lang heeft men er naar gestreefd de fracties, waarvan een overproductie ontstond, op kunstmatige wijze om te zetten in die fracties, waarnaar de vraag het grootst was. Deze pogingen zijn voor het eerst bekroond in de vorm van het Dubbs kraakproces, waarbij een zwaardere olie in de vloeistoffase thermisch wordt gekraakt. Door dit proces werd het voor de eerste maal mogelijk om op grote schaal in de

*) Voordracht gehouden op de door de Sectie voor Chemische Technologie en Bedrijfschemie van de Nederlandse Chemische Vereniging in samenwerking met de afdeling voor Chemische Techniek van het Koninklijk Instituut van Ingenieurs georganiseerde Polymerisatiedag op 13 Juli 1950 te Nijmegen.

natuurlijke verhouding van de aardolie fracties in te grijpen. Ook thans nog neemt het Dubbs kraakproces een belangrijke plaats in, al wordt het geleidelijk in betekenis teruggedrongen door het meer gerichte katalytische kraakproces.

Bij het kraken, al of niet katalytisch, kiest men de condities zo, dat de maximale opbrengst aan de meest gewenste producten wordt verkregen. In zekere mate heeft men daarmede de opbrengst aan minder kostbare nevenproducten vastgelegd.

Practisch komt het er op neer, dat naast benzine, een aanzienlijke hoeveelheid kraakgassen ontstaat.

Deze kraakgassen bevatten: waterstof, methaan, aethaan, propaan, butaan en isobutaan en de overeenkomstige olefinische koolwaterstoffen. De verhouding, waarin deze componenten in het kraakgas voorkomen, hangt sterk af van het gevolgde kraakproces.

Aanvankelijk werd een deel van de butaanfractie gebruikt om weinig vluchtige benzines op specificatie te brengen. De rest werd in het gunstigste geval gebruikt voor de verhitting van ketels en moet dus worden beschouwd als het minst belangrijke product van de raffinaderij.

Aan pogingen deze gassen op meer economische wijze te gebruiken heeft het inmiddels niet ontbroken. Als resultaat hiervan is op basis van deze kraakgassen thans een uitgebreide chemische industrie ontstaan, waarbij o.a. producten, die vroeger tot het monopolie van de steenkool- of gistingindustrie behoorden, goedkoper en vaak in grotere zuiverheid door de aardolie-industrie worden geleverd. Een zeer bekend voorbeeld is aceton, dat uit propeen door opeenvolgende hydratering en dehydrogenering tegenwoordig op grote schaal bereid wordt.

Het is ook gelukt om uit deze kraakgassen op technische schaal motorbrandstoffen te bereiden. Men heeft hiervoor kort na elkaar 2 essentieel verschillende processen ontwikkeld.

- het polymerisatieproces;
- het alkylatieproces.

Bij de polymerisatie worden 2 à 3 moleculen van een olefine verenigd tot een nieuw onverzadigd molecule van hoger molecuulgewicht. In de regel heeft de op deze wijze ontstane brandstof een hoog octaangetal, kan echter als vliegbenzine alleen worden toegepast na hydratering tot de overeenkomstige paraffinen.

Bij de alkylatie reageert een molecule isobutaan met een molecule olefine en is dus het reactieproduct ineens verzadigd en kan zonder verdere bewerking als vliegbenzine worden gebruikt. Voor de producten van vliegbenzine heeft het alkylatieproces het polymerisatieproces vrijwel verdrongen.

Het polymerisatieproces.

Algemeen.

De technische toepassing dateert van na 1930 en men onderscheidt ook hier nog in historische volgorde 2 processen.

- Het oudste is het thermische proces, waarvan het z.g. Alco-Gyro het meest bekende is. Er worden vrij hoge temperaturen en drukken toegepast. De omzettingen zijn laag, de kosten hoog, en de kwaliteit van de verkregen motorbenzine is nauwelijks beter dan die van een door thermisch kraken verkregen benzine. Veel sneller en in sterkere mate

heeft hier het thermische proces plaats moeten maken voor,

- het katalytische polymerisatieproces.

In 1948 waren er over de gehele wereld meer dan 100 installaties voor katalytische polymerisatie in bedrijf. De grootte van die installaties varieert sterk. De kleinste eenheden verwerken 8000 m³, de grootste 500.000 m³ kraakgassen per dag. De wereldproductie aan katalytische polymerisatiebenzine werd voor 1948 geschat op 50.000 barrellen (vaten à 160 liter) per dag.

Grondstoffen.

Voor katalytische polymerisatie komen in aanmerking gassen die rijk zijn aan propeen en butenen. De pentenen zijn minder gewenst, ze geven aanleiding tot versnelde vervuiling van de katalysator, bovendien vormen zij als zodanig reeds een belangrijke component voor benzine met hoog octaangetal.

In de volgorde propeen, n-butenen en isobuteen neemt de reactiviteit t.o.v. de polymerisatie sterk toe. Isobuteen reageert reeds vlot bij 140° C en atmosferische druk: omstandigheden, waarbij de overige olefinen nog niet reageren. Hiervan maakt men o.a. gebruik bij de bereiding van secundaire butanol uit kraakgassen, om het bij deze bereiding storende isobuteen door selectieve polymerisatie tot diisobuteen uit de kraakgassen te verwijderen.

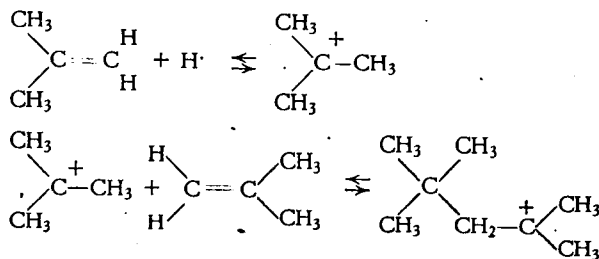
De n-butenen. Het heeft hier geen zin om onderscheid te maken tussen de drie isomere normale butenen, daar onder de omstandigheden, die voor polymerisatie geschikt zijn, de snelheid van isomerisatie van de dubbele binding groot is. Deze polymerisatie van normale butenen kan worden uitgevoerd bij temperaturen van 200° C en een druk van circa 20 atmosfeer.

Propeen polymeriseert men bij 220°—250° C en drukken tot 100 atmosfeer.

De polymerisatiesnelheid van propeen en n-butenen wordt versneld door de aanwezigheid van isobuteen.

Mechanisme.

De polymerisatie wordt versneld door de z.g. sterk proton-actieve stoffen. Men stelt zich thans het verloop der reactie als volgt voor.



Het C₈ carbonium ion kan nu door afgifte van een proton aan de katalysator overgaan in een der beide isomere diisobutenen of met een nieuw molecule isobuteen reageren tot een trimeer carbonium ion.

De proton-actieve stoffen katalyseren eveneens een aantal andere reacties, zoals isomerisatie van de dubbele binding en van het koolstofskelet, depolymerisatie (die niet behoort aan te grijpen aan de nieuw gevormde C—C binding) en alkylatie. Verder katalyseren zij, indien mogelijk, ook een groep van additie reacties bijv. van H₂S en H₂O aan olefinen, waarbij mercaptanen of alcoholen worden gevormd.

Als gevolg van de eerste groep van reacties zullen slechts bij zeer milde polymerisatiecondities de reactieproducten overwegend uit primaire reactieproducten bestaan. Onder zwaardere omstandigheden zal door skeletisomerisatie een vermindering in de vertaktingsgraad van het molecuul kunnen ontstaan, gepaard gaande met verlaging van het octaangetal. Zo verkrijgt men bij 200° C uit isobuteen, naast diisobuteen reeds aanzienlijke hoeveelheden 2,3,4-trimethylpentenen en dimethylhexenen.

De additiereacties stellen hoge eisen aan de zuiverheid van de kraakgassen, waarbij speciaal H₂S verwijderd moet worden teneinde de vorming van mercaptanen gepaard gaande met verminderde gevoeligheid voor lood tegen te gaan.

Keuze van het proces.

Men heeft verschillende processen en verschillende katalysatoren. Het U.O.P. (Universal Oil Product) proces wordt het meest toegepast. De katalysator hierbij is fosforzuur op kiezelguhr als drager.

Daarnaast heeft men nog processen, waarbij zouten van fosforzuur worden toegepast, terwijl ook zwavelzuur zowel warm als koud als katalysator voor polymerisatie technisch wordt toegepast.

Indien niet anders aangeduid zullen wij onder het polymerisatie proces verstaan het U.O.P. proces.

Uit het voorgaande is het reeds duidelijk dat het kiezen van de reactieomstandigheden steeds op een compromis moet berusten tussen zo volledig mogelijke omzetting van alle kraakgassen of de bereiding van benzine met zo hoog mogelijk octaangetal. Men spreekt nu van selectieve polymerisatie indien het doel is de bereiding van benzines met zeer hoog octaangetal, die na hydrering als vliegbenzine dienst moeten doen. Is het doel de bereiding van zo veel mogelijk, benzine uit den aard der zaak met een hoog octaangetal, doch nu voor gebruik als component voor motorbenzine, dan spreekt men van *niet-selectieve* polymerisatie.

Voor de selectieve polymerisatie zal men van isobutēn of een fractie van C₄ butenen uitgaan, terwijl men voor de niet-selectieve polymerisatie de gezamenlijke C₃—C₄ fractie gebruiken kan, doch ook indien men naar volledige omzetting van de C₃ en de C₄ fracties afzonderlijk streeft spreekt men over niet-selectieve polymerisatie. De benaming heeft betrekking op het proces en niet op de gebruikte grondstof.

Daar het polymerisatieproces voor de bereiding van vliegbenzine nauwelijks betekenis meer heeft, is het duidelijk dat thans vrij algemeen niet-selectieve polymerisatie wordt toegepast. Wordt de C₃—C₄ fractie niet gescheiden verwerkt dan worden condities toegepast die voor propeen gelden. Het is merkwaardig dat dan van een verschil in polymerisatiesnelheid tussen propeen en de butenen nauwelijks sprake meer is. De benzine bestaat uit een gecompliceerd mengsel van olefinische koolwaterstoffen met 5 tot 12 koolstofatomen.

De betrekkelijk hoge drukken die men voor de C₃—C₄ polymerisatie moet toepassen heeft er toe geleid dat zeer grote installaties beide gassen afzonderlijk onder de voor die fracties gunstigste condities verwerken.

De fosforzuur katalysator.

De fosforzuur katalysator wordt bereid door verhitting van fosforzuur en kiezelzuur. De chemische samenstelling is vermoedelijk gecompliceerd; behalve vrij fosforzuur en SiO₂ komen verschillende verbindingen tussen P₂O₅, SiO₂ en H₂O voor. Van groot belang is de verhouding P₂O₅ : H₂O. De katalysator bezit een optimale activiteit bij een gehalte aan „vrij” fosforzuur, dat ligt tussen 10 en 20 %.

(Vrij fosforzuur is zuur dat met koud water snel geëxtraheerd kan worden).

Om gedurende het proces de optimale activiteit te kunnen handhaven is het dus nodig maatregelen te treffen tegen verdamping van het water uit de katalysator. Dit doet men nu door aan de olefinen een zekere hoeveelheid water toe te voegen, die zo gekozen wordt, dat de waterdampspanning van het reactiemengsel en van de katalysator gelijk zijn. De waterdampspanning van de katalysator hangt echter af van de temperatuur, die in de reactoren helaas niet overal gelijk is. Men moet dus de hoeveelheid water aanpassen bij één in de reactor heersende temperatuur. Past men deze aan bij de hoogste temperatuur, dan volgt daaruit dat op de plaatsen van lagere temperatuur overhydratering van de katalysator optreedt. Past men het water aan bij de laagste temperatuur dan verliest de katalysator water op de plaatsen van hogere temperatuur. In het eerste geval verliest de katalysator massa zijn werkzaamheid doordat deze gaat samenklonteren en eerst „chanelling” en later verstopping optreedt. In het tweede geval treedt excessieve koolvorming op, die eveneens tot vermindering in activiteit en tenslotte tot verstopping leidt. In beide gevallen moet het proces vroegtijdig onderbroken worden.

Hieruit volgt, dat men moet trachten het proces zo uit te voeren dat de temperatuur in de reactor zo homogeen mogelijk is, doch ook in dat geval is men nog niet geheel uit de moeilijkheden, daar tijdens de polymerisatie contractie optreedt door de vorming van één molecuul octeen uit twee moleculen buteen, zodat aan het eind van de reactieruimte de waterdampspanning een maximum bereikt door de concentratievermindering van de olefinen.

De koolvorming, welke een belangrijke oorzaak is van de activiteitsvermindering, kan men belangrijk onderdrukken door het toepassen van hoge drukken. De koolvorming wordt vermoedelijk voorafgegaan door te vergaande polymerisatie, waardoor moleculen ontstaan die moeilijk van de katalysator desorberen; door geleidelijk verlies van waterstof dan koolrijke producten.

Door het toepassen van hoge drukken bevordert men de oplosbaarheid van de polymeren in de dichte fase en wordt koolvorming tegengegaan. Koolvorming ontstaat ook bij plaatselijk hoge temperatuur.

In het ideale geval bestaat het oppervlak van de katalysator uit OH-groepen, waarbij het H⁺ naar buiten steekt. Door temperatuurstijging zal H₂O verdampen en als gevolg een O⁻ aan het oppervlak ontstaan. Deze O⁻ zal trachten in OH over te gaan door waterstof aan een geadsorbeerd olefine te onttrekken waardoor eerst sterker onverzadigde producten en tenslotte kool ontstaat.

Technische uitvoering.

Men onderscheidt thans nog steeds drie typen van installaties:

- Het regeneratieve, lage druk, torenproces.
- Het hoge druk kamerproces.
- Het hoge druk buisproces.

Beide laatste processen zijn niet regeneratief.

a. Het torenproces is het oudste. De katalysator is ondergebracht in hoge wijde torens, die weer in bedden zijn onderverdeeld. De werkdruk ligt even lager dan de druk van de „stabilizer” van de kraakinstallatie, teneinde een goede stroming te verzekeren zonder van extra compressie gebruik te maken. Nadat circa 250 liter benzine per kg katalysator gemaakt is, moet deze worden geregeneerd. De totale productie bedraagt circa 600 liter waarvoor 3 regeneraties nodig zijn.

b. De extra kosten voor compressie, nodig voor het werken bij hogere drukken bleken ruimschoots gecompenseerd te worden doordat de levensduur van de katalysator hierbij aanzienlijk steeg. Kleine installaties, die het polymerisatieproces niet economisch konden toepassen door de relatief hoge kosten van regeneratie, pasten het hoge druk kamerproces toe, dat een katalysator levensduur van circa 700 liter per kg, zonder regeneratie, toelaat.

Van dit type zijn ongeveer 50 installaties in bedrijf.

c. De modernste uitvoeringsvorm is die, waarbij de katalysator in betrekkelijk nauwe en lange dubbelwandige buizen is aangebracht. Tussen de wanden wordt een koelmedium toegepast, waarvoor men water kan gebruiken indien er behoefte aan stoom bestaat. Men kan ook koelen met hete olie. Het gelukt op deze wijze de grote reactiewarmte snel af te voeren en een vrij homogene temperatuur in de reactiebuizen te bereiken. Het belang hiervan is na het voorgaande wel duidelijk.

Een nadeel van dit systeem is, dat bij verstopping de katalysator slechts met grote moeite is te verwijderen.

Vergiftiging van de katalysator.

Hydratering en koling zijn niet de enige oorzaken voor achteruitgang in katalysatoractiviteit. Bekende vergiften zijn H_2S , NH_3 , zuurstof en diolefinen.

De U.O.P. fosforzuurkatalysator bindt kwantitatief zelfs sporen NH_3 of aminen uit de kraakgassen. De activiteit van de katalysator neemt daarbij zo snel af, dat NH_3 als een der ergste vergiften wordt beschouwd. Het is op eenvoudige wijze te verwijderen door de kraakgassen met water te wassen.

De aanwezigheid van zuurstof in de kraakgassen veroorzaakt harsvorming op de katalysator. De zuurstof dient voor een ongestoorde werking van het bedrijf in voldoende mate verwijderd te zijn bij het afdestilleren van de fractie met minder dan 3 C-atomen.

Behalve de reeds eerder genoemde schadelijke invloed van H_2S op de eigenschappen van het reactieproces, is dit gas ook nog een typisch vergift voor de katalysator; de verwijdering geschiedt door wasing met Girbotol¹⁾ of Alkazid²⁾.

Discussie:

Dr. H. de Bruijn, Dr. Ir. H. A. Leniger en Dr. D. W. van Krevelen:

Heeft men in verband met de moeilijkheden bij de instelling van een juiste waterdampspanning al getracht om door toepassing van de fluidisatietechniek een meer constante temperatuur in het reactievat te verkrijgen?

Dr. Ir. Keulemans:

De fluidisatietechniek lijkt inderdaad geïndiceerd voor het katalytische polymerisatieproces. Er zijn echter vele bezwaren aan deze toepassing verbonden, o.a. zal een geheel nieuw type katalysator ontwikkeld moeten worden. De thans in gebruik zijnde katalysatoren zijn enigszins kleverig en klonteren snel samen.

Dr. F. Sjollema:

Treden er sterke temperatuurmaxima op van zeer plaatselijk karakter in een buisvormig katalysatorbed bij de behandelde reacties en in hoeverre zijn deze van invloed op de levensduur van de katalysator?

Dr. Ir. Keulemans:

Indien men bedenkt dat bij temperaturen boven 260° C reeds excessieve koolvorming optreedt, terwijl deze temperatuur circa 40–50° boven de gemiddelde werktemperatuur ligt, dan mag men deze temperatuur van 260° C wel een sterk maximum noemen. Men moet aannemen dat ook bij buisreactoren deze temperaturen plaatselijk worden bereikt vooral bij verse katalysatoren. De levensduur van de katalysator wordt hierdoor nadelig beïnvloed.

Drs. J. van Steenis:

Is het te verwachten, dat bij uitbreiding of nieuw oprichten van een raffinaderij nog polymerisatie-eenheden zullen worden gebouwd, of zullen deze worden vervangen door het alkylatieproces? Is het mogelijk in dit verband een vergelijking van het katalysatorverbruik en kosten van beide bovengenoemde processen te geven?

Dr. Ir. Keulemans:

Met zekerheid mag men hieromtrent niets zeggen. Het ligt echter in de lijn der verwachting dat ook in de toekomst nog polymerisatie-eenheden zullen worden gebouwd. Dit is een gevolg van de toenemende vraag naar motorbenzine met hoog octaangetal, waardoor het katalytisch kraken en dus ook de polymerisatie moeten worden uitgebreid. Het alkylatieproces dient uitsluitend voor de bereiding van vliegbenzine.

Het tweede gedeelte van de vraag kan in zijn algemeenheid moeilijk beantwoord worden. Er zijn hierbij te veel onweegbare factoren in het spel.

Dr. J. A. A. Blekkingh:

I. Kunt U enige voorbeelden noemen van

- zwak „proton actieve” katalysatoren voor cis-trans overgang (bij niet te hoge temperatuur)?
- idem sterkere, welke de dubbele binding verschuift?
- idem sterk „proton actieve” katalysatoren voor polymerisatie?

II. Geeft een katalysator als I c (bijv. fosforzuur) steeds tegelijk verschuiving, dubbele binding en cis-trans overgang (ook bij niet te hoge temperatuur)?

Dr. Ir. Keulemans:

Het aluminiumoxyde is een verbinding die al naar de wijze van bereiding of het temperatuurgebied waarin deze verbinding als katalysator wordt toegepast zwakke of sterke proton actieve eigenschappen kan bezitten. De aard van de verontreinigingen speelt hierbij een belangrijke rol.

Cis-trans isomerie wordt reeds bij kamertemperatuur bevorderd door sommige fijn verdeelde metalen.

Voor zover mij bekend moet het 2e deel van Uw vraag met ja worden beantwoord.

1) Girbotol, zie Petroleum Processing 2, 909 (1947). Het is een mengsel van diethanolamine, diethyleenglycol en water.

2) Alkazid. Volgens A.P.I. Papers en Reports, delivered at the 8th Midyear Meeting, May 23rd–25th 1938; bestaat dit adsorbens uit sterke anorganische zuren zoals aminosulfonzuren.

Polymerisatie van vinylchloride ^{*)}

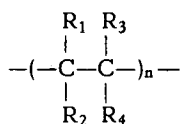
door C. P. van Dijk.

547.322.2 : 542.952.6

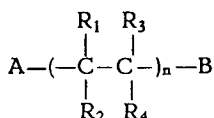
Na een algemene inleiding over polymerisatie van onverzadigde verbindingen worden de verschillende technisch toegepaste systemen in hun onderlinge waarde kritisch bekeken.

In het algemeen wordt het begrip polymerisatie gedefinieerd door te stellen, dat vele onverzadigde verbindingen door behandeling met een geschikte katalysator over kunnen gaan in een polymeer, dat opgebouwd kan worden gedacht uit de samenstellende monomeermoleculen door opensplitsing van de dubbele binding.

Bij het opschrijven van de meest algemene formule voor de polymerisatie blijkt direct, dat deze definitie onjuist is. Echte polymerisatie van het molecuul $R_1R_2C=CR_3R_4$ zou leiden tot een macromoleculair biradicaal (eventueel dipool)



dat in het algemeen zeker niet bestaanbaar geacht mag worden. De huidige opvatting is dan ook, dat de structuurformule in het algemeen luidt



waarin A en B gelijke of verschillende zogenaamde eindgroepen zijn. Vooral indien het aantal (n) in één macromolecuul ingebouwde monomeermoleculen zeer groot wordt, is de invloed van de groepen A en B op de procentuele samenstelling zeer gering. Daar praktisch alle eigenschappen door deze procentuele samenstelling bepaald worden, kan dus slechts weinig invloed van de aard van deze groepen A en B geconstateerd worden. Dit is dan ook de reden, waarom het beschouwen van deze stoffen als echte polymeren aanvankelijk voor de hand lag en ook nu nog veel voordelen biedt. Ook wij zullen in het volgende de in wezen foute terminologie van polymeer en polymerisatie gebruiken.

Bij de vorming van een macromolecuul kunnen drie stadia worden onderscheiden, nl.: het begin, de eigenlijke ketengroei en het stoppen van deze groei. De bij het begin ingebouwde eindgroep is vaak afkomstig van resten van de „katalysator”, die bij het proces wordt gebruikt. Echte katalysatoren zijn deze hulpstoffen dus niet; een juistere naam is promotoren. De eigenlijke ketengroei is nauw verwant aan een echte polymerisatie. Het beëindigen van de ketengroei wordt sterk beïnvloed door z.g. ketenstoppers. Deze kunnen óf met opzet aan het reactiemilieu toegevoegd zijn óf in kleine hoeveelheden in de technisch zuivere grondstoffen aanwezig zijn; vaak zijn al honderdsten procènten van deze stoffen duidelijk merkbaar. De hieruit voortvloeiende hoge eisen te stellen aan de zuiverheid der grondstoffen vormen

wel een zeer speciaal aspect van het werk in dit gebied.

De promotoren onderscheidt men in twee typen t.w. de polaire promotoren (kationactieve en anionactieve) en radicaal-leverende promotoren. De laatste zijn voor de polymerisatie van vinylverbindingen verreweg de belangrijkste. Bij deze radicaal-leverende promotoren kunnen onderscheiden worden de in olie oplosbare, dus monomeer-oplosbare promotoren (benzoylperoxyde, ditertiairbutylperoxyde etc.) en de in water oplosbare (H_2O_2 , persulfaten etc.). Vaak wordt de werking van een promotor van deze typen nog versterkt door gebruik te maken van een oxydeerbare hulpstof of combinatie van hulpstoffen: zo verkrijgt men dus een redox-systeem. Vooral voor polymerisaties bij relatief lage temperaturen zijn dergelijke systemen onmisbaar.

Door het aangeven van deze mogelijkheden voor de keus van de promotoren, is al een begin gemaakt met de behandeling van de uitvoeringsvormen der polymerisatie. De oudste vorm is wel het polymeriseren in bulk. Zoals vaak bij dergelijke „bulk-processen” is de warmteafvoer hierbij een zeer moeilijk probleem, en dit wel des te sterker, omdat bij de polymerisatie per gmol monomeer in de grootte-orde van 20 kcal aan warmte vrijkomt, terwijl het roeren van de reactorinhoud bij het voortschrijden der reactie steeds moeilijker wordt. Vaak ook komen hierbij nog mechanische problemen van het verwerken van de vaste reactorinhoud. In het algemeen mag wel gesteld worden, dat deze uitvoeringsvorm niet de ideale is, al zijn er uitzonderingen op deze regel (bijv. blokpolymerisatie van methacrylaten in de voor de toepassing gewenste vorm).

Verschiedende systemen zijn voorgesteld om deze moeilijkheden te omzeilen, alle in de richting van het werken met een verdunningsmiddel ter verbetering van de warmte-afvoer. Wenst men geen producten met kleinere moleculen, zoals in oplossing worden verkregen, dan is water het meest voor de hand liggende verdunningsmiddel, gezien de lage kosten en de hoge soortelijke warmte. Voor de toepassing hiervan bestaan twee verschillende mogelijkheden t.w. parelpolymerisatie en emulsiepolymerisatie. Bij de parelpolymerisatie is water een echt indifferent verdunningsmiddel. De polymerisatie verloopt als „in bulk”, dus ook onder toepassing van dezelfde in olie oplosbare katalysatoren, maar door intensief roeren wordt het reagerende systeem fijn gedispergeerd gehouden in de waterphase. Na afloop van de polymerisatie wordt het product meestentijds door sedimenteren in de vorm van een fijn poeder verkregen. Bij de emulsiepolymerisatie daarentegen is de waterphase de zetel voor de polymerisatie. Dit verschil wordt te weeggebracht door twee variaties nl. 1e: dat bij dit proces een micelvormende emulgator toegepast wordt en 2e: dat een in water oplosbare promotor, eventueel een althans voor een gedeelte in water oplosbaar redox-systeem wordt gebruikt. Het is hierbij niet noodzakelijk, dat het monomeer met de waterphase

^{*)} Voordracht gehouden op de door de Sectie voor Chemische Technologie en Bedrijfschemie van de Nederlandse Chemische Vereniging in samenwerking met de afdeling voor Chemische Techniek van het Koninklijk Instituut van Ingenieurs georganiseerde Polymerisatiedag op 13 Juli 1950 te Nijmegen.

een echte emulsie vormt; gewezen zij hier op de in BIOS-rapporten vastgelegde werkwijze van Schkopau en Ludwigshafen. De naam emulsiopolymerisatie is dus eigenlijk niet geheel juist. Tengevolge van het aanwezig zijn van een actieve emulgator blijft het gevormde polymeer in de waterfase gesuspendeerd, zodat dus coagulatie noodzakelijk is voor het in handen krijgen van het polymeer.

Gezien de nauwe verwantschap tussen beide processen ligt het voor de hand een vergelijking tussen de economische mogelijkheden te maken. In de eerste plaats zijn in olie oplosbare promotoren duurder dan hun in water oplosbare analoga. Verder is tengevolge van de bij het parelproces bestaande overgang van vloeibaar monomeer via viskeuze tussenvorm tot vast polymeer, de kans op afzettingen bij het parelproces veel groter dan bij het emulsieproces. Een gevolg hiervan is dat het parelproces niet continu uitvoerbaar is, dit in pregnante tegenstelling tot het emulsieproces. Dit laatste proces leent zich nog meer voor het continu maken tengevolge van het feit, dat deze polymerisatie een reactie van de nulde orde is. Een volgend punt vormt de kostprijs van de emulgator. Bij het parelproces is slechts zeer weinig van een emulgatorachtige hulpstof nodig, terwijl bij het emulsieproces in de regel enige procenten van een dure emulgator noodzakelijk zijn. Ook geldt ten nadele van het emulsieproces, dat de verdere verwerking van het reactieproduct wel wat moeilijker is dan die van een parelpolymersatie. Tenslotte zij nog vermeld, dat wat de toepassing betreft, een uit emulsiopolymerisatie verkregen product meestal beter met weekmakers verwerkbaar is tengevolge van de kleinere afmetingen van de elementairdeeltjes; hiertegenover staat dat een parelpolymeer bij uitstek geschikt is voor electrotech-

nische toepassing. Bij een vergelijking van de BIOS-gegevens over de VC-polymerisatie in Duitsland springen de bovengegeven argumenten duidelijk in het oog.

Discussie:

In de discussie met Mej. Dr. E. M. Petri en de heren Dr. C. P. A. Kappelmeier en Dr. W. C. de Liefde werden verschillende mogelijkheden voor het bepalen van het molecuulgewicht van polyvinylchloride genoemd, waarbij ten aanzien van het gebruik van de ultracentrifuge werd aangevoerd, dat deze methode zich beter leent voor de bepaling van het molecuulgewicht van een macromoleculaire stof, die bestaat uit moleculen van practisch hetzelfde molecuulgewicht.

Ir. W. F. Seijerling vroeg, welke de verschillen zijn tussen de verwerking met weekmakers van polyvinylchloride uit het parelproces, uit emulsiopolymerisatie en van het pastavormend polyvinylchloride en hoe deze veroorzaakt worden.

Spreeker antwoordde, dat in het algemeen het uit kleinere eenheidsdeeltjes opgebouwde emulsiopolymeer door het grotere oppervlak vlotter verwerkt kan worden dan het parelpolymeer. Wat het pastavormend polyvinylchloride betreft, dit bestaat uit kleine gladde bolletjes; bij toevoegen van een weekmaker bij kamertemperatuur kan deze niet in de bolletjes doordringen en daardoor ontstaat een pasta.

Ir. J. F. Clausen legde nog de nadruk op het meer constante eindproduct van de continue werkwijze tengevolge van het beter in de hand houden van de reactiecondities.

In antwoord op een vraag van Dr. D. W. van Krevelen wees spreker erop, dat de reactie van de nulde orde in emulsie veroorzaakt wordt doordat steeds voldoende monomeer aanwezig is om de waterfase verzadigd te houden; het is dan om het even, waar precies in de waterfase de reactie zich afspeelt, omdat toch de concentratie van het monomeer vastligt.

Dr. H. W. Talen vroeg naar de aard van de eindgroepen, die bij de polymerisatie aan het einde van de keten gevormd worden. Spreker ging hierop uitvoerig in. Als voorbeeld van in te bouwen eindgroepen werden onder meer genoemd: resten van katalysatormoleculen, zoals benzoylperoxyde en resten van al dan niet opzettelijk toegevoegde „modifiers”.

Ringvorming bij de polymerisatie van lijnolie tot standolie en ervaringen met continu werkende proefapparaten *)

door B. Pennekamp

542.952.6 : 665.345.4.001.42

A. Over de structuur der polymerisatie-producten van de glyceriden zijn vele theorieën opgesteld, waarvan meer in het bijzonder die van Kappelmeier, welke de vorming van een cyclohexeenring bij de onderlinge binding der vetzuurresten veronderstelt, bekendheid heeft verworven.

Bij het vele werk, dat de laatste jaren op dit gebied verricht is, is de graphisch-statistische analysemethode een belangrijk hulpmiddel gebleken.

Hiervan gebruikmakend is de ringvorming in de polymere fracties bij de thermische polymerisatie van lijnolie-esters met zekerheid aangetoond, terwijl de kleinere moleculaire (monomère) fracties ook ringen bleken te bevatten.

B. De technische uitvoering van de standoliebereiding heeft een ontwikkeling doorgemaakt van de kleine, open ketels tot grote, vaste opstellingen, terwijl ook de verwarmingsmethodes veranderd zijn.

De polymerisatie was oorspronkelijk thermisch; in later jaren zijn verschillende katalysatoren in gebruik gekomen. De met één der katalysatoren bereikte resultaten, de moeilijkheden, die zich bij invoering in de practijk voordeden en de prestaties van een continu-werkend proef-toestel zullen besproken worden.

A. Over de aard van de binding tussen vetzuurketens in gepolymeriseerde lijnolie zijn talrijke theorieën opgesteld, waarbij echter experimentele bewijzen achterwege bleven. De enige theorie, die een behoorlijke achtergrond heeft, is die van Kappelmeier, die veronderstelt, dat de binding plaats vindt door de

vorming van cyclohexeenringen (1-4 additie volgens Diels-Alder).

Hiervoor is het nodig, dat de dubbele bindingen geconjugeerd zijn. Scheiber had reeds in 1929 een aan polymerisatie voorafgaande conjugering van de dubbele bindingen aangenomen.

Het is nl. opvallend, dat oliën, die geconjugeerde dubbele bindingen bevatten, veel sneller polymeriseren dan oliën met geïsoleerde dubbele bindingen.

Deze conjugering is aangetoond door Bradley c.s. uit het ultraviolette spectrum en door Waterman et

*) Voordracht, gehouden op de door de Sectie voor Chemische Technologie en Bedrijfschemie van de Nederlandse Chemische Vereniging in samenwerking met de afdeling voor Chemische Techniek van het Koninklijk Instituut van Ingenieurs georganiseerde Polymerisatiedag op 13 Juli 1950 te Nijmegen.

al. uit het specifieke refractie-joodgetal diagram (figuur 1).

Het bleek nl., dat de specifieke refractie bij het begin van de polymerisatie toenam (A.B.C.), terwijl

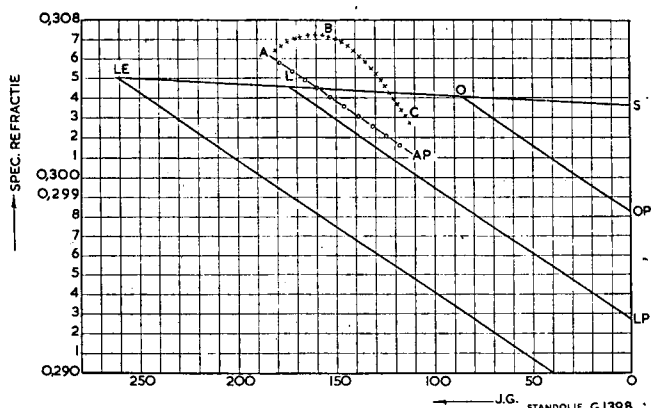


Fig. 1 In dit „joodgetal-specifieke refractie diagram” is het verloop van de polymerisatielijnen getoond. Uit lijn ABC blijkt, dat bij de katalytische polymerisatie de specifieke refractie hoger ligt, dan volgens de theoretische lijn te verwachten was.

te verwachten was, dat de gevormde producten op de polymerisatielijne (A—Ap) zouden liggen. De geconjugeerde esters kunnen niet in grote hoeveelheden ontstaan, daar ze onder deze omstandigheden snel polymeriseren. Werkt men onder milder omstandigheden, dan gelukt het wel hoge percentages geconjugeerde vetzuren te verkrijgen (zgn. geactiveerde oliën).

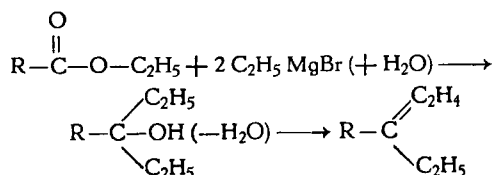
De bekendste katalysatoren hiervoor zijn alkali, zwaveldioxyde, nikkel (hydrogeneringskatalysatoren) en bepaalde jodiumverbindingen. Over de werking van de katalysatoren hebben *Waterman, de Boer en Houtman* een theorie gegeven ¹⁾.

Het SO₂ wordt bij deze activering aangewend bij 160—220° C en 85 atm druk. De geactiveerde oliën polymeriseren veel sneller. De versnellende werking van het SO₂ bij de polymerisatie, waar gewerkt wordt bij 290° C en 1 atm druk, berust waarschijnlijk ook op een bevordering van de conjugatie, waarna dan de polymerisatie zeer snel plaats vindt.

Vergelijking van de oliepolymerisatie met die van eenvoudige diënen en triënen heeft het waarschijnlijk gemaakt, dat er bij de binding ringvorming optreedt.

Bradley heeft getracht uit kengetallen van de polymerisatieproducten na scherpe fractionering in een hard vacuum, te bewijzen, dat ringvormige producten aanwezig waren; zijn methode heeft echter het nadeel te werken met onverzadigde, zuurstof bevattende producten, nl. esters.

Petit heeft een andere weg bewandeld en zijn polymerisatieproducten door middel van een Grignard-synthese omgezet in tertiaire alcoholen en deze door dehydratatie in olefinen:



Door behandelen van deze olefinen met sterke oxydatiemiddelen of door smelten met kalk verkreeg

hij in zeer geringe hoeveelheden stoffen, waarin hij een aromatisch karakter kon aantonen. Dit aromatisch karakter zou ontstaan zijn door omwisseling van dubbele bindingen tussen de oorspronkelijke kern en de onverzadigde zijketens. De zeer geringe hoeveelheden stof, die *Petit* verkrijgt (bijv. 80 mg uit 42 g gepolymeriseerde ester), maken de waarde van dit bewijs twijfelachtig.

Op het Laboratorium voor Chemische Technologie te Delft ²⁾ is de gedachtengang van *Petit* gevolgd tot en met het bereiden van de olefinen; deze zijn echter door volledig hydrogeneren omgezet in de verzadigde koolwaterstoffen. Hierop is nu een z.g. „ringanalyse”, ontwikkeld voor de analyse van koolwaterstofmengsels, toegepast door in een molecuulgewichts-specifieke refractiediagram de betreffende waarden uit te zetten.

Deze bewerking is toegepast op de polymere esters van lijnolie, houtolie en papaverolie, die als typische vetzuren resp. bevatten linoleenzuur, elaeostearinezuur en linolzuur. Op de door vacuumdestillatie afgescheiden monomere esters van de genoemde oliën werd na hydrogeneren een Twitchell-scheiding toegepast (loodzout-alcohol methode) en de vloeibare fracties eveneens op de beschreven manier in koolwaterstoffen omgezet.

De conclusies uit de in tabel I en figuur 2 samengevatte waarden zijn:

1. Bij de omzetting in koolwaterstoffen vindt geen ringvorming plaats (punt 1: esters van lijnolievetzuren, die geen warmtebehandeling hebben ondergaan).
2. Lijnolie, houtolie en papaverolie geven polymeren, die een zeker aantal ringen bevatten (punten 2a, 3a en 4).
3. De monomere esters, verkregen uit de polymerisatieproducten zijn niet gelijk aan de oorspronkelijke esters, maar bevatten eveneens een aantal ringen (minder dan de polymeren: 2b en 3b).
4. Papaverolie geeft geen cyclisch monomeer.

De opbrengsten bij deze bewerkingen waren zo groot, bijv. 55 g koolwaterstof uit 100 g polymeer, dat de gevormde producten als volkomen representatief kunnen gelden.

Hoewel dit resultaat een onweerlegbaar bewijs vormt voor de aanwezigheid van gecycliseerde producten, is het nog geen definitief bewijs voor de zesringvorming. Het ideaal blijft afzondering en identificatie van een dergelijke cyclische verbinding in een behoorlijke hoeveelheid.

B. De *standoliebereiding* is een oude werkwijze en werd oorspronkelijk zeer primitief uitgevoerd; kleine hoeveelheden olie werden namelijk verhit en de ontwikkelde damp aangestoken. Men liet dan doorbranden tot de gewenste viscositeit was bereikt.

Later is men overgegaan tot het gebruik van grotere ketels, welke afgesloten konden worden en waarin onder koolzuur of stikstof gewerkt werd. Tegenwoordig gebruikt men wel inerte gassen, die in speciale generatoren bereid worden, terwijl ook wel onder vacuum gewerkt wordt.

Doordat de olie vrij lang aan hoge temperatuur is blootgesteld, ontstaan tamelijk grote verliezen in de vorm van hinderlijke dampen, die afgevoerd of verbrand moeten worden. Men heeft getracht deze ver-

Tabel I

Koolwaterstoffen uit:	n_D^{20}	d_4^{20}	Spec. refr.	G.M.G. (K.P.V.)	Aantal ringen per mol	% C	% H	% (C + H)
1. Onbehandelde lijnolie	1,4467	0,7989	0,3343	302	0	85,1	14,8	99,9
2a. Polymeren uit lijnolie	1,4798	0,8749	0,3246	664	3	85,8	13,7	99,5
b. Monomeren uit lijnolie	1,4616	0,8351	0,3290	306	1	85,3	14,1	99,4
3a. Polymeren uit houtolie	1,4769	0,8694	0,3249	649	2,8	85,4	13,9	99,3
b. Monomeren uit houtolie	1,4627	0,8341	0,3300	307	1	85,5	14,1	99,6
4. Polymeren uit papaverolie	1,4738	0,8578	0,3275	614	1,7	85,8	14,1	99,9

liezen te verminderen en betere standoliën te krijgen door katalysatoren te gebruiken, waardoor het proces veel sneller verloopt. De bekendste katalysatoren zijn:

1. metalen (hydrogeneringskatalysatoren).
2. organische verbindingen, bijv. geoxydeerde hogere aromaten.
3. gasvormige katalysatoren, bijv. HCl, BF₃, SO₂.

De SO₂ methode, die door *Waterman* en *Vlodrop* gevonden en uitgewerkt is, bleek bij laboratoriumproe-

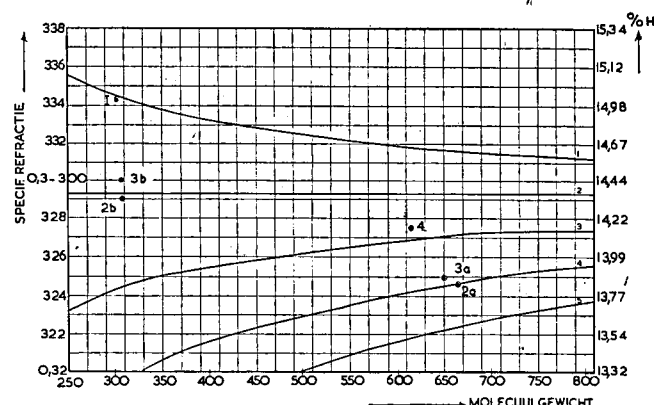


Fig. 2. Ringanalyse-diagram. De lijnen 1, 2, 3, enz. geven het verband aan tussen specifieke refractie, molecuulgewicht en waterstofgehalte van resp. paraffinen, verzadigde monocyclische, dicyclische koolwaterstoffen, enz. Hierin zijn de waarden uit tabel I uitgezet.

ven een behoorlijke versnelling te geven. Er werd een octrooi op verkregen en de firma *Schoen* paste het in de praktijk toe met licentie van I.C.I. (*Waterman*)I(C.I.)S(*choen*) proces).

De versnelling bleek nu echter niet zo groot te zijn als te verwachten was, waarschijnlijk door onvoldoende menging van het SO₂ gas met de olie. Bij de laboratoriumproeven was namelijk gebruik gemaakt van een goede klokroerder, terwijl het gas in de praktijk zonder roeren in de olie wordt geleid, omdat anders lastige schuimvorming optrad.

Bij nieuwe laboratoriumproeven³⁾ bleek nu, dat verhoging van de temperatuur (met behoud van de katalytische werking van het SO₂) zo'n gunstige invloed had, dat het mogelijk werd de werkwijze continu uit te voeren in een eenvoudig apparaat.

Een goede indruk van de verkregen versnellingen t.o.v. de zuiver thermische polymerisatieproeven krijgt

men uit de constante K, waarvoor *Cannegieter* de volgende betrekking aanneemt:

$$\log \eta_{t_2} - \log \eta_{t_1} = K(t_2 - t_1).$$

Deze formule geeft dus het verband tussen de viscositeit en de reactieduur.

Tabel II.

No.	Omschrijving proef	t (°C)	K. 10 ³
I	Discontinue Laboratoriumproef	294	35
VI	SO ₂ als katalysator	310	66
VII	Goede klokroerder	350	180
Cijfers opgegeven door Cannegieter			
1	Technisch, thermisch, lijnolie, zonder SO ₂	300	4
2	Idem mer 215 g SO ₂ per 100 l olie/uur	300	13
3	Lijnolie	250	0,7
4	Houtolie	250	55

'In tabel II (zie ook figuur 3) zijn de resultaten van enige laboratoriumproeven samengevat, die discontinu („in batch”) uitgevoerd werden. Duidelijk is de versnellende werking van de verhoging van de temperatuur te zien. Bij de hoogste temperaturen is de K-waarde niet constant gedurende de gehele proef; de opgegeven waarden bij 310° C en 350° C zijn berekend uit de begin- en eindwaarden van de viscositeit.

Ter vergelijking zijn enige door *Cannegieter* bij de technische polymerisatie bepaalde K-waarden opgenomen, waaruit blijkt, dat de katalytische polymerisatie in het groot (partij van 800 l) veel langzamer verloopt dan de eveneens katalytische polymerisatie op laboratoriumschaal, waarbij een betere menging met het SO₂ optreedt.

Toen bij de discontinue laboratoriumproeven met SO₂ bleek, dat bij 350° C in ongeveer 5 minuten een standolie verkregen werd, die voldeed aan de eisen van Normaalblad N 598, werd een laboratoriumtoestel geconstrueerd, waarin continu gewerkt kon worden (figuur 4).

De in spiraalbuis B voorgewarmde olie werd in het

Tabel III.

Continue proef	Met SO ₂	Met N ₂	Eisen Normaalblad N 598
Temp. mengvat D	345—350°C	345—350°C	
reactiespiraal E	360°C	360°C	
cm ³ olie/minuut	41	43	
Refractie n _D ²⁰	1,4904	1,4864	1,4880—1,4910
Viscositeit in poises	29	8	20—60
Joodgetal	118	135	110—130
Zuurgetal	11,6	9,7	max. 16
Polymerisatieconstante K	131.10 ⁻³	94.10 ⁻³	

vat D intensief gemengd met het SO₂ gas en opgezogen in de reactiespiraal, die door het metaalbad

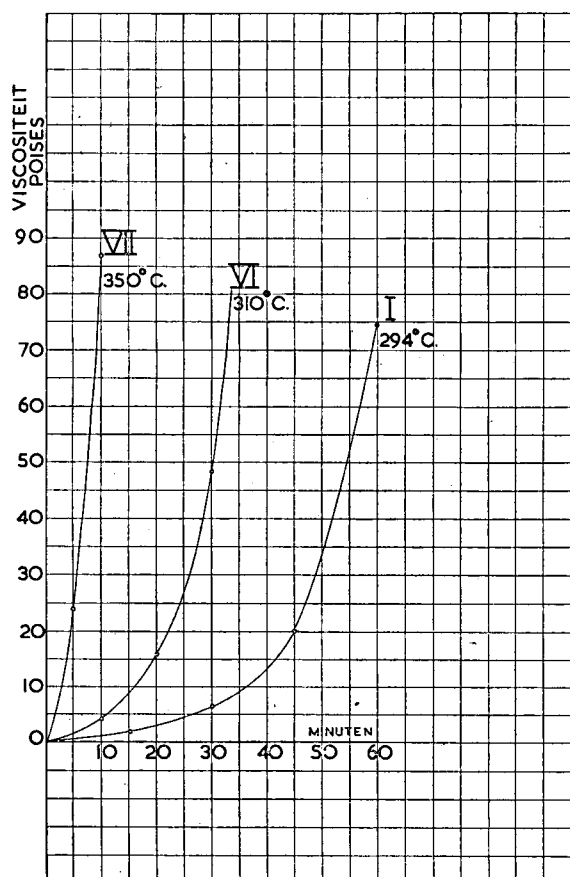


Fig. 3. Versnelling van de polymerisatie door temperatuurverhoging bij de niet-continue laboratoriumproeven met SO₂ als katalysator.

E verwarmd werd. De afmetingen van de spiralen zijn: lengte 3 m, doorsnede 1 cm. De hoeveelheid olie in het mengvat werd constant gehouden op 150 cm³; zodat de olie daarin gemiddeld 2½ minuut verbleef, wanneer de capaciteit van het toestel bijv. 60 cm³/minuut was (= ca. 90 l/24 uur).

In het mengvat vond dus al een gedeelte van de polymerisatie plaats.

Wanneer aangenomen werd, dat de reactiespiraal geheel met olie gevuld was, kon de verblijftijd in het toestel berekend worden op 6 à 7 minuten; dit is in werkelijkheid wel iets korter, omdat de spiraal met een mengsel van olie en SO₂ gevuld is.

In tabel III zijn de resultaten van twee onder dezelfde omstandigheden uitgevoerde proeven weergegeven, waarvan de eerste met SO₂ als katalysator, terwijl bij de tweede stikstof in plaats van SO₂ doorgevoerd werd. Hieruit blijkt,

1e. dat bij deze temperatuur ook de thermische polymerisatie sneller gaat en

2e. dat de katalytische werking van het SO₂ ook bij deze hogere temperatuur behouden blijft.

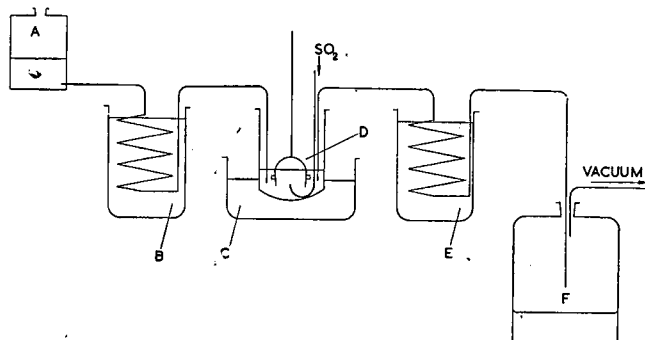


Fig. 4. Schema van het laboratoriumtoestel voor de continue standoliebereiding.

De met dit toestel verkregen oliën onderscheiden zich bij verproeven niet van op gewone wijze bereide standoliën.

Op het ogenblik worden proeven verricht met een verbeterd toestel van grotere capaciteit, dat geheel gesloten is en elektrisch verwarmd wordt. Hiermede zal het mogelijk zijn nauwkeurige metingen te verrichten aangaande rendement, SO₂ verbruik, aard en grootte der verliezen, warmteverbruik, enz.

Over de met dit toestel bereikte resultaten zal later uitvoerig bericht worden.

Discussie:

Dr. D. Cannegieter.

1. In de tabel werd opgegeven als polymerisatieconstante met SO₂ bij een discontinue laboratoriumproef 35×10^{-3} , terwijl als constante van een proef op technische schaal met SO₂ bij dezelfde temperatuur een waarde van 13×10^{-3} gevonden werd.

Dit werd aan een betere menging bij de laboratoriumproef toegeschreven. Ook de grootte van het reactievat heeft hierop invloed. Ook zonder SO₂ verloopt de polymerisatie nl. sneller in een klein vat dan in een grote ketel.

Antwoord: Ook bij onze proeven is gebleken, dat de polymerisatie van kleine hoeveelheden veel sneller verloopt dan die op technische schaal.

2. Dat de polymerisatie van lijnolie en houtolie beide aan dezelfde formule voldoen, wijst erop, dat aan de polymerisatie van lijnolie een verschuiving van geïsoleerde dubbele bindingen tot geconjugeerde dubbele bindingen voorafgaat.

Antwoord: In het algemeen kan men dit wel verwachten.

Ir. J. F. Clausen.

Spreeker heeft medegedeeld, dat de polymerisatie met SO₂ op technische schaal veel ongunstiger verliep dan op laboratorium-schaal.

Als maatregel hiertegen wordt verhoging van de temperatuur van 290 tot 350° C vermeld. Moet hieruit worden geconcludeerd, dat de werkwijze bij 290° niet uitvoerbaar is, ook al past men een optimale verdeling van SO₂ in de olie toe? (bijv. door middel van een turbineroerder).

Antwoord: Bij de optimale verdeling van het SO_2 in de olie, zoals die bestond bij de discontinue laboratoriumproeven, was de reactieduur voor het bereiken van een viscositeit van 20 poises ongeveer 45 min (vgl. de grafiek in fig. 5). Het discontinue SO_2 -procédé is dus wel mogelijk bij 290°C , maar voor een continu proces is deze tijd te lang. Bij 350°C is de reactieduur ong. 5 min, wat een continu proces in een klein toestel mogelijk maakt.

Dr. J. J. A. Blekkingh.

Hoeveel monomere ringverbindingen ontstaan onder de verschillende omstandigheden?

Wat is bekend over de invloed van de monomere ringverbindingen op de droging en andere eigenschappen van de gepolymeriseerde olie?

Mededeling: Onze ervaring is, dat monomere ringverbindingen in geïsommeriseerde lijnolie een slechte invloed hebben. Er is een nieuw product, ILO (geïsommeriseerde lijnolie met ca. 50 % van de vetzuren met geconjugeerde dubbele bindingen), waarin alle monomere ringverbindingen ontbreken. Daardoor treedt zg. nakleven van de film niet op en er ontstaan harde films. Zeer snelle polymerisatie van ILO is mogelijk, ook bij wat lagere temperaturen.

Antwoord: In het geval van lijnolie-esters, gepolymeriseerd bij 300°C (thermisch), bedroeg de door destillatie uit het polymerisatieproduct afgescheiden hoeveelheid monomeer ongeveer 40 %. Hieruit werd na hydrogeneren en loodzoutscheiding 30 % (dus 12 % van de oorspronkelijke hoeveelheid) vloeibaar product verkregen, dat volgens de ringanalyse gemiddeld één ring per molecuul bevatte.

Deze ringvormige monomeren schijnen inderdaad een minder gunstige invloed op drogen en doorharden uit te oefenen. Een systematisch onderzoek van de eigenschappen van dergelijke verbindingen zou zeer gewenst zijn.

Door ons zijn hierover nog geen proeven verricht en ook geen ILO-producten onderzocht.

Dr. Ir. J. van Loon.

1. Het door anderen reeds verrichte onderzoek met betrekking tot het ontstaan van conjugatie en cyclisering bij de polymerisatie van sterk onverzadigde vette oliën lijkt mij wat te summier en eenzijdig belicht. Ik denk hierbij aan het reeds lang geleden verrichte op dit gebied, o.a. van van der Hulst, Roszmann, Pestemer en mijzelf. Het door Ir. Pennekamp verrichte werk is in vele opzichten een bevestiging langs andere weg van vroegere onderzoeken op dit gebied.

Antwoord: Met het oog op de beperkte tijd is afgezien van een uitvoerige bespreking van vroegere onderzoeken. De bedoeling, die bij ons onderzoek heeft voorgezeten was inderdaad het aantonen van de cyclisering langs andere weg, dus door middel van de z.g.n. ringanalyse.

2. Is de toegepaste bepaling van het gemiddelde molecuulgewicht verantwoord, gezien de wel zeer uiteenlopende literatuurgegevens op dit gebied? Hoe stelt de spreker zich het dimeer van lijnolie of houtolie voor met drie ringen? Mag de ringanalyse daarom hier in deze vorm worden toegepast?

Antwoord: Inderdaad kan de bepaling van het G.M.G. vrij grote afwijkingen geven. Door de toegepaste destillatie is het echter toch waarschijnlijk, dat we hier met de dimeerfractie te doen hebben.

Zoals uit het diagram te zien is, maakt een vrij grote verschuiving in molecuulgewicht niet zoveel uit in ringengehalte.

Het is ons nu nog niet mogelijk een structuurformule te geven van een dimeer met drie ringen.

3. Het is niet zeker, dat cyclisering van de monomeren tot zesringvorming voert; volgens mij waarschijnlijk niet. (Verfkronek, Sept. 1944).

Antwoord: Het aantal C-atomen in een bepaalde ring is door de ring-analyse niet te vinden; hiervoor zou dus een andere identificatiemethode toegepast moeten worden. Het ontstaan van bijv. zevenringen zou tevens inhouden, dat de theorie van Kappelmeier niet opgaat.

4. De continue bereiding van houtolie-standolie is niet geslaagd, omdat aan de spiraalwand — dit in tegenstelling met hetgeen in het midden van de buis gebeurt — een sterkere indikking optrad. Daardoor is de vloeistofstroming aan de wand langzamer dan midden in de buis en wordt de standolie niet homogeen van samenstelling. Is dit hier ook nagegaan? Deze kwestie lijkt mij van belang bij een technische uitvoering, waarbij allicht nog dikkere spiraalbuizen gebruikt zullen worden en het genoemde effect sterker zou kunnen optreden.

Antwoord: De met het toestel verkregen standolie zag er goed homogeen uit en vertoonde bij verdunnen met lakbenzine ook geen bezinsel van te ver gepolymeriseerde bestanddelen. Het genoemde bezwaar schijnt zich hier dus niet zo sterk voor te doen.

Dr. J. Rinse.

1. Uit de ringanalyse volgt, dat per vetzuurketen ongeveer één ring voorkomt; zowel bij de monomeren als bij de polymeren. Indien een Diels-Alder reactie verloopt, zou het aantal ringen per vetzuurgroep geringer zijn, nl. één ring per twee vetzuurketens of twee ringen per drie vetzuren. In verband met de aanwezigheid van gecycliseerde monomeren rijst de vraag, of de polymerisatie wellicht zal verlopen tussen de gecycliseerde monomeren. In dat geval zou dus een Diels-Alder reactie plaats vinden. Verder bestaat de mogelijkheid, dat een gecycliseerd monomeer reageren kan met één of twee vetzuurketens, die een geactiveerde methyleengroep bevatten en dat tegelijkertijd de laatstgenoemde vetzuurketen isomeriseert en vervolgens cycliseert, waardoor dus twee ringen zijn verkregen uit twee vetzuurketens of drie uit drie vetzuurgroepen.

Antwoord: De reactiviteit van de gecycliseerde producten schijnt minder groot te zijn dan van de vetzuren met geconjugeerde dubbele bindingen. Ook zal een vetzuur met een actieve methyleengroep, nadat deze gereageerd heeft, waarschijnlijk niet meer zo gemakkelijk isomeriseren.

2. Bij de verhitting op 350°C zal vermoedelijk wel enige ontleding door kinking plaatsvinden, waarna de vluchtige producten in vacuum worden verwijderd. Kan opgegeven worden hoe groot deze verliezen zijn? Deze zouden wel eens beslissend kunnen zijn voor de technische waarde van het procédé. Voorts zij gewezen op de mogelijkheid, de polymerisatie te versnellen door middel van metalen, bijv. aluminium. Is hiermede reeds een bepaling gedaan?

Antwoord: De hogere temperatuur zal een grotere ontleding tengevolge hebben; dit wordt echter weer gecompenseerd, doordat de olie bij deze werkwijze maar zeer kort aan de hoge temperatuur is blootgesteld.

De juiste grootte van de verliezen is niet bekend; wij hopen hierover gegevens te verkrijgen door proefnemingen met een nieuw, geheel gesloten toestel.

Zoals ook in de voordracht aangeduid is, zijn er vele polymerisatiekatalysatoren. In het beschreven toestel is echter tot nu toe alleen de katalytische werking van het SO_2 onderzocht.

¹⁾ Waterman, H. I., Boer, J. H. de en Houtman, J. P. W., Proc. Koninkl. Akad. Wetenschap. 50, 1181 (1947).

²⁾ Waterman, H. I., Cordia, J. P. en Pennekamp, B., Research 2, 483 (1949).

³⁾ Waterman, H. I., Hak, D. P. A. en Pennekamp, B., J. Am. Oil Chem. Soc. 26, 8, 393 (1949).

Enkele onderzoeken uit het Laboratorium voor Physiologische Chemie der Rijksuniversiteit te Utrecht *)

Inleiding

door H. G. K. Westenbrink.

577.1

De onderzoeken, waarover mijn medewerkers F. G. D. Meyer, Dr. E. Hecht, M. W. Bosch, Dr. G.

*) Korte verslagen van de voordrachten gehouden op de Vergadering van de Nederlandse Vereniging voor Biochemie (Sectie der Nederlandse Chemische Vereniging), op Zaterdag 10 December 1949 te Utrecht.

Smits en Dr. E. Florijn in de Vergadering van de Nederlandse Vereniging voor Biochemie, gehouden te Utrecht op 10 December 1949, hebben gesproken en waarvan hieronder korte verslagen volgen, maken op de laatste, die van Dr. Florijn na, deel uit van het algemene werkprogramma van dit laboratorium. De

hieraan ten grondslag liggende gedachte is, door middel van biochemische werk- en denkmethodes door te dringen tot het mechanisme van het ontstaan van de door de arts waarneembare ziekteverschijnselen. Reeds vele jaren geleden heb ik mijn bedoeling uiteengezet voor de polyneuritis, die optreedt tengevolge van vitamine B₁ gebrek, en het onderzoek volgens de toen geschetste lijnen maakt nog steeds een belangrijk onderdeel van ons werk uit. In dit geval gaat het er om, de primaire reactiestoringen te vinden, die een gevolg zijn van het verdwijnen van het aneurine uit de verschillende dierlijke weefsels, deze in samenhang te brengen met daaruit voortvloeiende secundaire storingen, enz., tot wij tenslotte komen tot een volledig begrip van de zogenaamde deficiëntieverschijnselen. Voorbeelden van hierop betrekking hebbende onderzoeken geven de voordrachten van de heren Meyer en Smits. Van een analoge gedachtengang gaan uit: onderzoeken, die ten doel hebben bepaalde spierziekten en botziekten beter te leren begrijpen. De voordracht van de heer Bosch over de eiwitten van de spieren maakt een onderdeel uit van dit werk.

De onderzoeken van Dr. Hecht over de bloedstolling met het oog op het verkrijgen van meer inzicht in de haemophilie of bloederziekte, waarmee hij zich reeds vele jaren bezig had gehouden voor hij aan het onder mijn beheer staande laboratorium verbonden

werd, passen ook geheel in dit algemene werkprogramma.

Anders is het gesteld met het onderwerp, dat in de voordracht van Dr. Florijn aan de orde gesteld werd. Dit is voortgekomen uit het contact, dat door de heer Florijn onderhouden wordt met de Kliniek voor Inwendige Ziekten te Utrecht. Wij menen door dit biochemische werk meer inzicht te hebben verkregen in een therapeutische methode. Het gaf ons echter bovendien aanleiding tot onderzoeken over de kinetica van enzymatische reacties.

Al het besproken werk moet tot het „team-work” gerekend worden. De voornaamste medewerkers zijn in het onderstaande na de spreker genoemd. Er zijn echter vele anderen, die door gedachtenwisseling of kritische belangstelling aan het verkrijgen der uitkomsten een werkzaam aandeel gehad hebben.

De in het middaguur gegeven demonstraties gaven een overzicht van de bij de besproken onderzoeken gebruikte methodes. Naast het tonen van verschillende apparaten stelden wij ons hierbij in het bijzonder ten doel inlichtingen te geven over de moderne methodes ter bepaling van tussenproducten der koolhydraatstofwisseling, t.w. pyrodruivenzuur, melkzuur, azijnzuur, citroenzuur, acetaldehyde, acetoïne, alsmede over de bereiding van adenosinetriphosphaat, adenosine-5-phosphaat en 1-glucosephosphorzuur (Cori-ester).

Over anaerobe omzettingen van pyrodruivenzuur in homogenaten van varkenshartspier

577.158.17 : 547.484.2

door F. G. D. Meyer, mede namens M. Gruber.

Het gehalte aan aneurinepyrophosphaat (APP) van dierlijke weefsels is ons thans tamelijk goed bekend. Ook zijn wij enigszins ingelicht over het verdwijnen van deze stof uit de organen bij het ontbreken van aneurine in het voedsel. Het APP staat met meer of minder zekerheid bekend als de prosthetische groep van verschillende enzymen, voorkomende in het dierlijke lichaam, d.w.z. 1. de pyrodruivenzuuroxydase, 2. de carboxylase, 3. een enzyme, dat de binding van CO₂ aan pyrodruivenzuur tot oxaalazijnzuur bewerkstelligt, en 4. een enzyme, dat de dismutatie van pyrodruivenzuur tot melkzuur, azijnzuur en CO₂ teweegbrengt. Al deze enzymen zijn dus betrokken bij de een of andere reactie van het pyrodruivenzuur. Hoe het APP der weefsels over deze enzymen verdeeld is, is onbekend. Ook weten wij niets over de verhouding van het verdwijnen dezer enzymen bij aneurine-vrije voeding. Kennis hieromtrent zou ons veel verder brengen tot het begrijpen der stofwisselingsstoringen en daaruit voortvloeiende ziekteverschijnselen, optredende bij aneurine-deficiente voeding.

Als inleiding tot dit vraagstuk hebben wij de anaerobe pyrodruivenzuur stofwisseling van de varkenshartspier bestudeerd. Dit materiaal werd gekozen omdat het gemakkelijk in voldoende hoeveelheid te krijgen is en Green c.s. er enkele enzymen uit geïsoleerd hebben, die met de decarboxylering van het pyrodruivenzuur in verband staan.

Spiermassa werd fijn gemalen in de Latapiemolen en gesuspenderd in fosfaatbuffer van de pH 6.2, waaraan een weinig Mn-zout was toegevoegd. Dit milieu was, hoewel zeer weinig fysiologisch, voor dit

oriënterende onderzoek het meest geschikt. Na toevoeging van Na-pyruvaat werd bij 37° C in een stikstofatmosfeer de CO₂ productie gemeten, alsmede de verdwijning van het toegevoegde pyrodruivenzuur en de vorming van acetaldehyde, acetoïne, melkzuur, azijnzuur en citroenzuur.

Acetaldehyde- en citroenzuurvorming werd nooit vastgesteld.

Vergelijkt men de CO₂-productie van een vers homogenaat zonder en met toevoeging van pyruvaat, dan blijkt uit het laatste een aanzienlijke hoeveelheid CO₂ gevormd te worden. Deze CO₂ productie wordt veel kleiner, wanneer men de fijngemalen hartspier 24 uur of langer bij 0° C bewaart. Zij wordt weer volkomen hersteld door op 300 mg weefsel 5 γ APP toe te voegen. Blijkbaar wordt dus bij 0° en pH 6.2 de prosthetische groep van een of meer enzymen, die met de vorming van CO₂ uit pyrodruivenzuur in verband staan, afgesplitst zonder dat het eiwitdeel dezer enzymen wordt gedenatureerd. Op het verse weefsel heeft de toevoeging van APP geen of een zeer kleine invloed.

Wordt echter aan het homogenaat van vers weefsel behalve 5 γ APP ook nog 6 γ aneurine toegevoegd, dan treedt een kleine, doch met zekerheid vastgestelde verhoging der CO₂ productie op. De verklaring van dit verschijnsel is ons nog niet duidelijk. Misschien heeft het iets te maken met het mogelijke voorkomen van een prosthetische groep, waarin meer dan een molecule aneurine voorkomt. Het zou ook kunnen zijn, dat het toegevoegde APP voor een groot deel gebonden wordt aan een inactief eiwit en daar-

door niet beschikbaar is voor de binding aan de apoenzymen, die met de CO_2 -productie in verband staan. Het aneurine zou dan het APP van dit inactieve eiwit verdringen, zodat het zich aan de apoenzymen zou kunnen binden. Daar dit aneurine effect uitsluitend bij vers weefsel wordt waargenomen zouden wij verder moeten aannemen, dat het eiwit, dat het APP „afvangt”, bij het bewaren van het weefsel bij 0°C verloren gaat.

De toevoeging van 1000 γ aneurine heeft het omgekeerde effect, nl. verlaging van de CO_2 productie. De verklaring hiervoor kan zijn de verdringing van het APP van de enzymen door het structureel verwante aneurine.

De uitkomsten van de bepaling van de verdwijning van het pyrodruivenzuur en van de vorming van de andere reactieproducten dan het CO_2 wijzen er niet op, dat door kleine of grote hoeveelheden aneurine het reactieverloop principieel gewijzigd wordt.

Bij 0°C bewaarde homogenaten blijken minder pyrodruivenzuur om te zetten dan homogenaten in verse toestand en ook minder acetoïne te vormen. Voegen we aan een bewaard homogenaat APP toe, dan zien wij naast de stijging van de CO_2 productie een toeneming van het pyrodruivenzuurverbruik, en een toeneming in de vorming van acetoïne. Er wordt minder CO_2 gevormd dan met de stijging in de acetoïne vorming overeenkomt. Ook leidt de toevoeging van APP tot de vorming van minder melkzuur. Quantitatieve bewerking van het volledige cijfermateriaal leerde ons o.a. dat er in varkenshartspier een zogenaamde CO_2 -fixatiereactie optreedt, welke door een enzyme met APP als prosthetische groep gekatalyseerd wordt. Deze reactie lijkt bovendien „co-enzyme linked” te zijn met de oxydatie van melkzuur tot pyrodruivenzuur en het lijkt er verder op, dat ook het azijnzuur nog bij de CO_2 -fixatie betrokken is.

Verdelingschromatographie der phosphatiden in verband met de bloedstolling

545.844 : 547.95 : 612.112.5

door E. Hecht, mede namens Ph. Jacobs, L. Harenberg en Chr. Mink.

Volgens *Howell* is zowel de thermostabiele activator van de eerste phase der bloedstolling (d.w.z. van de omzetting van prothrombine in thrombine), die aan dierlijke weefsels kan worden onttrokken door lipoïde-oplosmiddelen, als de actieve groep van in water oplosbare stoffen, die de genoemde omzetting tot stand brengen, identiek met het phospholipoïde kephaline. De thermolabiliteit van deze in water oplosbare activatoren (thrombokinasen, thromboplastinen) zou slechts schijn zijn; de verklaring zou zijn, dat bij verhitting het actieve principe meegesleurd wordt door het ontstane eiwitneerslag.

Hetgeen men gewoonlijk kephaline noemt, is zeker een mengsel van verschillende stoffen, wier bouw analoog is aan die van de van oudsher met die naam aangeduide stof, bestaande uit glycerol, vetzuren, phosphorzuur en colamine (aethanolamine), en die over het algemeen een vrije aminogroep bezitten. Bovendien bevatten practisch alle preparaten, waarmee tot dusver gewerkt werd, verontreinigingen van onbekende aard. Het doel van ons onderzoek, dat werd uitgevoerd met preparaten uit hersenen, was uit te maken, of inderdaad het gewone colamine bevattende kephaline, of wel een ander kephaline, eventueel zelfs een andere stof, aanwezig in het mengsel van kephalinen, de actieve stof is.

Uit proeven met sterk gezuiverde kephalinen en nauw verwante stoffen, die nog NH_2 -groepen bezitten (bijv. inositolphosphatiden, lysokephaline) bleek, dat tussen het gehalte aan aminostikstof en de activiteit geen verband bestaat.

Bij zodanige behandeling van een actief preparaat, dat kon worden aangenomen, dat de kephalinen volledig in hun componenten gesplitst waren, ging ook de activiteit verloren.

Ondanks acetylering van de aminogroep der kephalinen bleef de activiteit behouden. (De acetylering was echter niet volledig).

Bij desaminering in het toestel van *Van Slijke* bleef de activiteit soms ongewijzigd, soms ging zij gedeeltelijk verloren. Bovendien stelden wij door

papierchromatographie vast, dat de NH_2 bevattende fracties geen stollingsactiviteit hadden.

De uitkomsten dezer proeven maken het naar onze mening zeer waarschijnlijk, dat de kephalinen of niets te maken hebben met het stollingsactieve principe, of dat de NH_2 groep daarvoor van geen betekenis is.

Door papierchromatographie, die vóór ons nog niet op de bloedstollingsvraagstukken werd toegepast, werd verder vastgesteld, dat de door ons onderzochte „kephaline”-preparaten naast colamine en serine in gebonden vorm ook nog glutaminezuur bevatten. Dit werd met behulp van vijf verschillende loopvloeistoffen en door gebruik te maken zowel van de „stijgende” als van de „dalende” methode gevonden. Wij vermoeden, dat er ook een glutaminezuur bevattende kephaline bestaat. Wij vonden nl. dat voor serine-kephaline de R_F -waarde 0.15 kleiner is dan de R_F -waarde voor vrij serine. Hetzelfde geldt voor de stof, waarvan glutaminezuur afgesplitst kan worden en het vrije glutaminezuur. De R_F -waarde voor colamine-kephaline is daarentegen 0.15 groter dan die voor de base colamine.

Het glutaminezuur schijnt zowel in een bindingsvorm voor te komen, waarbij een COOH -groep gereageerd heeft en de NH_2 -groep vrij gebleven is (positieve ninhydrinereactie), als in een vorm, waarbij de NH_2 -groep niet meer vrij is (waargenomen bij ei-kephaline). De laatste vorm zou kunnen verklaren, waarom de bepaling der aminostikstof volgens *van Slijke* in bepaalde kephalinepreparaten na hydrolyse een hogere uitkomst geeft dan vóór hydrolyse.

De uitkomsten betreffende de NH_2 -componenten na hydrolyse, verkregen voor hersenkephalinen, gelden ook voor ei-kephalinen. Beide bevatten dus colamine, serine; glutaminezuur en buitendien waarschijnlijk sphingosine, laatstgenoemde stof in hoeveelheden, die moeilijk door verontreiniging met sphingomyelinen verklaard kunnen worden. De mening van *Chargaff*, dat het ei-kephaline uitsluitend colamine bevat, kunnen wij dus niet delen.

door M. W. Bosch.

Als onderdeel van de in dit laboratorium ondernomen onderzoeken over de chemische veranderingen, die kunnen worden vastgesteld in de spieren van mensen, lijdende aan verschillende spierziekten, werd een poging gedaan het voor normale spier karakteristieke electrophorese-diagram te verkrijgen.

De eiwitten van de skeletspier deelt men op grond van hun oplosbaarheid in verdunde zoutoplossingen als volgt in¹⁾:

a. myosines (myosine, actomyosine), extraheerbaar met de zwak alkalisch gemaakte 0.5 m KCl oplossing van *Greenstein* en *Edsall*²⁾. De langgerekte polypeptidetekens van deze eiwitten (die plm. 40 % van de spiereiwitten uitmaken) liggen met hun hoofdas evenwijdig aan de lengterichting van de spiercel;

b. eiwitten, die min of meer ingesloten liggen tussen de lange polypeptideketens van de myosines en die eventueel door zwakke bindingskrachten aan deze ketens gehecht zijn. Zij kunnen reeds met sterker verdunde zoutoplossingen dan de bij de extractie van de myosines gebruikte uit het fijngemaakte spierweefsel verwijderd worden;

c. in bovengenoemde zoutoplossingen niet oplosbare eiwitten, die minder dan 20 % van de totale hoeveelheid spiereiwit uitmaken.

Onder de skeletspieren, gekenmerkt door de zogenaamde dwarsstreping in gepolariseerd licht, bevinden zich typische witte en typische rode spieren en vele spieren van een intermediair karakter. Dit kleurverschil berust op een verschil in myoglobinegehalte. Het myoglobine vertegenwoordigt ook bij de rode spieren slechts een gering percentage van de onder b genoemde eiwitten.

Naast de dwarsgestreepte skeletspieren treft men in het lichaam zogenaamde gladde spieren aan, o.a. de spieren van de maag.

De meest geschikte concentratie van een eiwitoplossing voor een electrophorese proef is 2 %. Daardoor levert het onderzoek van de myosines grote moeilijkheden op. Bij deze concentratie zijn hun oplossingen nl. zeer visceus, terwijl zij een sterke lichtverstrooiing vertonen. Wij hebben ons daarom voorlopig beperkt tot het onderzoek van de sub b genoemde eiwitten.

De extracten van de spieren werden bereid door de spieren fijn te wrijven met zand en zoutoplossing (buffer), bij ca. 2° C. Vervolgens werd tegen dezelfde of een andere buffer gedialyseerd gedurende een of meer dagen. Hierbij wordt de structuur van de spier verbroken en de eiwitten in een milieu van een bepaalde pH gebracht. Van deze pH zijn lading en complexvorming der eiwitten afhankelijk.

Nadat aangetoond was, dat van een en hetzelfde spierextract met een zeer grote mate van reproduceerbaarheid diagrammen vervaardigd konden worden met slechts een klein verschil tussen het z.g.n. „stijgende” en „dalende” beeld, werd vastgesteld dat extracten op overeenkomstige wijze bereid uit dezelfde spieren van verschillende konijnen analoge diagrammen opleverden.

Teneinde de meest karakteristieke diagrammen te

verkrijgen van de verschillende spieren werden de invloed van verschillende buffers, de invloed van de pH, de invloed van veroudering van het extract en de invloed van de duur van de dialyse bestudeerd.

Het bleek mogelijk de sub b genoemde eiwitten te extraheren met een zoutoplossing van $\mu = 0.13$ en

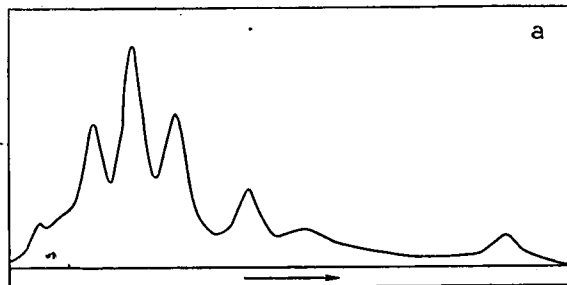


Fig. 1a. Electrophoresediagram van de witte spieren van het konijn. Extractie en dialyse met KCl-phosfaat buffer. Ontwikkeld bij 225 V en 35mA. $t = 14\ 000$ sec. Stijgende kolom. Extract één dag oud.

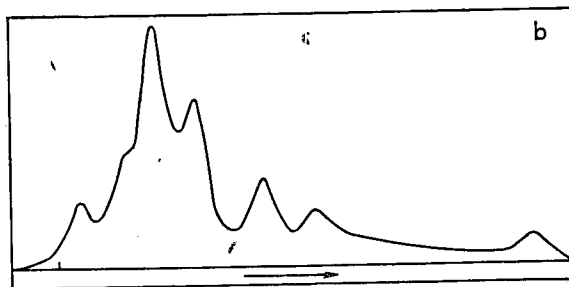


Fig. 1b. Electrophoresediagram van de witte spieren van het konijn. Extractie en dialyse met KCl-phosfaat buffer. Ontwikkeld bij 225 V en 35 mA. $t = 13\ 100$ sec. Stijgende kolom. Extract acht dagen oud.

pH 7.2³⁾, die ook voor de dialyse en voor de vulling van de electrophoresecel gebruikt werd. Dan kon met dialyseren gedurende één dag worden volstaan. Dit

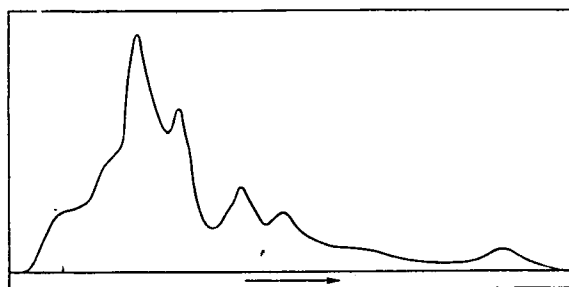


Fig. 2. Electrophoresediagram van de witte spieren van het konijn. Extractie met *Greenstein-Edsall* oplossing. Dialyse tegen KCl-phosfaat buffer. Ontwikkeld bij 225 V en 35 mA. $t = 13\ 000$. Stijgende kolom. Extract vijf dagen oud.

is van belang daar bij langdurige dialyse en ook bij het laten staan van de extracten, veranderingen in het diagram optreden; verg. Fig. 1a en 1b.

Dat met de door ons gebruikte extractiemiddelen extractie plaats heeft van alle hierin oplosbare eiwitten bleek uit het feit, dat wij van een extract, bereid met de alkalisch gemaakte 0.5 m KCl-oplossing van *Greenstein* en *Edsall* (waarin ook de myosines kunnen oplossen) na dialyse tegen de anders voor

extractie en electrophorese gebruikte buffer (waarin de eerst opgeloste myosines weer neerslaan) diagram-

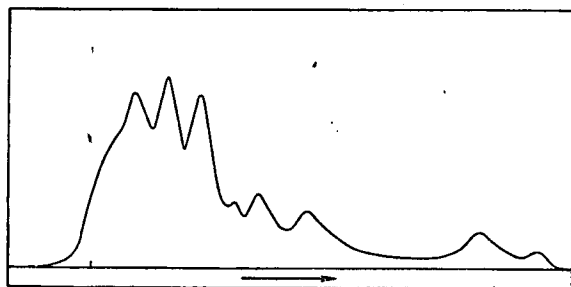


Fig. 3. Electrophoresedigram van de rode spieren van het konijn. Extractie en dialyse met KCl-phosfaat buffer. Ontwikkeld bij 225 V en 35 mA. $t = 10\,500$ sec. Stijgende kolom. Extract één dag oud.

men verkregen, die analoog waren aan de bovengenoemde; verg. Fig. 1b en 2.

Na deze methodische voorstudie kon worden aangetoond dat bij het konijn hoogstens geringe verschillen

bestaan tussen de witte skeletspieren (Fig. 1a) en de rode skeletspieren (Fig. 3), doch duidelijke verschillen tussen de skeletspieren (Fig. 1a en 3) en de gladde spieren van de maagwand (Fig. 4).



Fig. 4. Electrophoresedigram van de maagspieren van het konijn. Extractie en dialyse met KCl-phosfaat buffer. Ontwikkeld bij 225 V en 35 mA. $t = 7\,210$ sec. Stijgende kolom. Extract twee dagen oud.

¹⁾ Weber, H. H., Biochim. et Biophys. Acta 4, 12 (1950).

²⁾ 0.5 m KCl + 0.03 m NaHCO_3 .

³⁾ 0.05 m KCl + 0.023 m Na_2HPO_4 + 0.01 m KH_2PO_4 .

Het ontstaan van de fysiologisch actieve vorm der vitamines in verband met de energieproductie in dierlijke weefsels

door G. Smits, mede namens E. Florijn.

577.17 B₁ : 576.311.2

Het aneurine, dat met het voedsel aan het dierlijke lichaam wordt toegevoerd, wordt in de weefsels omgezet in aneurinepyrophosfaat (APP) en gebonden aan eiwitdragers, zodat verschillende enzymen gevormd worden. Het APP kan dus als de fysiologisch actieve vorm van het vitamine aneurine beschouwd worden.

Voegt men aan bloed aneurine toe, dan wordt dit in vitro omgezet in APP. De verschillende bloedsoorten hebben een zeer verschillend synthesevermogen; dat van mensenbloed bijv. is laag, dat van rattenbloed hoog. Wij hebben daarom hoofdzakelijk met het laatste gewerkt. De belangrijkste waarnemingen, die hierbij gedaan werden, waren:

1. De witte bloedlichaampjes hebben een $160 \times$ zo hoog APP gehalte als de rode bloedlichaampjes.

2. Bij het incuberen van bloed met aneurine neemt procentueel het APP gehalte der witte bloedlichaampjes nog veel sterker toe dan dat der rode.

3. De synthese van APP door de rode bloedlichaampjes wordt in het bijzonder geremd door oxaalzuur, monojoodazijnzuur en natriumfluoride, bekende remmers van de glycolyse, d.w.z. van de vorming van melkzuur uit koolhydraat; de synthese van APP door de witte bloedlichaampjes wordt in het bijzonder geremd door kaliumcyanide, dat de celademhaling remt.

4. Bij ontbreken van glucose in het milieu, waarin zich de bloedlichaampjes bevinden, is de APP-synthese uit toegevoegd aneurine aanzienlijk verminderd.

Aangezien de glycolyse het voornaamste energieleverende proces is der rode bloedlichaampjes en de ademhaling dat der witte, terwijl glucose het voornaamste uitgangspunt is der energieleverende stofwisselingsreacties der bloedlichaampjes, moet hieruit worden besloten, dat voor de omzetting van het aneurine in zijn fysiologisch actieve vorm een aanzienlijke energietoevoer nodig is.

Ook andere vitamines, het lactoflavine, het nicotinezuuramide, het adermine moeten omgezet worden in een meer gecompliceerd gefosforyleerd product voor zij hun functie in de cel kunnen uitoefenen. Ook hiervoor zal ongetwijfeld energietoevoer noodzakelijk zijn. De mogelijkheid van voldoende energieproductie hangt niet slechts van de aanwezigheid van een voldoende hoeveelheid van het substraat der glycolyse of der verbranding af, doch ook van de aanwezigheid dezer vitamines zelf. Bij afwezigheid van aneurine, lactoflavine, nicotinezuuramide worden ongetwijfeld ademhaling en glycolyse sterk gestoord. Het ontbreken van een bepaald vitamine in het voedsel, bijv. van het lactoflavine, zal tenslotte dus ook een ongunstige invloed hebben op het vermogen van het dierlijke organisme om een ander vitamine, bijv. het aneurine, in zijn fysiologisch actieve vorm om te zetten. Wellicht kan de verdere bestudering dezer mogelijkheden nader inzicht geven in het nog zo duistere vraagstuk van de onderlinge samenhang der avitaminosen.

De invloed van urethaan en arseniet op leucaemieën en andere celwoekeringen, van een biochemisch standpunt beschouwd

door E. Florijn, mede namens T. H. J. Huisman en G. Smits.

577.1 : 616.155.392 : 547.495.1 : 546.193

Men heeft in de laatste jaren zeer indrukwekkende klinische waarnemingen gedaan ten aanzien van de

remming van de maligne celwoekering door urethaan, arseniet en enkele andere chemotherapeutica. In het

bijzonder heeft men deze stoffen gebruikt bij de behandeling van patiënten, lijdende aan verschillende vormen van leucaemie, gekenmerkt door een abnormaal hoog aantal witte bloedlichaampjes. Bij de therapeutisch werkzame doses worden ogenschijnlijk alleen de woekerende weefsels getroffen, waaruit men tot de conclusie kwam, dat deze agentia specifiek hierop inwerken. Het vraagstuk waarop dan die specifieke gevoeligheid berustte bleef echter volkomen duister. Wij menen, dat het raadsel misschien opgelost zou kunnen worden op de in het onderstaande beschreven wijze en hebben voor onze opvatting ook enkele experimentele aanwijzingen kunnen verzamelen. Wij zullen bij onze verdere uiteenzettingen uitsluitend spreken over het urethaan, daar wij hierover de meeste proeven hebben verricht. In principe blijft alles voor arseniet echter precies hetzelfde.

Urethaan is een bekende remmer van de celademhaling en van de glycolyse, de twee processen, die de energie leveren voor de levensverschijnselen, dus ook voor de synthese der celsubstantie en voor de celvermeerdering. De schakel tussen de dissimilatorische energie leverende processen en de assimilatorische energie behoevende processen wordt gevormd door het adenosinetriphosphaat, bij afkorting gewoonlijk genoemd ATP. Is de energiebehoefte groot, bijv. tengevolge van zeer actieve synthese van celmateriaal, zoals wij die mogen verwachten bij maligne groei, dan zal hierdoor veel ATP verbruikt worden, en dit zal, zoals *Meyerhof* ons heeft doen inzien, het dissimilatorische energieleverende proces tot grotere intensiteit aanzetten. Wij kunnen ons nu voorstellen, dat in een niet woekereend weefsel het bij de energieproductie betrokken enzymstelsel ten gevolge van de kleine energiebehoefte ver beneden zijn maximale capaciteit werkt, zodat het gedeeltelijk door urethaan geblokkeerd kan worden zonder dat hiervan enig gevolg waarneembaar is op de energiebehoevende synthetische processen. Bij een woekereend weefsel zal het genoemde systeem van enzymen op maximale capaciteit werken, zodat reeds door de blokkering van een zeer klein deel ervan de energieproductie kleiner wordt en ook de synthese vertraagd zal worden, zodat de woekering voor een meer of minder groot deel onmogelijk gemaakt zal worden.

Wij hebben getracht woekereend weefsel te imiteren door de stofwisseling van normale cellen te verhogen. Voor een eerste proef gebruikten wij bloed-

lichaampjes, die door toevoeging van lage en hoge concentraties aneurine kleinere resp. grotere hoeveelheden aneurinepyrophosfaat synthetiseerden. Inderdaad zagen wij bij het bloedmonster met de grootste synthese van aneurinepyrophosfaat door dezelfde dosis urethaan een veel sterkere remming dan bij het bloedmonster, waarin weinig aneurinepyrophosfaat werd gevormd.

Als tweede proefobject gebruikten wij suspensies van fijngemaakt nierweefsel, dat op stofwisselingsniveaus van verschillende hoogte werd gebracht door als gasfase lucht of zuurstof te gebruiken en daarnaast bij een proef met zuurstof dinitrophenol in het medium op te lossen. Dit geeft een oplopende reeks van drie verschillende stofwisselingsniveaus, waarbij de stofwisseling wordt uitgedrukt in de snelheid van zuurstof-opneming. Ook hierbij werd het remmende vermogen van een zelfde hoeveelheid urethaan bij verhoging der stofwisseling groter.

Als derde model voor systemen met verschillende stofwisselingsniveaus gebruikten wij gist onder anaërobe omstandigheden, al of niet met toevoeging van ammonium-ionen. Zonder toevoeging van een ammoniumzout is de stofwisseling namelijk laag, terwijl met ammoniumzout een langzaam stijgen van de stofwisseling, gemeten aan de snelheid der CO_2 -productie, tot een bepaalde maximale waarde te zien is. Wij zien hier tijdens het hoger worden van het stofwisselingsniveau de percentuele remming door het urethaan stijgen.

Uit berekeningen van *B. Leynse* en *M. Gruber* blijkt, dat het toenemen van de remming bij een grotere intensiteit van de stofwisseling kan worden verklaard door gebruik te maken van de theorie van de werking der enzymen van *Straus* en *Goldstein*. Deze theorie is een uitbreiding van de theorie van *Michaelis* en *Menten*, die bij hun berekeningen aannamen, dat de concentratie van het enzyme verwaarloosd kon worden ten opzichte van de concentratie van het substraat. Wanneer men aanneemt, dat de substraat-concentratie door de stofwisselingsnelheid wordt bepaald — anorganisch fosfaat en adenosinediphosfaat zijn immers ook substraten — en indien bovendien het ingewikkelde totale systeem van enzymen voor de berekening behandeld mag worden als een enkel enzyme, kan worden afgeleid, dat de remming met toenemende stofwisseling moet stijgen tot een maximum.

Handel en Economie

679.867.7 : 54.07

Synthetische mica.

Een van de weinige delfstoffen, welke de U.S.A. nog moet invoeren, omdat de eigen winning slechts een derde deel van de behoefte dekt, is mica. In 1948 werd, meest uit India en Brazilië meer dan 10 000 ton geïmporteerd, tot een waarde van 15 miljoen dollar.

Sinds korte tijd is het enige Amerikaanse chemici gelukt een synthetische mica te maken, welke de natuurlijke geheel kan vervangen en zelfs nog belangrijk hogere temperaturen kan weerstaan.

Teneinde hoge drukken te vermijden gebruikten zij fluorsiliciumverbindingen. Hiervan uitgaande kregen zij, tezamen met kwarts, magnesiet en bauxiet, in een elektrische oven bij 1400°C een verbinding van de samenstelling $\text{K}_4\text{Mg}_{12}\text{Al}_3\text{Si}_{12}\text{O}_{40}\text{F}_8$, welke met die van een na-

tuurlijke mica overeenkomt, als men de F door OH vervangt.

Door de corrosieve werking van het fluor moet men gebruik maken van kroezen, welke met platina zijn bekleed. Om goede kristalplaten te krijgen is tevens de vorm van de kroes van veel belang.

E. L. Krugers Dagneaux.

Litteratuur: Can. Chem. Process Ind., Febr. 1950.

338 : 661.41

De wereldproductie van chloor.

Het verbruik van chloor, zowel gasvormig als vloeibaar, neemt nog steeds toe. De afzet biedt in Amerika geen moeilijkheden in tegenstelling tot Europa, waar men overal naar mogelijkheden zoekt om deze te bevorderen.

Circa 87 % wordt bereid door de electrolyse van oplossingen van natriumchloride; de rest voor de electrolyse van oplossingen van kaliumchloride of gesmolten natrium- en magnesiumchloride. Tegen het einde van 1948 namen aan, dat er per dag circa 8 000 ton chloor bereid werd bij een capaciteit van 9 300 ton per dag.

Voor de belangrijkste chloor-producerende landen geeft men de volgende schatting voor de capaciteiten in het jaar 1949:

	Tonnen per dag	Tonnen per jaar
België	60	22 000
Frankrijk	250	90 000
Duitsland	1 400	504 000
Nederland	50	18 000
Noorwegen	30	11 000
Italië	160	58 000
Engeland	500	180 000

Zweden	100	36 000
Finland	50	18 000
Spanje	50	18 000
Zwitserland	35	13 000
Rusland	200	72 000
Rest van Europa	85	31 000
Japan	700	252 000
Korea	90	32 000
U.S.A.	5 075	1 827 000
Canada	325	117 000
Andere landen	140	50 000

De productiecapaciteit van de U.S.A. en Canada samen (2 000 000 ton) is dus nog bijna twee keer zo groot als van geheel Europa (1 081 000 ton).

E. L. Krugers Dagneaux.

Litteratuur: Die Chem. Ind., Febr. 1950.

Boekbesprekingen

92:54

Henry Monmouth Smith, Torchbearers of Chemistry. Portraits and brief biographies of scientists who have contributed to the making of modern chemistry. Academic Press Inc., Publishers, New York, 1949, 270 pag., 18 × 25 cm, \$ 8.00.

De weduwe van de historicus der chemie T. J. Moore, hoogleraar aan het Massachusetts Institute of Technology, schonk aan de chemische afdeling van dit Instituut een belangrijke geldsom ter bevordering van de waardering van de culturele waarde der chemie. Het fonds werd gedeeltelijk gebruikt voor aanschaffing van portretten van „Saints of Science”, waarvan er 252 werden gereproduceerd in dit boek. Een korte levensbeschrijving is aan elk portret toegevoegd; de volgorde is alfabetisch. Naast vele bekende afbeeldingen vindt men ook een aantal minder bekende. Het gebruikte reproductie-procédé doet helaas sommige illustraties niet volledig tot hun recht komen. Overigens een fraai uitgevoerd en zeker aanbevelenswaardig boekwerk, dat bij het doorbladeren stellig belangstelling zal wekken voor de geschiedenis van de chemie, en voor die „strange class of mortals, impelled by an almost insane impulse to seek their pleasure among smoke and vapor, soot and flame, poison and poverty”. K. Posthumus.

* * *

547.937:547.979.733

R. Lemberg and J. W. Legge. Hematin compounds and bile pigments. Their constitution, metabolism and function, Interscience Publishers, London—New York, 1949, 16 × 24 cm, XXV + 749 pp., diagrams, geb. \$ 15.00.

Er bestaat zover ik weet geen boek, waarin de bloed- en galkleurstoffen, de haematine-bevattende fermenten en de porphyrines op een zo degelijke wijze behandeld worden als in dit boek het geval is. Het geeft een buitengewoon goed overzicht van de huidige stand van onze kennis van de zo even vermelde verbindingen.

Het werk heeft een biochemische inslag, met een sterk fysisch-chemische achtergrond. Organisch-chemische structuurproblemen worden over het algemeen slechts dan aangeroerd, wanneer zij van belang zijn om het inzicht in de functie dezer verbindingen te verdiepen en de processen van het metabolisme te verhelderen. Het spaarzaam gebruik van de volledige structuurformules, welke toch in een enkele oogopslag niet kunnen worden overzien, acht ik een groot voordeel. In niet geringe mate dragen de opgenomen tabellen en grafieken er toe bij om een

duidelijk overzicht en inzicht in dit gebied chemie te verkrijgen. Het streven van de schrijvers om in de nomenclatuur dezer verbindingen meer eenheid te brengen is zeer toe te juichen. Vooral in de oudere litteratuur over bloed- en galkleurstoffen heerst op dit punt grote verwarring.

Een groot aantal pathologisch-chemische bijzonderheden worden in dit boek door de schrijvers behandeld, echter in hoofdzaak met het doel het inzicht in de normale gang van het metabolisme te verdiepen.

Het boek bevat de volgende hoofdstukken:

1. Introduction.
2. Methods of Investigation.
3. Porphyrin Chemistry.
4. Bile Pigments.
5. Hematin Compounds.
6. Hemoglobin.
7. Comparative Biochemistry of Hemoglobins.
8. Hematin Enzymes, I. The Cytochrome System.
9. Hematin Enzymes, II.
10. Chemical Mechanism of Bile Pigment Formation and Other Irreversible Alterations of Hemoglobin.
11. Hemoglobin Catabolism, I. Breakdown to Bile Pigments.
12. Hemoglobin Catabolism, II. Hematin and Porphyrins.
13. Formation of Hemoglobin and Synthesis of Porphyrins in the Animal Body.
14. Pyrrole Pigments in Evolution.

Een lijst met ruim 3000 litteratuursvermeldingen en een alfabetisch register besluiten het boek.

Over de prijs behoeft ik niets te zeggen; zo langzamerhand raakt men gewend aan de hoge prijzen van wetenschappelijke werken. De uitvoering en de druk zijn goed verzorgd. Vooral voor klinisch-chemici is het een aanbevelenswaardig boek.

P. Schlemper.

* * *

614.3:66

J. F. van Oss, Warenkennis en Technologie, Deel II, organische waren en voedingsmiddelen, Elsevier Publishing Company, inc., Amsterdam 1949. 1120 pag. f 30.— (het derde en laatste deel is dezer dagen verschenen).

In de bespreking van het eerste deel van dit werk (Chem. Wkbl. 44, 364 (1948)) is het gelijkelijk bruikbaar genoemd als studieboek en als lexicon der Warenkennis. Toen is ook reeds gezegd hoezeer schrijver er in geslaagd is te geven wat zijn bedoeling was: feitenkennis op zodanige wijze gecombineerd en geschift, dat ze voor de ontwikkeling van handel en industrie nuttig zou zijn. In het thans verschenen tweede deel is de schrijver hier opnieuw in

geslaagd, al ligt er uiteraard in zijn keuze van hetgeen hij wel en niet belangrijk vindt, een sterk persoonlijk — dus subjectief — element. Het bevat de volgende hoofdstukken:

Minerale kool. verbranding, droge destillatie, petroleum, petroleumproducten.

Inleiding tot de Organische Scheikunde.

Teer, kleurstoffen, ontplofingsmiddelen.

Alkoholen, esters, ethers, aldehyden, ketonen, organische zuren.

Granen, aardappelen, zetmeel, gommen, suikers, gisingsproducten.

Voedingsmiddelen van dierlijken oorsprong, vetten en oliën.

Vruchten en groenten, genotmiddelen, specerijen.

Naast de technologische beschrijvingen geven cijfers van wereldproductie en hier en daar informatie over kartels

en monopolies het geheel een realistisch maatschappelijk karakter, zoals bij de lucifers en bij de petroleum. Speciaal aantrekkelijk is de beschrijving van de massa-verbouw en -bewaring van graan voor de wereld-voedselvoorziening. Bijzonder zorgvuldig behandeld, als pendant hiervan, is de veeteelt, de slachterij en de vleesverwerking (hormonen!). Boeiend is ook het hoofdstuk over traansoorten.

Op velerlei gebied worden curieuse actualiteiten meegedeeld, daar waar de schrijver er wat in zag: hydrotrope zouten, solexol olieextractie, continue boterbereiding. Natuurlijk zal ieder deskundige op de plaatsen van zijn specialiteit met de schrijver van mening kunnen verschillen of fouten in bijzonderheden menen te zien. Persoonlijke kritiek zal dan zonder twijfel welkom zijn. Zeker heeft Nederland in dit boek een actueel standaardwerk voor zijn handel en industrie. Moge over nog eens tien jaar opnieuw een wederom geheel bijgewerkte uitgave verschijnen. ~

J. Straub,

Korte economische berichten

Indexcijfers van groothandelsprijzen Maart 1950.

Het door het Centraal Bureau voor de Statistiek berekende algemene indexcijfer van groothandelsprijzen voor Maart 1950, op basis 1938/39 = 100, geeft t.o.v. dat voor Februari een stijging weer van 0.3 %.

Het indexcijfer voor de voedingsmiddelen daalde met 1.1 %, tengevolge van prijsdalingen van kaas, eieren, varkensvlees en enkele graansoorten. Hiertegenover stond een geringe stijging van de marktprijzen voor aardappelen en rundvlees.

Het indexcijfer voor de hoofdgroep grond- en hulpstoffen gaf

een stijging te zien van 0.5 %. Prijsstijgingen traden op in de groepen grondstoffen voor textiel (kustzijden en katoenen garens), chemische producten (alcohol en zwavelzuur) en papier (hout- en strocellulose). Prijsdalingen deden zich voor in de groepen grondstoffen voor leder (kalfsvellen), en metaal (non-ferro metalen). In de hoofdgroep afgewerkte producten traden naast een geringe prijsdaling bij chemische producten verschillende prijsstijgingen op. Het indexcijfer van deze hoofdgroep steeg ten gevolge hiervan met 0.3 %.

P. E. Z.

Indexcijfers Groothandelsprijzen ¹⁾. (Basis Juli 1938—Juni 1939 is 100).

Groep:	Sept. 1945	Jaargemidd. 1948	1949	Sept 1949	Nov. 1949	Dec. 1949	Jan. 1949	Febr. 1950	Maart 1950
Voedingsmiddelen	182	231	243	235	265	270	275	282	279
Grond- en hulpstoffen	203	342	370	366	378	372	384	381	383
Afgewerkte producten	200	283	297	298	303	304	305	309	310
Algemeen indexcijfer	195	281	296	295	306	306	310	313	314

¹⁾ De wegingscoëfficiënten zijn vastgesteld overeenkomstig de verhoudingen in 1941.

P. E. Z.

Allerlei nieuws

op chemisch en aanverwant gebied

Crop Protection Panel of the Agriculture Group of the Society of Chemical Industry.

In de slotzitting van het Eerste Internationale Congres over Phytopharmacy, dat in September 1946 te Luik werd gehouden werd een resolutie aangenomen waarin „His Majesty's Government in Great Britain” werd uitgenodigd om het tweede congres in Engeland te organiseren.

Dit tweede zeer geslaagde congres, dat in de zomer van 1949 plaats had, werd onder auspiciën van de Society of Chemical Industry gehouden.

Her eerste congres droeg de naam: „First international congress of Phytopharmacy”, voor het tweede werd de naam „Second International congress of crop protection” geprefereerd. Op dit tweede congres werd de wens geuit om tot een permanente organisatie te komen, die de aandacht zou blijven vestigen op de vele vraagstukken van de oogstbescherming.

Naar aanleiding hiervan werd door de Society of Chemical Industry de „Crop Protection Panel of the Agriculture Group” opgericht. De publicaties van deze „Panel” zullen in „Journal of the Science of Food and Agriculture” verschijnen.

Samenvoeging rijksbureau's.

Het Ministerie van Economische Zaken maakt bekend, dat het Rijksbureau voor Chemische en Pharmaceutische Producten, thans gevestigd aan de Benoordenhoutseweg 46 te 's-Gravenhage, met ingang van 31 Mei a.s. zal worden opgenomen in het Centraal Rijksbureau, Huygenspark 38—39, 's-Gravenhage.

In verband met deze samenvoeging zal eerstgenoemd Rijksbureau van 25 Mei a.s. af voor bezoek gesloten zijn.

P.E.Z.

Personalia

Aan de Universiteit te Groningen is geslaagd voor het candidaats-examen wis- en natuurkunde, letter f, de heer A. J. M. Derks.

* * *

Aan de Universiteit van Amsterdam is geslaagd voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde hoofdvak pharmacie, de heer J. Dazert; idem, zijn geslaagd voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde hoofdvak scheikunde de heren W. Brackman (cum laude), H. Onrust en C. M. Siegman.

* * *

Aan de Universiteit te Leiden is geslaagd voor het candidaats-examen wis- en natuurkunde, letter f, de heer W. C. Vogelezang.

Verenigingsnieuws

Mededelingen van het Secretariaat

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

De in het Chemisch Weekblad van 25 Maart 1950 onder 120 t/m 126 genoemde candidaat-leden zijn thans aangenomen als buitengewone leden van de Ned. Chemische Vereniging.

Candidaat-leden.

141: Brown (R. D.), Windsor S 1. Victoria, Australië, 500, High Street.

142: Mills (A. K.), Dublin, Eire, 107 James Street; beiden voorgedragen door Dr. T. van der Linden te Voorburg en Dr. K. A. de Vries te Rijswijk.

Adreswijzigingen, enz. ledenlijst 1950.

- Blz. 55: Grijze (H.), chem. cand., Groningen, Hoornsediep 49.
„ 68: Kapur (H.), chem. stud., Benares, India, 47, Ruiha Hostel, Benares Hindu University.
„ 69: Kips (Ir. Ch. J.), Perdagangan, Sumatra, Ondern. Goenoeng Bajoe, p.a. R.C.M.A.
„ 88: Nijland (Drs. L. M.), Eindhoven, Hindelaan 6.
„ 95: Rinse (Dr. J.), Ossining, N.Y. (U.S.A.), Audubon Park, Postbox 423.
„ 98: Schaafsma (Drs. IJ.), Amsterdam-Z., Valeriusstraat 86 boven.
„ 103: Speckens (Ir. P. J. M.), Sluiskil, Villapark P 72.
„ 104: Spruit (Drs. D.), Paramaribo, Suriname, Postbox 641.

Contributie 1950.

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 Rijksdelen benevens Indonesië; 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 gewone leden van het Kon. Instituut van Ingenieurs, (geassocieerd lid v. d. Ned. Chem. Ver.) wier ingenieurs- of doctoraalexamen na 1 Januari 1940 plaats vond.
f 10.— voor alle andere gewone leden van het Kon. Instituut van Ingenieurs (geassocieerd lid v. d. Ned. Chem. Ver.).

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 13.65) en voor onze buitengewone leden 100 B.Frs (f 7.80).

De contributie als geassocieerd lid van de Société Chimique de Belgique bedraagt voor onze gewone leden 225 B.Frs (f 17.60), voor onze buitengewone leden 100 B. Frs (f 7.80).

Examens voor Analyst

Analystexamen Diploma B.

Ter voorkoming van misverstand zij er de aandacht op gevestigd dat uit het in Chemisch Weekblad 45, 844 (1949) opgegeven „Beknopte leerboek der electrotechniek” van Ir. J. R. Isbrücker, voor het onderdeel III, Kennis van elektrische apparaten, slechts die gedeelten behoeven te worden bestudeerd, die betrekking hebben op de in het examenprogramma genoemde eisen.

Secties

Sectie voor Chemische Technologie en Bedrijfschemie.

Door onvoorziene omstandigheden was het niet mogelijk het programma en de korte samenvattingen van de voordrachten van het symposium over pH-meting, dat op 15 Juni te Utrecht zal worden gehouden, voor afdrucken in dit Chemisch Weekblad gereed te hebben. Een en ander zal in het nummer van 3 Juni worden opgenomen.

Sectie voor Fysische Chemie en Kolloïdchemie.

Aan degenen die op de sectievergadering van Vrijdag 21 Juli 1950 een voordracht wensen te houden dan wel een korte mededeling wensen te doen, wordt verzocht zich zo spoedig mogelijk op te geven bij de secretaris, Dr. J. H. van Santen, Burghstraat 14 te Eindhoven, onder vermelding van onderwerp en tijdsduur.

Van het onlangs verschenen Symposiumboek „Diëlectrische constanten en diëlectrische verliezen” zijn nog enkele exemplaren over. Men kan deze bestellen bij Dr. J. H. van Santen, Burghstraat 14 te Eindhoven, onder storting van f 1.50 op diens girorekening Nr. 300210.

Mededelingen van verwante verenigingen

Vereniging van Metaal-industrieën.

Troisième Congrès International des Fabrications Mécaniques.

Van 18 tot 23 September 1950 wordt het 3me Congrès International des Fabrications Mécaniques te Brussel gehouden.

In herinnering wordt gebracht, dat het eerste congres in 1948 als hoofdtHEMA op het programma had „De ontwikkeling van de techniek” (L'évolution de la technique) en op het tweede congres in 1949, evenals in 1948 te Parijs gehouden, het onderwerp „Efficiënte productie” behandeld is.

Het hoofdtHEMA voor het aanstaande derde congres is: *De kwaliteit in de metaalverwerkende industrie.*

De bedoeling van het congres is, om naast de bestaande wetenschappelijke bijeenkomsten op het gebied van metaalverwerking en productie, bedrijfstechici en fabrikanten tot elkaar te brengen, teneinde de uitwisseling van ervaringen uit de practijk van de industrie te bevorderen.

Deze congressen zullen er verder ook toe bijdragen om de deelnemers te overtuigen van de noodzaak van nationale en internationale samenwerking van overheden en industrieën.

Acht voordrachten, te houden door vertegenwoordigers uit België, Zwitserland, Zweden, Frankrijk, Groot-Brittannië en Nederland staan op het programma.

De Nederlandse spreker, de heer Ir. H. K. Volbeda, zal een voordracht houden in de Engelse taal, getiteld: *The roles of design and manufacturing processes to obtain quality.*

De vertegenwoordigers uit Zweden en Groot-Brittannië houden eveneens voordrachten in de Engelse taal.

Naast het aanhoren van de voordrachten is er gelegenheid tot het bezichtigen van verschillende bedrijven, behorend tot de scheepsbouw, werktuigbouw en electrotechnische industrie. Voor de dames is een speciaal programma opgesteld voor uitstapjes in de omgeving van Brussel en Antwerpen.

Na 23 September is er nog gelegenheid voor speciale bezoeken aan fabrieken (voyages d'étude). Deze reizen worden georganiseerd op Zondag 24 September, Maandag 25 September, Dinsdag 26 September en Woensdag 27 September.

Teneinde een indruk te geven van de kosten, volgen hier de omschrijvingen en bedragen, zoals vermeld op de in de Engelse taal gestelde deelnemersformulieren:

- A. Registratie fee: 1.000 Bfrs.
B. Ladies' Participation: 500 Bfrs.
C. Study-tour: 1.500 Bfrs. 24—27 September 1950.

Globale kosten van hotels in Brussel zijn:

- één-persoonskamer 100—350 Bfrs.
twee-persoonskamer 150—400 Bfrs.
vermeerdert met 5 % tax en met 15 % service.

Inlichtingen, zomede deelnemersformulieren, worden gaarne verstrekt door de Vereniging van Metaal-Industrieën, Nassaulaan 13, den Haag, tel. 117246. Men wordt aangeraden het besluit tot deelneming aan het congres zo spoedig mogelijk te nemen, teneinde de Vereniging van Metaal-Industrieën in de gelegenheid te stellen de nodige voorbereidingen inzake deviezen etc. te treffen.

Een voorlopig programma met deelnemersformulier ligt op het Redactie bureau van het Chemisch Weekblad ter inzage.

Nederlandse Rheologische Vereniging.

De Nederlandse Rheologische Vereniging stelt zich ten doel een band te vormen tussen personen en instellingen, die zich in Nederland voor rheologische problemen interesseren en die tevens zal optreden als verbindingsschakel tussen bestaande groeperingen op rheologisch gebied ten behoeve van het contact met de International Union of Rheology, tot welker oprichting in September 1949 is besloten.

De oprichtings-vergadering zal worden gehouden op 5 Juli a.s. te 2 uur n.m., in het gebouw der Kon. Nederlandse Akademie van Wetenschappen, Kloveniersburgwal 29, Amsterdam. Er zal dan een bestuur worden gekozen en er zal over de statuten worden beslist. Tot die datum fungeren ondergetekenden als voorlopig bestuur.

Dr. R. N. J. Saal zal een voordracht houden over het onderwerp: „Rheologische Meetmethodes”.

Hun, die als lid willen toetreden, wordt verzocht dit op te geven aan Ir. E. C. W. A. Geuze, Laboratorium voor Grond-

mechanica, Gebouw voor Weg- en Waterbouwkunde, Oostplantsoen 25, Delft. Tevens wordt verzocht te willen berichten of men de vergadering van 5 Juli denkt bij te wonen.

W. F. Brandsma.
J. M. Burgers.
E. C. W. A. Geuze.
A. van Rossem.
R. N. J. Saal.

Bond voor Materialenkennis.

De Kring Metalen zal op Donderdag 15 Juni a.s. een vergadering houden in Esplanade, Utrecht.

Als sprekers zullen optreden:

Dr. J. Frasch, Parijs, over: "Oxydation, desoxydation, anti-oxydation".

J. 'M. Versteegh, Amsterdam: "Corrosie van condensorpijpen".

Nadere mededelingen volgen; aan de leden der Kring Metalen zal een convocatie worden gezonden.

Mededelingen van verschillende aard

Het derde Wereld Petroleum Congres Scheveningen 28 Mei —6 Juni 1951.

Het Ere-Comité.

Voor het Derde Wereld Petroleum Congres, dat volgend jaar in Nederland zal worden gehouden van 28 Mei tot en met 6 Juni in het Kurhaus te Scheveningen, wordt thans een Ere-Comité gevormd.

Het Organiserende Comité heeft uitnodigingen gericht tot Nederlandse autoriteiten en leidende figuren uit de aardolie-industrie, alsmede tot prominente internationale figuren in de aardolie-industrie.

Verschiedene autoriteiten, onder wie de Nederlandse Ministers van Buitenlandse Zaken, Economische Zaken, en Onderwijs, Kunsten en Wetenschappen, hebben de uitnodiging tot het zitting nemen in het Ere-Comité reeds aanvaard.

De Nederlandse Regering heeft inmiddels gunstig beschikt op het verzoek van het Organiserende Comité, de plechtige openingszitting in de Ridderzaal te 's-Gravenhage te doen plaatsvinden.

Door sprekers van internationale reputatie zullen tijdens het Congres vier voordrachten worden gehouden. De volgende vier sprekers hebben de uitnodiging aanvaard; het onderwerp van hun lezing luidt respectievelijk:

Prof. Ir. J. J. Broeze (Koninklijke/Shell Laboratorium, Delft):

"Future aspects of the applications of fuels and lubricants";

Professeur C. Hugel (Institut Français du Pétrole):

"Récent progrès dans la chimie du pétrole et de ses dérivés";

Dr. C. M. Lees (Anglo-Iranian Petroleum Co. Ltd, Londen):

"The Oilfields of the Middle East";

E. V. Murphree (President of the Standard Oil Development Co., New York):

"Benefits from research to the petroleum industry".

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:

Lettercylindertje lengte 35 mm, diameter 15 mm voor Mignon-schrijfmachine, fabriikaat A.E.G.

Dewar, Electronic theories of organic chemistry.

Holleman-Wibaut, Organische chemie (laatste druk).

Remick, Electronic interpretations of organic chemistry.

Watson, Modern theories of organic chemistry.

Ter overneming aangeboden:

Physk. Z. der Sowjetunion, Bd. 1 (1932) t/m Bd. 12 (1937) geb. Collection trav. chim. de Tchécoslovaquie 1 (1929) t/m 10 (1938) geb., 11 (1939) in afl.

K. A. Gortner, Outlines of Biochemistry, second edition 1947, 5th printing.

Badger & McCabe, Elements of chem. engineering 1936.

Zechmeister & v. Chlcnoky, Die chromatographische Adsorptionsmethode 1938.

R. Nauth, The Chem. a. Tech. of Plastics 1947 nieuw.

Perry, Chemical Engineers Handbook 1946.

Methods of Analysis A.O.A.C. met aanvulling 1948.

W. J. Bowen, Fabric reinforced plastics 1947.

S. Judel Lems, Spectroscopy 1946.

Ullmann Enzyklopaedie d. tech. Chemie, eerste uitgave 12 banden, in goede staat.

Chem. Weekblad (los + register) 1936 t/m 1939, 1941, 1942, 1946 t/m 1949.

F. E. C. Scheffer, Toepassingen d. thermodynamica op chemische processen 1946.

Bullinger, Engineering economie analysis 1942.

Nernst, Theoretische Chemie 1921.

Ullmann, Enzyklopedie d. tech. Chemie 2de druk. Duitse uitgave 1928/1932.

Organic reactions deel II en III (Adams, Bachmann, etc.).

Treadwell en Hall, Analytical chemistry.

Teakhout-laboratoriumtafel 420 X 60 cm, met spoelbak; glaswerk, chemicaliën, enz.

Z.f. Lebensmitteluntersuchung und Forschung Heft 1/2 en 3/4 1943 (Bd. 86).

Chem. Weekblad 1945 t/m 1949 volledig, los met registers.

Karrer, Organic chemistry 1938.

Derksen-de Laive, Log. tafels in 5 dec.

Löwe, Optische Messungen d. Chemikers u. mediziners, 4 Aufl. 1943.

Haverkorn van Rijsewijk, Natrium- en kwiklampen.

Jörgenson-Hansen, Microorganisms and fermentaton 1948.

Wenusch, Chemie des Tabakblattes 1940.

P. Pascal Traité de chimie minérale compl. 12 dln. geb.

V. Grignard, Traité de chimie org. dl 1—6, 8—14 geb.

Handb. of Chemistry and Physics, 30th ed. 1947.

Karrer, Org. Chemistry 1946.

Reilly c.s., Physico-chemical methods 2 dln, 1945.

Ephraim, Anorg. chemie 4 éd. 1946.

Glasstone, Handbook Phys. Chem. 1947.

Richter, Organic chemistry I, II, III, IV, 1944—1947.

Riesefeld, Lehrb. d. anorg. Chemie 1946.

Fieser, Organic Chemistry 1944.

Aegg, Anorg. Chemie Bd. II 2; III; IV 1/1, 1/2, 2, 3/1; 88 dln.

Wittich, Stereochemie 1930.

Chemistry in wartime in the Netherlands 1947.

Henderson, Noxious Gases 1927.

Lewis, Valence and Structure, 1923.

Vitaminforschung 1938.

Haworth, Sugars 1929.

Kaufmann, Valenzlehre 1911.

Hausman, Chem. Krieg 1927.

Bakh, R., Phasenleer II, III 1; III 2; 1911/18.

Schmidlin, Triphenylmethyl 1914.

Fonrobert, Ozon 1916.

Sommis, Cumarine 1916.

Willand, Hydrazine 1913.

Boys en Jensen, Growth Hormones 1936.

Cassuto, Kolloide Zustände 1913.

Karrer, Kohlenhydrate 1925.

Henrich, Theorien org. Chem. 1918.

Wallach, Terpene 1914.

St. Meyer, Radioactiviteit 1916.

Oppenheimer, Biochemie 1936.

Newcomb Engelman, Astronomie 1936.

Graff, Astrophysik 1928.

Nature Vol. 157—162 (1946—1948) in afl. ontbr. 3 afl. en 1 register.

Klopstock-Kowarski, Practicum d. klin. chem, micros. u. bacteriol. Untersuchungsmeth. 1932.

Cohen, Bestrijding van mosterdgas 1939.

Teichert, Analyse d. Milch 1911.

Braun, Untersuchung d. Rohstoffe d. Fett-, Öl- u. Seifenindustrie 1925.

Nieuwenburg-Dulfer, Qual. anal. by means of drop reactions. 1933.

Gorter-de Graaff, Klin. diagnostiek I 1941.

Amelink, Microchem. identificatie van alcaloiden 1928.

Grutterink, Microchem. Anal. v. Alkaloide u. Drogen 1910.

Dissertaties (tegen verzendkosten) van: van Duin, Cramer,

Verlinden, van der Bij, Bruigom, Molt, Sirks, Krom, van

Hoogstraten, van Gelderen, Hoeke, van Ginkel, Pette, Altman,

le Heux, Hoppenbrouwers, Frielink, Arens, Pauw, Strating,

Beute, Stedehouder, Koolhaas, van Veen, Haagen Smit.

Staathermometers 200° en 360°.

Buisthermometers 360°.

Preprints macromoleculair congres A'dam 1949.

A. W. de Groot c.s., Scientia, Handb. v. wetenschap, kunst en godsdienst, 3 dln.
 C. Gerretson, Geschiedenis der Koninklijke, 3 dln., 1939.
 Chem. Weekblad 1926 t/m 1936, geb. in linnen; 1937 t/m 1943 geb. in Easybind; 1945 t/m 1949, losse nrs.
 A. W. Haslett, Problemen der wetenschap ing.
 Idema en van Duijn, Microfotografie 1943, geb.
 Tilman Pesch S.J., Naturphilosophie Freiburg 1884, 2 dl., geb.
 H. A. Lorentz, Beginselen der Natuurk. Brill Leiden 1919, geb.
 G. Linck, Grundr. d. Kristallographie, Jena 1920, geb.
 Dr. K. Neumann, Anleitung zum Experimentieren, Braunschweig 1893, geb.
 Bull. Na. Research Council, Selected topics in the field of Luminescence, Washington March 1923, ing.
 J. Chem. Education, vol 8 t/m 19 (1942) en 23 (1946) t/m 26, los. Ontbreken Mrt. 1937, Nov. 1940, Febr. 1941.

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. 20.

Waterschap „Het stroomgebied van de Dommel” te Bostel vraagt een scheikundige-bacterioloog in de rang van technoloog. (Dr., Ir., T.H. of Ir. LHS).

Koninklijke Fabrieken Talens & Zoon N.V. te Apeldoorn vraagt voor haar laboratorium een jong technoloog.

Gevraagde betrekkingen

- 792: Chemisch doctorandus, organicus, 4 jaar ervaring levensmiddelenindustrie, 2½ jaar literatuurstudie en advieswerk, enige ervaring in octrooizaken, zoekt verandering van positie.
- 818: Dr. in de chemie, 8 jaar ervaring in voedingsmiddelenanalyse en literatuurstudie, zoekt bijverdienste voor de avonduren.
- 821: Chem. Dra., hoofdvak organische chemie, bijvakken microbiologie 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, stremselfabricage en celluloselakken. Ook genegen op ander terrein werkzaam te zijn.
- 824: Scheikundig ingenieur met 5 jaar research- en bedrijfservaring, voornamelijk op het gebied van suiker en synthetische wasmiddelen, zou gaarne een chemisch-technische functie vervullen in een middelgroot bedrijf.
- 828: Chem. Drs., physico-chemicus, promotie voorbereidend, met onderwijservaring (bevoegdheden, natuurk., mechanica) zou gaarne enige avonden en eventueel een aantal uren overdag productief maken (Amsterdam of omgeving).
- 833: Chemisch doctorandus zoekt bijverdienste voor de avonduren, liefst Rotterdam, 's-Gravenhage of omgeving.
- 834: Scheikundig ingenieur, diploma Delft 1933, met jarenlange ervaring als bedrijfsleider in een groot chemisch en pharmaceutisch bedrijf, evenals ervaring op octrooigebied, zoekt verandering van betrekking.
- 835: Chem. Drs. zoekt bijverdiensten voor enkele middagen of avonden, liefst in Utrecht, Rotterdam of omgeving.

Correspondentie

Adressen voor correspondentie.

Ten einde vertraging in de afdoening te voorkomen, richtte men zijn correspondentie aan het juiste adres, te weten:

Aan het Secretariaat, Lange Voorhout 5 te 's-Gravenhage:

Correspondentie, bestemd voor het Algemeen Bestuur der Ned. Chem. Ver.

Aanmelding en bedanken voor het lidmaatschap (dit laatste voor 1 December van het jaar, aan het einde waarvan men het lidmaatschap wenst te doen vervallen).

Adreswijzigingen.

Aanmelding en bedanken voor het abonnement op het Recueil (alleen voor leden en donateurs der Ned. Chem. Ver.).

Correspondentie betreffende contributies, donaties en abonnementsgelden Recueil (alleen voor leden en donateurs der Ned. Chem. Ver.).

Aanvragen om toezending van het Tarief voor chemischen arbeid (onder gelijktijdige storting van f 0.60 op postrek. 7680 der Ned. Chem. Ver. te 's-Gravenhage).

Correspondentie, bestemd voor de Commissie T. en C. Aanmeldingen bij en correspondentie over de „Chemische Arbeidsbeurs” en over de rubriek „Gevraagde betrekkingen”.

Aan de Centrale Commissie voor het Analystexamen, Lange Voorhout 5, 's-Gravenhage:

Aanvragen om toezending van de programma's voor de Analystexamens (onder gelijktijdige storting van f 0.35 voor elk programma op postrek. 173900 van de Centrale Commissie voor het Analystexamen te 's-Gravenhage).

Verzoeken om inlichtingen, aanmeldingen en alle verdere correspondentie betreffende de examens.

Aan het Redactie bureau van het Chemisch Weekblad, Lange Voorhout 5, 's-Gravenhage:

Verhandelingen en mededelingen, bestemd voor het Chemisch Weekblad.

Correspondentie betreffende de inhoud van dit tijdschrift.

Aanvragen om toezending van ter bespreking aangeboden boeken en vergoeding van porti van toegezonden boeken.

Opgaven voor de rubriek „Vraag en Aanbod”.

Alle gecorrigeerde proeven en revisies van artikelen enz., voor het Chemisch Weekblad.

Aan het Redactie bureau van het Recueil, Lange Voorhout 5, 's-Gravenhage:

Verhandelingen en mededelingen, bestemd voor het Recueil.

Alle gecorrigeerde proeven en revisie's van artikelen voor het Recueil.

Aan de N.V. D. B. Centen's Uitgevers-Mij., Sarphatikade 12, Amsterdam-C:

Klachten over niet ontvangen afleveringen van Chemisch Weekblad of Recueil.

Tijdelijke adresveranderingen (vacantieadressen voor toezending van het Chemisch Weekblad).

Aanmelding en bedanken voor het abonnement op het Chemisch Weekblad en het Recueil (voor niet-leden der Ned. Chem. Ver.).

Advertenties voor het Chemisch Weekblad.

* * *

Correspondentie over advertenties. Alle correspondentie over advertenties, dus zowel aanbieden van advertenties ter opneming in het Chemisch Weekblad als antwoorden op advertenties, adressere men, ter voorkoming van vertraging en ter vermindering van onnodige moeite en extra porti, uitsluitend aan de N.V. D. B. Centen's Uitgevers Maatschappij, Sarphatikade Amsterdam-C en niet aan het Secretariaat van de Nederlandse Chemische Vereniging of aan het Redactie bureau van het Chemisch Weekblad.

* * *

Wij doen een beroep op die leden die er geen prijs op stellen het Chemisch Weekblad, na er kennis van te hebben genomen, verder te bewaren, ons de in vorige jaren verschenen en de nu verschijnende nummers toe te zenden. Wij stellen met deze exemplaren bibliotheken en leden der Vereniging, die geschonden series of jaargangen wensen te completeren, hiertoe in staat. Reeds menige bibliotheek en reeds menig lid is op deze wijze door ons geholpen.

Vrachtkosten worden desgewenst vergoed.

Aan allen, die ons de laatste tijd weekbladen en andere uitgaven der Vereniging deden toekomen, zeggen wij hierbij dank.

Agenda van vergaderingen

15 Juni: Sectie voor Chemische Technologie en Bedrijfschemie (Utrecht). Symposium over pH-meting. Zie Chem. Weekblad pg. 330 en 370.

15 Juni: Bond voor Materialenkennis (Utrecht). Zie het programma in Chemisch Weekblad pg. 371.

* * *