

CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSE CHEMISCHE VERENIGING

INHOUD

	Blz.		Blz.
Verhandelingen, Overzichten, Verslagen	977	Personalialia.	993
Drs. G. W. van Vloten, Berekening van de optische activiteit.		Verenigingsnieuws	994
Drs. Ch. A. Kruissink, Absolute configuratie en kristalvorm.		Mededelingen van het Secretariaat. — 109e Algemene Vergadering. — Contributie 1952. — Examens voor Analyst. — Secties. — Chemische Kringen.	
Drs. A. F. Peerdeman en A. J. van Bommel, Bepaling van de absolute configuratie van optische actieve verbindingen uit hun röntgendiffracties.		Mededelingen van verwante verenigingen.	995
Uit Wetenschap en Techniek	991	Vraag en Aanbod.	996
Nobelprijzen: Dr. J. Boldingh, De Nobelprijs voor scheikunde.		Aangeboden betrekkingen.	996
Boekbesprekingen.	992	Correspondentie.	996
Allerlei nieuws op chemisch en aanverwant gebied.	993	Agenda van Vergaderingen.	996

Verhandelingen, Overzichten, Verslagen

Berekening van de optische activiteit

(Berekening van de absolute configuratie van optisch actieve verbindingen)

door G. W. van Vloten.

535.5

In dit artikel wordt uiteengezet dat de vraag of een bepaalde optisch actieve antipode door een model of het spiegelbeeld daarvan wordt weergegeven, althans tot voor zéér kort — zie de laatste alinea — via de meest voor de hand liggende weg, nl. door een theoretische berekening der bij een gegeven model behorende activiteit, nog niet met enige betrouwbaarheid kan worden beantwoord.

In een tweede artikel zal een recente poging uit de literatuur worden besproken, welke de bepaling van de absolute configuratie tracht te baseren op het verband tussen de uitwendige kristalvorm en de molecuulconfiguratie.

In een derde artikel zal uiteengezet worden hoe onlangs de absolute configuratie van optisch actieve verbindingen bepaald is. Dit „absolute” slaat hierbij op de vraag of een bepaalde optisch actieve antipode door een model of het spiegelbeeld daarvan wordt weergegeven.

Inleiding.

Wanneer rechtlijnig gepolariseerd licht door een optisch actief medium gaat, wordt het polarisatievlak van dit licht gedraaid. Dit verschijnsel, de optische activiteit, werd in 1811 ontdekt door Arago, die waarnam, dat kwartsplaatjes loodrecht op de optische as gesneden tussen polarisator en analysator kleuren vertoonden, die niet veranderen bij draaiing van het plaatje.

In 1815 vond Biot, dat optische activiteit ook voorkwam bij vloeistoffen en gasen.

Fresnel toonde in 1825¹⁾ aan, dat optische activiteit een gevolg is van circulaire dubbele breking, d.w.z. dat het medium verschillende brekingsindices heeft voor rechts en links circulair gepolariseerd licht.

Geometrisch kan men dit als volgt inzien: Stel het gepolariseerde licht trilt volgens Ox met amplitude OA (zie fig. 1a). Deze lineaire trilling kan men ontbinden in 2 circulaire trillingen met tegengestelde

draaiingszin en amplituden gelijk aan $1/2 OA$ (trillingen R en L).

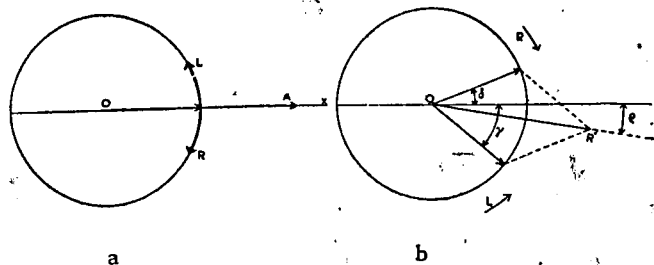


Fig. 1. Meetkundige verklaring van de optische activiteit.

Is nu op een zeker ogenblik ter plaatse van het punt, waar het gepolariseerde licht het medium binnentreedt de phase van R en L gelijk aan nul (d.w.z. het trillend beeldje bevindt zich in A), dan is op hetzelfde ogenblik ter plaatse van het punt, waar het licht het medium verlaat, de phase van R gelijk

aan δ en de phase van L gelijk aan γ (zie fig. 1b). Het trillende deeltje bevindt zich dan in R' , m.a.w. het polarisatievlak is gedraaid over een hoek $\varrho = \frac{\gamma - \delta}{2}$. Is l = lichtweg in het medium; λ_r en λ_l de golflengte van het rechts en links circulair gepolariseerde licht, n_r en n_l brekingsindices van het rechts en links circulair gepolariseerde licht, dan is

$$\delta = 2\pi \frac{l}{\lambda_r} = 2\pi \frac{n_r l}{\lambda_{vac.}}; \gamma = 2\pi \frac{n_l l}{\lambda_{vac.}}$$

$$\varrho = \frac{\gamma - \delta}{2} = \frac{\pi l}{\lambda_{vac.}} (n_l - n_r); \varrho_{spec.} = \frac{\pi}{\lambda_{vac.}} (n_l - n_r)$$

Door deze theorie kregen de reeds in 1815 door Biot opgestelde experimentele wetten een theoretische verklaring. Deze wetten waren nl.:

1. De draaiing van het polarisatievlak is evenredig met de lichtweg in het medium.
2. De draaiing is afhankelijk van de golflengte.
3. De draaiing is onafhankelijk van het azimuth van het polarisatievlak van het opvallende licht.
4. Wanneer het licht zich in het medium voortplant volgens een gegeven lijn, dan is de draaiing onafhankelijk van de zin, waarin het licht zich volgens de gegeven lijn voortplant.

Ad 3: De draaiing is een gevolg van het faseverschil, dat ontstaat tussen het rechts en links circulair gepolariseerde licht in het medium. Dit faseverschil is onafhankelijk van het azimuth van het polarisatievlak van het opvallende licht, omdat de golflengte klein is ten opzichte van de lichtweg in het medium.

Ad 4: Wat de vaste stoffen betreft kan men nl. circulaire dubbelbreking, en dus optische activiteit, zien als gevolg van een spiraalstructuur der vaste stof. Heeft een kristal een zodanige spiraalstructuur, dat bij voortplanting van A naar B bijv. de links circulair gepolariseerde straal een grotere snelheid heeft dan de rechts circulair gepolariseerde straal, dan zal bij voortplanting van B naar A de snelheid van de links circulair gepolariseerde straal wederom het grootst zijn, als gevolg van de omstandigheid, dat de draaiingszin van de spiraal AB, waargenomen van de kant van A, gelijk is aan de draaiingszin, die men waarneemt aan de kant van B.

Wat de gassen en vloeistoffen betreft spreekt de 4e wet van Biot voor zichzelf, omdat hier alle richtingen gelijkwaardig zijn.

In 1848 slaagde Pasteur er in uit een oplossing van natrium-ammonium-tartraat twee soorten kristallen te verkrijgen, die in overeenkomstige richtingen gelijke, maar tegengestelde draaiing vertoonden. Dit voorkomen van twee vormen met tegengestelde draaiing, de optische antipoden, bleek een algemeen verschijnsel, dat behalve bij vaste stoffen ook optreedt bij vloeistoffen en gassen.

Wat de kristallen betreft, kan optische activiteit ten eerste optreden in de enantiomorphe kristalklassen, dit zijn kristalklassen, waarin als symmetrielementen slechts de gewone symmetrie-assen aanwezig zijn.

Gewone symmetrie-assen zijn rotatie-assen, niet verbonden met een spiegelopertatie.

Ook een symmetrievlak op zichzelf verhindert het optreden van optische activiteit echter niet. Twee

stralen symmetrisch t.o.v. dit symmetrievlak bezitten dan tegengestelde draaiing (zie fig. 2). (Slechts voor stralen, die loodrecht op het symmetrievlak invallen en voor stralen, die in het symmetrievlak liggen, is het kristal inactief, hetgeen men gemakkelijk door symmetrie-overwegingen inziet). Tot nu toe heeft men zulk een gecompliceerde, voor bepaalde richtingen door nul gaande draaiing slechts in één geval in de praktijk waargenomen, nl. bij de oxaalzure methylester van mesityloxyde, dat kristalliseert in de monoklien domatische klasse en dat ondanks het symmetrievlak optisch actief is ²⁾.

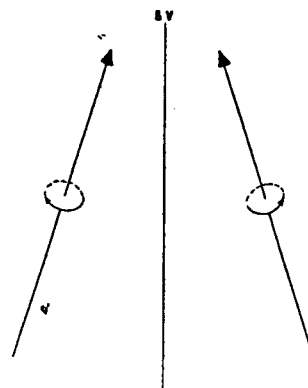


Fig. 2. Draaiing van het polarisatievlak bij aanwezigheid van een symmetrievlak.

Optische activiteit kan evenwel niet voorkomen in die kristalklassen die een centrum van symmetrie bezitten. Een centrum van symmetrie heeft nl. tot gevolg, dat twee stralen met tegengestelde voortplantingsrichtingen tegengestelde draaiingen zouden moeten vertonen (zie fig. 3), wat niet mogelijk is volgens de vierde wet van Biot.

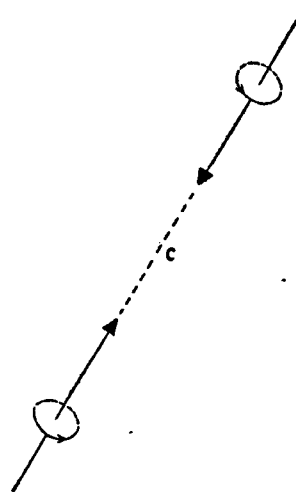


Fig. 3. Een centrum van symmetrie eist voor tegengestelde straalrichtingen tegengestelde draaiingen.

De afwezigheid van een centrum van symmetrie is echter niet voldoende voor het optreden van optische activiteit. Zoals we nl. al gezien hebben, brengt een symmetrievlak mede, dat het kristal voor stralen, die in het symmetrievlak liggen, optisch inactief is. Een tweede eis voor het optreden van optische activiteit is nu, dat het aantal vlakken van optische inactiviteit niet groter dan twee mag zijn, aangezien de optische activiteit kwadratisch afhangt van de richtingscosines der lichtstraal ³⁾.

Samenvattend leidt men zo af, dat optische activi-

teit niet kan voorkomen in 17 kristalklassen, 11 hiervan bezitten een centrum van symmetrie. Van de overige 15 kristalklassen, waarin wel optische activiteit kan optreden, bevatten 11 geen spiegeloperatie; zij zijn enanthiomorph.

Bij kristallen wordt de mogelijkheid van optische activiteit bepaald door de symmetrie van het kristal, dus door de aard en rangschikking der deeltjes in het kristal. Het is hier mogelijk, dat moleculen, die ieder voor zich optisch inactief zijn, een optisch actief kristal opbouwen. In tegenstelling hiertoe zijn het bij vloeistoffen en gassen de afzonderlijke moleculen, die het polarisatievlak draaien. De optische activiteit is hier gelijk aan de som van de bijdragen der draaiingen van de moleculen. Hieruit volgt, dat bij optische inactiviteit twee gevallen mogelijk zijn: 1e de moleculen zelf zijn optisch inactief, 2e ieder molecule afzonderlijk is weliswaar actief, maar de bijdragen van de verschillende moleculen heffen elkaar op. Het eerste geval treft men aan bij moleculen met een centrum van symmetrie (vgl. kristallen) en bij moleculen, die uit één of twee atomen bestaan.

Een twee-atomig molecule bezit nl. een oneindig aantal symmetrievlakken; de het molecule treffende lichtstraal ligt daarom altijd in een molecule-symmetrievlak, waardoor de circulaire dubbele breking nul wordt.

Het tweede geval treft men aan bij moleculen, uit meer dan twee atomen bestaande, die een symmetrievlak bezitten. De draaiing van het molecule kan in dit geval positief, nul of negatief zijn, afhankelijk van de oriëntatie van het molecule t.o.v. de lichtstraal. De moleculen in een gas of vloeistof nemen alle mogelijke oriëntaties t.o.v. de lichtstraal in. De som van de draaiingen der moleculen wordt dan gelijk aan nul, immers twee oriëntaties, die t.o.v. een spiegelvlak door de lichtstraal elkaars spiegelbeeld zijn, heffen elkaars bijdragen op. Dit tweede geval treft men ook aan bij bijv. organische gassen of vloeistoffen, bestaande uit moleculen, waarvan de projectieformule een symmetrievlak bezit, maar die toch, door de meestal aanwezige bewegelijkheid der delen van het molecule t.o.v. elkaar veelal asymmetrisch zijn. Weer komt op ieder moment van iedere configuratie van het molecule ook het spiegelbeeld in het gas (vloeistof) voor en de som van de draaiingen der moleculen is daardoor weer gelijk aan nul. Men kan in zo'n geval het gas zien als een racemisch mengsel van zeer vele rechts en links draaiende vormen.

Voor al in de jaren 1930—1940 heeft men zich veel met het probleem der optische activiteit beziggehouden. De belangrijkste der theorieën, die toen zijn ontstaan, zijn die van *Kuhn*, *Rosenfeld-Condon*, *Kirkwood* en *Boys*⁴⁾. In het volgende overzicht zullen deze theorieën in het kort besproken worden, waarbij vooral zal worden nagegaan in hoeverre de theorie in staat is de absolute configuratie van een optisch actieve antipode te bepalen.

I, Theorie van Kuhn.

De theorie van *Kuhn*⁵⁾, die in 1933 tot ontwikkeling kwam, sluit direct aan bij de dispersietheorie van *Lorentz*⁶⁾. Volgens deze laatste theorie, die de brekingsindex van een medium in verband brengt met het absorptiespectrum, wordt het medium beschouwd opgebouwd te zijn uit oscillatoren met frequenties $\nu_1, \nu_2, \dots$; deze frequenties komen overeen met de maxima van het absorptiespectrum.

Onder invloed van het opvallende licht gaan de

oscillatoren trillen met de lichtfrequentie; de door de oscillatoren uitgezonden secundaire golven interfereren met de primaire lichtgolf, waardoor de resulterende lichtgolf een phaseverschuiving heeft t.o.v. de primaire. Deze phaseverschuiving bepaalt de brekingsindex van het medium.

Aangezien iedere oscillator een bijdrage geeft tot deze phaseverschuiving, geeft dus iedere absorptieband een bijdrage tot de brekingsindex. Uiteraard zullen deze bijdragen zeer verschillend zijn.

Hoe groter nl. de sterkte van de oscillatoren, d.w.z. hoe groter het effectief aantal electronen, dat aan de trilling deelneemt, des te sterker zal de door de oscillator uitgezonden secundaire golf zijn en dus des te groter zijn bijdrage tot de brekingsindex. Aangezien de oscillator ook de intensiteit van de bijbehorende absorptieband bepaalt, zal de bijdrage tot de brekingsindex groter zijn naarmate de intensiteit van de absorptieband groter is.

Ook kan men verwachten, dat naarmate de eigenfrequentie van de oscillator meer verschilt van de frequentie van het opvallende licht, de bijdrage van de corresponderende absorptieband kleiner zal zijn; (de oscillator zal nl. in mindere mate gaan trillen onder invloed van het opvallende licht en dus een zwakke secundaire golf uitzenden).

Quantitatief werd afgeleid:

$$n_{\nu} - 1 = \frac{Ne^2}{2\pi m} \sum_i f_i \frac{\nu_i^2 - \nu^2}{(\nu_i^2 - \nu^2)^2 + \nu^2 \nu_i'^2}$$

n_{ν} = brekingsindex voor licht van frequentie ν .

i = nummer oscillator.

f_i = oscillatorsterkte i^e -absorptieband (bepaald uit de intensiteit van de absorptieband).

ν_i = frequentie van de oscillator i^e -absorptieband (bepaald uit de ligging van de band).

ν_i' = wrijvingconstante (bepaald uit de breedte van de band).

N = aantal moleculen per cm^3 .

e en m lading en massa van het electron.

Zijn de oscillatoren, zoals in de theorie van *Lorentz* wordt aangenomen, isotroop, d.w.z. is de frequentie onafhankelijk van de trillingsrichting, dan is, zoals van zelf spreekt, de brekingsindex van het medium onafhankelijk van de trillingsrichting van het licht. Anders wordt dit, wanneer de oscillatoren anisotroop zijn (hierbij kan in het midden gelaten worden, of deze anisotropie al of niet een gevolg is van nabuurbewerking). De brekingsindex is dan afhankelijk van de trillingsrichting van het licht, wat voorkomt bij dubbelbrekende kristallen⁷⁾.

Natuurlijk kan dubbele breking niet optreden bij vloeistoffen en gassen, omdat hier door de rotatie der moleculen alle richtingen gelijkwaardig zijn.

In de theorie der optische activiteit van *Kuhn* zijn eveneens anisotrope oscillatoren vereist, waarbij echter nu bovendien aan de voorwaarde voldaan moet zijn, dat de oscillatoren gekoppeld zijn. De volgende kwalitatieve beschouwing moge dit voor een eenvoudig geval (zie fig. 4a) verduidelijken.

Oscillator 1 trilt in de x -richting; oscillator 2 in de y -richting; $x \perp y$. Het blijkt, dat men de beweging van de twee oscillatoren in wisselwerking kan vervangen door twee onafhankelijke trillingen E_1 en E_2 (zie fig. 4b).

E_1 : zonder koppeling trilt alleen deeltje 1; de

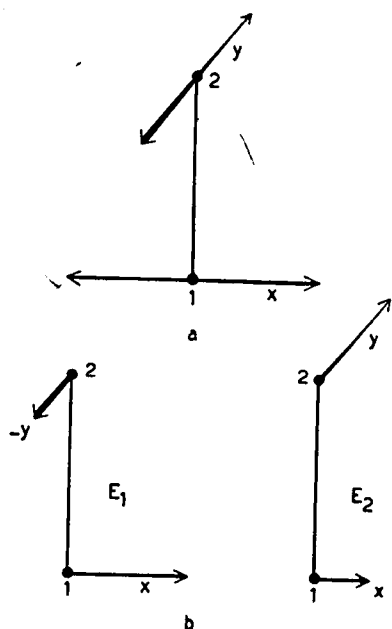


Fig. 4. Vervanging van twee gekoppelde orthogonale trillingen (a) door twee orthogonale trillingen E_1 en E_2 (b).

koppeling heeft tot gevolg, dat deeltje 2 met kleinere amplitude meertit en wel moge dit zodanig zijn, dat, wanneer deeltje 1 zich beweegt in de positieve x-richting, deeltje 2 zich verplaatst in de negatieve y-richting.

E_2 : zonder koppeling trilt alleen deeltje 2; door de koppeling trilt deeltje 1 met de oscillator 2 mee; wanneer 2 zich beweegt in de positieve y-richting, dan doet 1 dit in de positieve x-richting.

We gaan nu na, hoe de trillingen E_1 en E_2 zich gedragen t.a.v. opvallend rechts en links circulair gepolariseerd licht, waarbij voor de eenvoud aangenomen wordt, dat de voortplantingsrichting van het licht samenvalt met de richting der verbindingslijn der oscillatoren 1—2 en dat de afstand 1—2 gelijk is aan $\lambda/4$.

We beschouwen eerst trilling E_1 . Is op een bepaald tijdstip de veldsterkte van rechts circulair gepolariseerd licht ter plaatse van deeltje 1 gericht volgens de positieve x-as, dan is op hetzelfde tijdstip de veldsterkte ter plaatse van deeltje 2 gericht volgens de positieve y-as. Verricht het licht dus op deeltje 1 positieve arbeid (deeltje verplaatst zich in de richting van de kracht), dan verricht het licht op deeltje 2 negatieve arbeid. (2 verplaatst zich tegengesteld aan de krachtrichting). De totale arbeid door rechts circulair gepolariseerd licht op de trilling E_1 verricht, bestaat dus uit een positief en een negatief bedrag. Op analoge wijze vindt men, dat de totale arbeid door links circulair gepolariseerd licht verricht op de trilling E_1 bestaat uit 2 positieve bedragen. Links circulair gepolariseerd licht treedt dus met de trilling E_1 meer in wisselwerking dan rechts circulair gepolariseerd licht, waardoor de trilling E_1 bijdraagt tot de optische activiteit (met een positief bedrag omdat de bijdrage van E_1 tot n_1 groter is dan tot n_2). Evenzo draagt de trilling E_2 bij tot de optische activiteit. Hier is de wisselwerking met rechts circulair gepolariseerd licht het grootst (de bijdrage van E_2 wordt dus negatief). De totale optische activiteit is de algebraïsche som van de bijdragen van E_1 en E_2 .

De berekening van Kuhn leert, dat gemiddeld over alle oriënteringen (dus voor een gas of vloeistof)

een molecule geen draaiing oplevert, wanneer de twee gekoppelde trillingen in één vlak liggen. Dit is geheel in overeenstemming met wat wij boven reeds uit symmetrie-overwegingen afleidden voor een gas of vloeistof. Immers een spiegelvlak in het molecule eist voor de gekoppelde trillingen, dat deze of in dit spiegelvlak liggen, of elkaars spiegelbeeld zijn; ook in dit laatste geval liggen de trillingen wederom in één vlak, nl. in een vlak loodrecht op het spiegelvlak.

Men kan bovenstaande beschouwingen uitbreiden tot het algemene geval, dat er meer dan twee oscillatoren met elkaar gekoppeld zijn, waarbij de gekoppelde trillingsrichtingen willekeurige hoeken met elkaar maken. In plaats van twee trillingen E_1 en E_2 kan men het trillend systeem dan opbouwen uit meer trillingen $E_1, E_2, E_3, \dots$

Zo begrijpen we dus door het model van Kuhn, hoe men zich kan voorstellen, dat de draaiing van het polarisatievlak tot stand komt. De grootste verdienste van de theorie ligt echter zoals van zelf spreekt in het feit, dat nu kwantitatieve berekeningen van de optische activiteit mogelijk geworden zijn.

Quantitatief verloopt de berekening van de optische activiteit van gassen en vloeistoffen, welke neerkomt op de berekening van de brekingsindices van links en rechts circulair gepolariseerd licht, analoog aan de berekening van Lorentz⁶⁾. Ook tot de optische activiteit geeft iedere absorptieband een bijdrage, die groter is naarmate de intensiteit van de band groter is en kleiner naarmate de bandfrequentie meer verschilt van de frequentie van het opvallende licht. Er is hier echter een complicatie. Voor elke trilling is niet alleen de oscillatorsterkte, dus de intensiteit der absorptieband, van belang, maar vooral ook de mate waarin de absorptie verschilt voor rechts en links circulair gepolariseerd licht: Zoals toch in de kwalitatieve beschouwing aangetoond werd, draagt iedere E-trilling ($E_1, E_2, \dots$) bij tot de optische activiteit doordat de trilling in verschillende mate aangesproken wordt door opvallend links en rechts circulair gepolariseerd licht. Hierdoor is ook de absorptie van deze twee soorten licht verschillend. Vandaar dat men de bijdrage van een E-trilling tot de optische activiteit in verband kan brengen met het verschil van zijn absorptie-coëfficiënten voor links en rechts circulair gepolariseerd licht. Kuhn voert zodoende de anisotropie factor (g) in, die gelijk is aan $E_l - E_r / E$, waarin E_l en E_r de absorptiecoëfficiënten zijn van links en rechts circulair gepolariseerd licht van de frequentie der trilling E , E hun gemiddelde. De bijdrage tot de optische activiteit zal groter zijn naarmate g groter is.

Kuhn leidde kwantitatief af:

$$e = \frac{Ne^2}{2mc} \sum_i \frac{f_i g_i}{\nu_i} \frac{\nu_i^2 - \nu^2}{(\nu_i^2 - \nu^2)^2 + \nu^2 \nu_i^2}$$

Duidelijk ziet men, dat de formule zeer veel lijkt op de formule van Lorentz voor de brekingsindex.

De berekening van de optische activiteit komt dus neer op het uitvoeren van een sommatie over alle absorptiebanden (de in de formule optredende grootheden kan men experimenteel bepalen). Het blijkt echter in de praktijk dat men dikwijls volstaan kan met de bepaling van de bijdragen van slechts enkele absorptiebanden. Bij kleurloze stoffen liggen deze banden dicht bij het zichtbare spectrum (nabij violet). De banden in het infrarood en ultraviolet hebben

kleine bijdragen; de eersten omdat deze banden veroorzaakt worden door kerntrillingen, zodat de corresponderende oscillatoren grote trillende massa's hebben en dus weinig beïnvloed worden door opvallend licht, de laatsten doordat het grote verschil in frequentie van oscillator en licht slechts een geringe resonantie ten gevolge heeft (term $\nu^2 - \nu'^2$ in de noemer).

Een extreem geval treft men aan bij tetra acetyl arabinose, waar de optische activiteit door één band geheel bepaald wordt.

Verrassend is het dat het meestal niet de sterke absorptiebanden zijn die de grootste bijdragen leveren tot de optische activiteit; het zijn veeleer zwakke absorptiebanden die het belangrijkste zijn, een gevolg van het feit dat zwakke absorptiebanden (kleine oscillatorsterkte f) dikwijls gepaard gaan met grote anisotropie factoren g , voor welk feit *Kuhn* een theoretische verklaring geeft (zie blz. 84, *Kuhn* en *Freudenberg*, Hand- und Jahrbuch, Bd. 8, 1936). In het geval van amido propionzure methylester bijvoorbeeld bepaalt een band, die slechts 10^{-5} deel van de totale absorptie uitmaakt, 40 % van de gemeten draaiing!

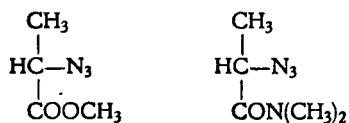
Vicinaalregels.

Men kan dikwijls een bepaalde absorptieband toeschrijven aan de aanwezigheid van een bepaalde groep (zo bezitten de aziden tengevolge van de N_3 -groep een absorptieband bij 2900 Å, de alcoholen door hun OH-groep een band bij 1800 Å). De oscillatoren, die met deze absorptiebanden overeenkomen, kan men zich dus gelocaliseerd denken in bepaalde groepen (bijv. in de N_3 en OH-groep). Men noemt dit chromophore groepen. Zoals we zojuist zagen, geeft een oscillator echter op zichzelf nog geen bijdrage tot de optische activiteit; deze komt volgens de theorie van *Kuhn* eerst tot stand in een asymmetrisch molecule door het meetrillen van oscillatoren, die in de andere substituenten aanwezig zijn (ontstaan van actieve E-trillingen). Een oscillator in een bepaalde groep wordt dus a.h.w. actief door de invloed van de substituenten in de rest van het asymmetrische molecule. Men kent daarom aan deze substituenten zgn. *vicinaal*-werking toe.

Op empirische gegevens werden de volgende vicinaalregels⁸⁾ opgesteld:

1. De vicinaalwerking van de substituenten is tamelijk ongevoelig voor chemische veranderingen in de substituenten aangebracht.

Vergelijkt men bijv. de azido propionzure methylester met azido propionzuur dimethylamide



dan blijkt, dat de draaiingsbijdrage van de N_3 -groep (empirisch bepaald) voor beide verbindingen van dezelfde orde van grootte is.

Volgens de theorie van *Kuhn* betekent dit, dat de oscillatoren die zich bevinden in de groepen COOCH_3 en $\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ in dezelfde mate meetrillen met de N_3 -oscillator.

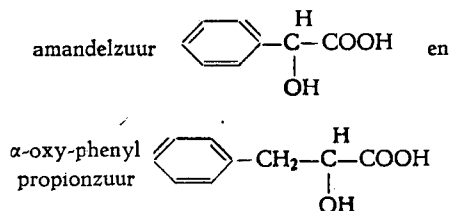
2. De draaiingsbijdrage van een absorptieband is sterk afhankelijk van chemische veranderingen, aangebracht in zijn chromophore groep.

Aldus verschilt voor bovenstaande verbindingen de

bijdrage van de COOCH_3 -band sterk van de bijdrage van de $\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ -band.

Interessant zijn in dit verband de onderzoeken van *D. H. Brauns*, Rec. trav. chim. 69, 1175 (1950), betreffende de optische activiteit van F, Cl, Br en J derivaten van acetyl-suikers en enige alcoholen (halogeenatomen zijn chromophoor, vergelijkt men hun adsorptiebanden, dan ligt de adsorptieband voor jodium het dichtst bij het zichtbare spectrum, die voor fluor het verst ervan verwijderd). Aangevoerd werd dat hier de verschillen in specifieke rotatie evenredig zijn met de verschillen in afmetingen van de ingevoerde halogeenatomen.

3. De *Afstandsregel*: de draaiingsbijdrage van een absorptieband verandert des te meer naarmate een aangebrachte chemische verandering dicht bij de chromophore groep plaats vindt (volgens de theorie van *Kuhn* spreekt dit voor zich zelf: het meetrillen van een oscillator wordt minder naarmate zijn afstand tot de chromophore groep groter wordt). Heeft men een molecule met een asymmetrisch C-atoom, dan is de draaiingsbijdrage van een chromophore groep kleiner naarmate de groep verder van het centrum der asymmetrie verwijderd is. Vergelijkt men bijv.:

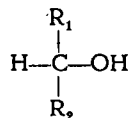


dan verschillen hun optische activiteiten aanmerkelijk als gevolg van het feit, dat de draaiingsbijdrage der phenylgroep voor beide verbindingen sterk verschilt door de verschillende afstand tot het asymmetrische C-atoom. Theoretisch kan men dit gemakkelijk inzien. Wordt de afstand van de phenylgroep tot het asymmetrische centrum nl. groter, dan neemt ook de afstand van de phenylgroep tot de groepen COOH , OH en H toe, haar koppeling met de oscillatoren in deze groepen dus af.

Het is een bekend feit, dat de optische activiteit een grootte is, die dikwijls zeer gevoelig is voor veranderingen. Zo kan een kleine verandering in molecule samenstelling de optische draaiing van teken doen omkeren, wat bijv. het geval kan zijn bij verestering van een optisch actief zuur. Ook smelten van een optisch actieve verbinding kan tot grote veranderingen van de draaiing leiden. Ondanks deze gevoeligheid der optische activiteit kan men echter toch, dank zij de genoemde vicinaalregels, de draaiing van groepen verbindingen met elkaar in verband brengen. Dit blijkt uit de volgende voorbeelden.

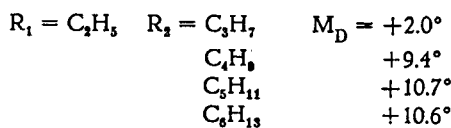
I. Secundaire alcoholen.

a. Experimenteel werden van secundaire alcoholen met de configuratie



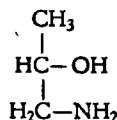
waarbij R_1 kleinere afmetingen heeft dan R_2 , de volgende draaiingen bepaald:

$\text{R}_1 = \text{CH}_3$	$\text{R}_2 = \text{C}_2\text{H}_5$	$M_D = +10.3^\circ$
	C_3H_7	$+12.1^\circ$
	C_4H_9	$+11.8^\circ$
	C_5H_{11}	$+12.0^\circ$
	C_6H_{13}	$+12.7^\circ$



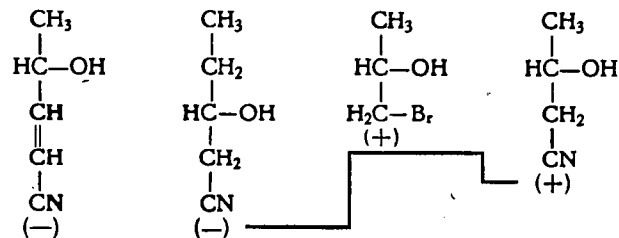
Bij deze verbindingen wordt de optische activiteit in hoofdzaak bepaald door de OH-absorptieband. Chromophore groep is hier dus de OH-groep. De groepen R_1 , R_2 en H maken door hun vicinaalwerking de OH-band actief. Aangezien deze vicinaalwerking volgens regel 1 tamelijk ongevoelig is voor chemische veranderingen, vindt men voor de optische activiteit van genoemde verbindingen een tamelijk constante waarde.

b. De invloed van de afstandsregel (regel 2) blijkt wanneer bijv. in de substituent R_2 een absorberende groep ingevoerd wordt, zoals OH, NH_2 of Cl. Beschouwt men bijv. de optisch actieve verbinding

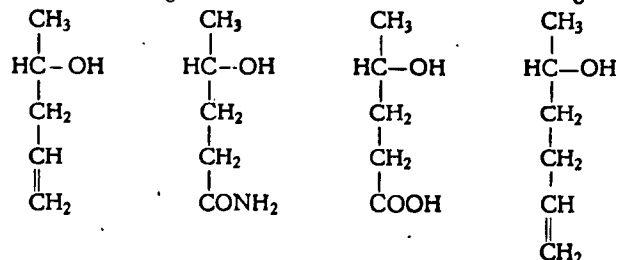


dan zijn hier 2 chromophore groepen, die het teken van de draaiing zullen bepalen, nl. de OH- en NH_2 -groep. Volgens de afstandsregel zal echter de NH_2 -groep een kleine bijdrage leveren tot de optische activiteit tengevolge van zijn grotere afstand tot het asymmetrische C-atoom. De draaiing wordt dus in hoofdzaak bepaald door de OH-absorptieband en is dus te vergelijken met de draaiing der onder a. genoemde verbindingen. Inderdaad vindt men voor deze verbinding een positieve draaiing.

Voert men echter i.p.v. vrij zwak absorberende groepen (OH, NH_2 , Cl) in R_2 sterker absorberende groepen in zoals dubbele bindingen, Br of een cyaangroep, dan mogen de bijdragen van deze groepen niet meer verwaarloosd worden. Dit is een gevolg van het feit, dat hoewel de anisotropiefactor van de corresponderende absorptieband een kleine waarde heeft tengevolge van de grotere afstand tot het asymmetrisch centrum, het product $f \times g$ niet meer verwaarloosd kan worden door de grote waarde van f (de intensiteit der absorptieband). Het teken kan men daardoor niet meer voorspellen, bijv.



Bevinden de ingevoerde sterk absorberende groepen zich echter op grote afstand van het asymmetrische centrum, dan kan men hun bijdragen tot de optische activiteit verwaarlozen. De anisotropiefactor g is dan te klein om het product $f \times g$ nog een waarde van betekenis te geven. Vandaar dat de verbindingen



een positieve waarde hebben, daar het teken bepaald wordt door de OH-absorptieband.

II. De verschuivingsregel.

Voor de bepaling van de relatieve configuratie van optisch actieve verbindingen wordt in de organische chemie wel gebruik gemaakt van de zgn. verschuivingsregel. Deze luidt:

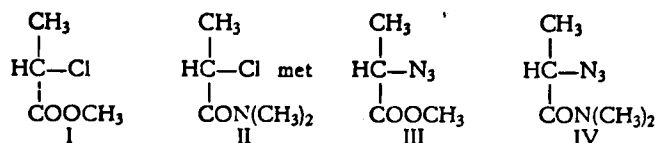
Analoge verbindingen van gelijke configuratie tonen bij gelijke chemische veranderingen van de aan het asymmetrische C-atoom gebonden substituenten analoge veranderingen van de rotatie.

Met behulp van deze regel heeft men de configuratie van de aminozuren in verband kunnen brengen met de configuratie van de oxyuren⁹⁾.

	+ melk- zuur	+ ala- nine	- ala- nine
1) Amide van de benzoyl- verbinding	+ 120°	+ 70°	- 70°
2) Aethylester van de benzoyl- verbinding	+ 49°	+ 12°	- 12°
3) Methylester van de benzoyl- verbinding	+ 35°	+ 4°	- 4°
4) Aethylester van de acethyl- verbinding	- 76°	- 74°	+ 74°
5) Aethylester van de toluol sulfonilverbinding	- 129°	- 78°	+ 78°

+ alanine heeft dus dezelfde configuratie als + melkzuur.

Deze verschuivingsregel volgt uit de vicinaalregels. Vergelikt men bijv.



De absorberende groepen zijn Cl; N_3 ; $COOCH_3$ en $CON(CH_3)_2$; worden de bijdragen van hun absorptiebanden aangeduid met

e_{Cl} , e_{N_3} , e_{COOCH_3} en $e_{CON(CH_3)_2}$ dan is:

$$e_I = e_{Cl} + e_{COOCH_3} \quad e_{II} = e_{Cl} + e_{CON(CH_3)_2}$$

Daar de bijdragen van de chloorband voor de verbindingen I en II aan elkaar gelijk gesteld mogen worden ($e_{Cl} \sim e_{Cl}$) wegens vicinaalregel I, is

$$e_{II} - e_I \sim e_{CON(CH_3)_2} - e_{COOCH_3}$$

Evenzo kan men afleiden:

$$e_{IV} - e_{III} \sim e_{CON(CH_3)_2} - e_{COOCH_3}$$

Vergelikt men van deze beide (ongeveer)-gelijkheden de rechterleden, dan kan $e_{CON(CH_3)_2}$ gelijk-

gesteld worden aan $e_{CON(CH_3)_2}$ en e_{COOCH_3} aan e_{COOCH_3} wegens de gelijkheid van de vicinaalwerking van N_3 en Cl. Voor de linkerleden geldt dus:

$$e_{II} - e_I \sim e_{IV} - e_{III}$$

De absolute configuratie.

Het probleem van de absolute configuratie kan door de theorie van Kuhn, die immers een berekening

van het draaiingsvermogen (inclusief teken) geeft, in principe worden opgelost.

Het blijkt echter dat, wat het ten grondslag te nemen atoommodel betreft, de onzekere veronderstellingen die men maken moet van zo grote invloed zijn, dat men de uitkomst nog als onzeker moet beschouwen.

Kuhn¹⁰⁾ stelde voor de berekening van de absolute structuur van methylaethylcarbinol het volgende model op:

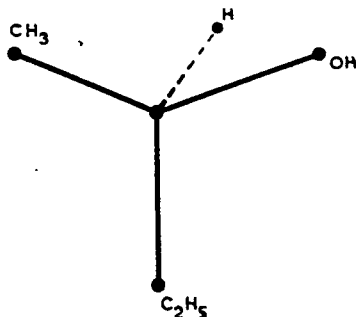


Fig. 5. Model van methyl-aethyl-carbinol voor de berekening der optische activiteit volgens Kuhn.

waarbij de veronderstellingen:

- 1) de OH-groep wordt beschouwd als anisotrope oscillator;
- 2) CH_3 , C_2H_5 en C op te vatten als isotrope, harmonische oscillatoren; de C_2H_5 -groep met grotere lading van het trillende deeltje;
- 3) de wisselwerking tussen de oscillatoren wordt aangenomen te zijn van elektrische aard (dipool-wisselwerking);
- 4) dipoolwisselwerking tussen twee groepen die niet chemisch gebonden zijn, wordt verwaarloosd;
- 5) het H-atoom wordt geheel buiten beschouwing gelaten;
- 6) het teken van de draaiing wordt bepaald door de absorptieband van de OH-groep die de kleinste frequentie heeft;
- 7) het H-atoom van de OH-groep ligt in het vlak van de bindingen C-H en C-O.

De berekening die buiten dit bestek valt, had tot resultaat dat bovenstaand molecule het polarisatievlak naar links draait. Kuhn berekende een waarde van -34° .

II. Theorie van Rosenfeld-Condon¹¹⁾.

Volgens de electromagnetische lichttheorie wordt licht opgevat als een zich voortplantende electromagnetische golf, waarvan het elektrische en magnetische veld loodrecht op elkaar staan.

Past men de Maxwell-vergelijkingen op deze golf toe, dan vindt men voor een isotroop medium de bekende uitdrukking voor de brekingsindex $n = \sqrt{\epsilon}$, waarin ϵ = dielectrische constante van het medium.

Is het medium optisch actief, dan blijkt dit uitgedrukt te kunnen worden door in de Maxwell-vergelijkingen enkele termen op te nemen, die voor een isotroop medium wegvallen. Moleculair kan men deze termen zien als een gevolg van een bijzondere structuur van het actieve molecule, t.w. een zodanige structuur dat de verplaatsing van de elektrische ladingen in het molecule door het elektrische veld van het licht niet geschiedt volgens een rechte lijn, maar

volgens een spiraal. Het dipoolmoment dat het molecule krijgt door het opvallende licht wordt daardoor niet alleen bepaald door de elektrische vector van het licht, maar ook het magnetische veld geeft een bijdrage: Het wisselende magnetische veld doet nl. volgens de wet van Lenz in de stroomspiraal een EMK van inductie ontstaan, die tot verplaatsing der ladingen en dus tot een bijdrage in het dipoolmoment aanleiding geeft. Het wisselende elektrische veld van het licht veroorzaakt een spiraal-stroom in het molecule, waarmee een magnetisch moment gepaard gaat. Het zijn deze bijdragen in het elektrische en magnetische moment van het molecule tengevolge van het wisselende magnetische resp. elektrische veld van het licht die voor de optische activiteit verantwoordelijk gesteld worden.

De berekening van de optische activiteit die neerkomt op de berekening van deze termen werd voor het eerst uitgevoerd door Rosenfeld¹²⁾ langs quantummechanische weg en later door Condon in een enigszins gewijzigde vorm overgebracht. Zoals van zelf spreekt moeten we hier volstaan met een aanduiding der resultaten.

Om de optische activiteit quantitatief te kunnen berekenen, is het weer noodzakelijk een model te ontwerpen waarop bovenstaande theorie kan worden toegepast. Het bleek dat toepassing op het oscillatorenmodel van Kuhn dezelfde uitkomst gaf als door Kuhn volgens zijn theorie berekend werd. Condon, Altar en Eyring¹³⁾ vonden echter dat voor optische activiteit de gekoppelde anisotrope oscillatoren niet noodzakelijk waren. Bewezen werd dat één electron dat zich beweegt in een asymmetrisch veld reeds voldoende was voor optische activiteit. Dit is het zgn. „één electron model”.

Men geeft het veld de vorm:

$$V_{(x_1 x_2 x_3)} = 1/2 (k_1 x_1^2 + k_2 x_2^2 + k_3 x_3^2) + A x_1 x_2 x_3$$

Zonder de A-term staat hier de bekende energievorm van de drie-dimensionale oscillator; deze vorm is symmetrisch, bijv. er is een centrum van symmetrie aanwezig omdat $v_{(x_1 x_2 x_3)} = v_{(-x_1 -x_2 -x_3)}$. Na invoering van de A-term vervalt deze betrekking; de optische activiteit kan in de coëfficiënt A van deze term uitgedrukt worden.

Bij de toepassing van het één-electron model is de eerste opgave na te gaan welk electron men aannemen moet bewegend in een asymmetrisch veld. Dit komt neer op de bepaling van het electron dat verantwoordelijk is voor de absorptieband die de grootste bijdrage levert tot de optische activiteit. Men spreekt van het chromophore electron.

In het geval van methyl-aethyl-carbinol wordt door Condon, Altar en Eyring aangenomen dat het chromophore electron behoort tot de hydroxyl-groep. Het gaat er dan om het veld te berekenen waarin dit electron zich beweegt.

Hierbij gaat men als volgt te werk: het electron wordt in de eerste plaats quasi-elastisch gebonden gedacht in het zuurstofatoom, zodat het veld waarin het zich beweegt bij afwezigheid van de andere groepen de vorm gegeven wordt:

$$V_{(x_1 x_2 x_3)} = 1/2 k (x_1^2 + x_2^2 + x_3^2)$$

k wordt bepaald door de frequentie van de OH-absorptieband. Tengevolge van de aanwezigheid der andere groepen in het molecule krijgt het veld waarin het chromophore electron zich beweegt een asymmetrisch karakter. De krachten die deze groepen op

het electron uitoefenen zijn van electrostatistische aard. De berekening van het door deze groepen veroorzaakte veld vereist dus de bepaling van de lading der groepen en hun afstand tot het chromophore electron. De ladingen, die puntvormig aangenomen worden, bepaalt men uit dipoolmetingen; de afstanden volgen uit de aangenomen atoomconfiguratie.

De berekening van de optische activiteit had tot resultaat $M_{(D)} = 0.024^\circ$, een waarde die in het geheel niet in overeenstemming is met de experimentele waarde 10.3° ; aangezien men zelfs niet kan beslissen of de berekende waarde beter aansluit bij $+10.3^\circ$ dan wel -10.3° , geeft deze berekening geen uitsluitel over de absolute configuratie van methyl-aethyl-carbinol.

Gorin, Walter en Eyring¹⁴⁾ hebben de vorige berekening verbeterd door in plaats van puntladingen een bolvormige uitgebreidheid der atoomladingen aan te nemen. Deze berekening, die geheel uitgevoerd werd op golfmechanische grondslag, leidde voor bovenstaande configuratie tot een waarde $M_{(D)} = -17.6^\circ$.

Ook Kuhn vond volgens zijn oscillatortheorie voor deze configuratie een negatieve draaiing. Toch mag men hiermee niet het probleem van de absolute configuratie als opgelost beschouwen. Het blijkt nl. dat de uitkomst gevoelig is voor kleine veranderingen van het model. Brengt men nl. onder constant houden van de hoeken het atoom H van de OH-groep in het vlak H-C-O, dan wordt de optische activiteit

$M_{(D)} = -63^\circ$.^{asym.} Neemt men vrije rotatie van de binding C-O aan, dan is het resultaat $M_{(D)} = +4.42^\circ$; het^{asym.} teken wordt nu dus zelfs tegengesteld berekend.

III. Theorie van Kirkwood.¹⁵⁾

Kirkwood gaat uit van de door Rosenfeld en Condon afgeleide formule van de optische activiteit.

Het molecule wordt in deze theorie beschouwd opgebouwd te zijn uit verschillende groepen, die door valentie-bindingen verbonden zijn met een centrale groep (bijv. asymmetrisch C-atoom). Aangenomen wordt dat er geen electronenuitwisseling is tussen de groepen en dat een absorptieband gelocaliseerd is in een bepaalde groep.

Langs golfmechanische weg slaagde Kirkwood erin de optische activiteit in verband te brengen met de polariseerbaarheden der groepen.

Optische activiteit van methyl-aethyl-carbinol volgens Kirkwood.

Kirkwood maakte de volgende veronderstellingen:

- 1e. de groepen CH_3 ; OH; H en C_2H_5 zijn anisotroop.
- 2e. de groepen OH; H en CH_3 roteren om hun bindingen met het centrale C-atoom.
- 3e. de aethyl-groep roteert om de binding CH_2-CH_3 ; voor de hoofdas van het polariseerbaarheids-omwentelings-ellipsoïde van deze groep neemt Kirkwood twee mogelijkheden aan:

a) hoofdas langs de binding CH_2-CH_3

b) hoofdas deelt de hoek tussen de bindingen $\text{C}-\text{CH}_2$ en CH_2-CH_3 middendoor.

- 4e. er is geen vrije rotatie om de binding $\text{C}-\text{CH}_2$, maar er zijn twee voorkeursposities

I CH_2-CH_3 en $\text{C}-\text{OH}$ in één vlak;

II CH_2-CH_3 en $\text{C}-\text{CH}_3$ in één vlak.

Kirkwood berekent de optische activiteit voor de gevallen I en II en middelt daarna. Voor de berekening zijn nodig: de afstanden der verschillende groepen (uit röntgengegevens), de polariseerbaarheden der groepen (uit moleculaire refractie) en de mate van anisotropie van het polariseerbaarheids-ellipsoïde (uit depolarisatiemetingen).

De berekening had tot resultaat:

voor geval a) $\varrho_{(D)} = +21.9^\circ$

„ „ b) $\varrho_{(D)} = +9.5^\circ$

Kirkwood berekent dus rechts draaiing, in tegenstelling met Kuhn en Condon, die links draaiing berekenen.

Ook hier is de uitkomst echter sterk afhankelijk van de atoom-configuratie. Is de oriëntatie van de aethylgroep nl. zodanig dat het uiteinde van de groep zo dicht mogelijk bij het H-atoom komt, dan wordt de uitkomst

a) -44° ; b) -19° .

IV. Theorie van Boys¹⁶⁾.

In tegenstelling tot de andere theorieën neemt Boys aan dat het optisch actieve molecule opgebouwd is uit isotrope groepen. Boys toonde aan dat optische activiteit optreedt wanneer deze groepen met elkaar gekoppeld zijn en ze niet in een plat vlak liggen. Op deze theorie zal niet verder worden ingegaan. We willen slechts vermelden dat Boys voor de optische activiteit van hetzelfde isomeer van methyl-aethyl-carbinol als waarop Kuhn, Condon en Kirkwood hun berekeningen toepasten, een waarde berekende $\varrho_{(D)} = +9.3^\circ$.

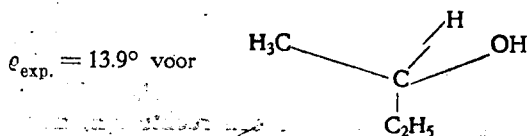
De resultaten der berekeningen van Kuhn, Condon, Kirkwood en Boys betreffende de optische activiteit van hetzelfde isomeer van methyl-aethyl-carbinol blijken dus niet met elkaar in overeenstemming te zijn, zelfs in teken niet. Het onderstaande overzicht (fig. 6 t/m 9), hoofddoel van dit artikel, vat dit nog eens samen:

Aangezien zelfs het teken der berekende waarde der optische activiteit niet blijkt vast te staan, is het in deze berekeningen dus nog niet gelukt de absolute configuratie van methyl-aethyl-carbinol vast te stellen.

Gelukkig kan evenwel de aandacht gevestigd worden op een zeer recent artikel van Kirkwood in J. Chem. Phys. 20, 561 (1952). Kirkwood geeft hier, uitgaande van de door hem in 1937¹⁵⁾ opgestelde formules een berekening van de optische activiteit van 2,3-epoxybutaan en 1,2-dichloorbutaan. De uitkomsten van de nu gegeven berekening stemmen goed overeen met de experimentele gegevens, en zij bevestigen, evenals de röntgenografische bepaling¹⁷⁾, de Fischer-conventie.

Overzicht.

Berekening van de optische activiteit voor methyl-aethyl-carbinol $\text{C}(\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{HOH})$.



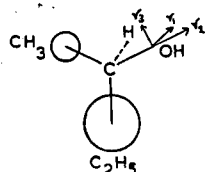


Fig. 6. Kuhn.

OH anisotrope oscillator
 CH_3 , C_2H_5 isotroop;
 negatief; -34° .

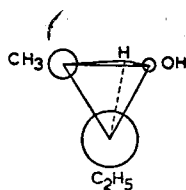


Fig. 7. Boys.

Alle groepen isotroop;
 positief; $+9.3^\circ$.
 Kirkwood.
 Idem iets andere afmetingen
 positief; $+0.1^\circ$.

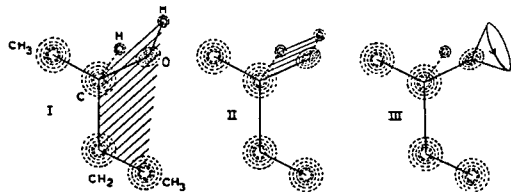


Fig. 9. Condon.

Invloed van de C—O—H oriëntering.

I negatief; -23.8° .
 II negatief; -85° .
 III positief; $+5.95^\circ$.

Utrecht, Laboratorium voor Kristalchemie der
 Rijksuniversiteit.

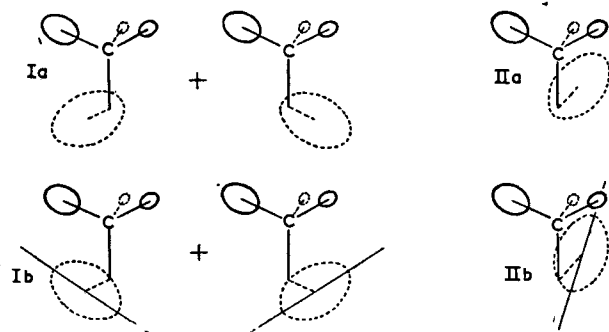


Fig. 8. Kirkwood.

Polariseerbaarheid omwentelingsellipsoïde.

Ia positief; $+21.9^\circ$ IIa negatief; -44° .
 Ib positief; $+9.5^\circ$ IIb negatief; -19° .

- 1) Fresnel, A., Ann. chim. et phys. (1) 28, 147 (1825).
- 2) Sommerfeld, C., Neues Jahrb. Mineral. Geol. 1, 58 (1908).
- 3) Zie bijv. W. A. Wooster, A textbook on Crystal Physics, Cambridge, 1938, blz. 157.
- 4) Overzicht in: J. P. Mathieu, Les théories moléculaires du pouvoir rotatoire naturel, Paris 1946.
- 5) Kuhn, W. en Freudenberg, K., Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Bd. 8, Leipzig 1936.
- 6) Lorentz, H. A., Theory of electrons, Leipzig 1916; Planck,

- M., Ber. Berl. Akad., (1902) 470; (1903) 480; (1904) 740; (1905) 382; Drude, P., Wied. Ann. 48, 536 (1893); Ewald, P. P., Fortsch. Chem. Physik u. physik. Chem. 18, Heft 8 (1925); Ann. Physik 49, 1, 117 (1916).
- 7) Born, M., Gitteroptik des festen Zustandes, Dynamik der Kristallgitter, Leipzig 1915; Z. Physik 8, 390 (1922); Ewald, P. P., Ann. Physik 49, 1, 117 (1916); 64, 253 (1921); Bragg, W. L., Proc. Roy. Soc. London A 105, 370 (1924); A 106, 346 (1925); Hylleraas, E., Z. Physik 36, 859 (1926); Z. Krist. 65, 469 (1927).
- 8) Kuhn, W., Ber. 63, 190 (1930).
- 9) Freudenberg, K. en Rhino, F., Ber. 57, 1547 (1924).
- 10) Kuhn, W., Z. physik. Chem. B 31, 23 (1935).
- 11) Condon, E. U., Revs. Modern Phys. 9, 432 (1937).
- 12) Rosenfeld, L., Z. Physik 52, 161 (1928).
- 13) Condon, E. U., Altar, W. en Eyring, H., J. Chem. Phys. 5, 753 (1937).
- 14) Gorin, E., Walter, J. en Eyring, H., J. Chem. Phys. 6, 824 (1938).
- 15) Kirkwood, J. G., J. Chem. Phys. 5, 479 (1937).
- 16) Boys, S. F., Proc. Roy. Soc. London A 144, 655 (1934).
- 17) Peerdeeman, A. F. en Bommel, A. J. van, Chem. Weekbl. (1952).

Absolute configuratie en kristalvorm

door Ch. A. Kruissink

541.63 : 548

In dit artikel wordt een recente poging uit de literatuur besproken, welke de bepaling van de absolute configuratie tracht te baseren op het verband tussen de uitwendige kristalvorm en de molecuulconfiguratie.

Werd in het voorgaande beschreven, hoe men het verschillend gedrag van twee antipoden t.o.v. gepolariseerd licht heeft trachten te benutten om tot een absolute-configuratiebepaling te komen, in dit artikel zal een interessante poging behandeld worden hetzelfde doel te bereiken door te letten op een andere—voor antipoden verschillende—eigenschap: de uitwendige kristalvorm. Dit is in 1949 door Waser¹⁾ gedaan voor het wijnsteenzuur, een stof waarvan, zoals bekend, de ruimtelijke molecuulstructuur het uitgangspunt vormt voor de naamgeving der antipoden van een groot aantal optisch actieve organische verbindingen.

Bekijken we eerst eens de uitwendige vorm van de kristallen d- en l-wijnsteenzuur (fig. 1). Het karakteristieke verschil tussen de twee vormen is het optreden van de vlakjes (011) en (0 $\bar{1}\bar{1}$) alleen bij de d-vorm en de corresponderende vlakjes

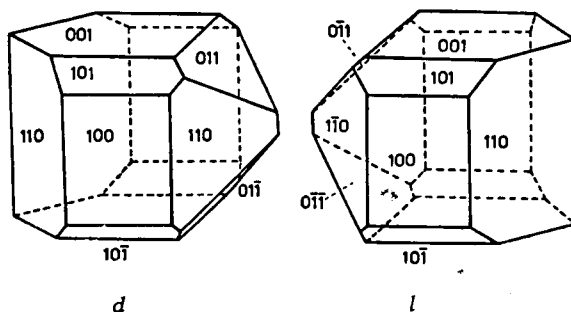


Fig. 1. Uitwendige kristalvormen van de antipoden van wijnsteenzuur.

(0 $\bar{1}\bar{1}$) en (0 $\bar{1}\bar{1}$) alleen bij de l-vorm. Dit betekent dus als we onze aandacht op bijv. de d-vorm concentreren, dat de groeisnelheid in de richting

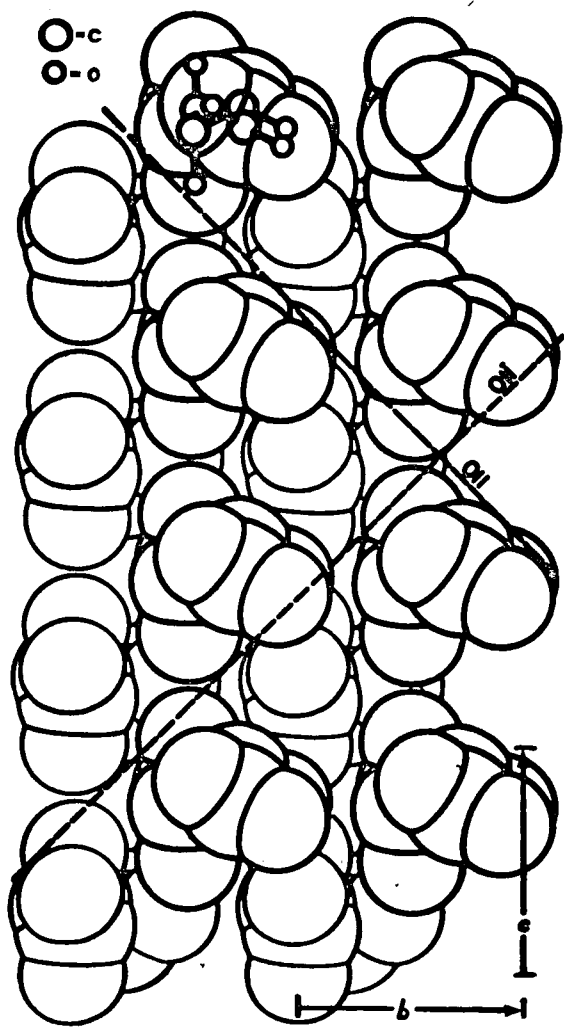


Fig. 2. Stapeling van wijnsteenzuurmoleculen in het kristal.

het optreden van de vlakjes (011) en (0 $\bar{1}\bar{1}$) alleen vergeleken bij die van de niet optredende „tegenvlakken” (0 $\bar{1}\bar{1}$) en (011)²⁾. Dit feit nu wordt door Waser als toetssteen gebruikt om te beslissen welke van de twee mogelijke kristalvullingen in het d-wijnsteenzuur voorkomt. Daarbij kon hij gebruik maken van de kort tevoren door Beevers en Stern³⁾ bepaalde kristalstructuur van deze stof, een structuur-bepaling volgens de gebruikelijke röntgenanalytische methodes, die er dus geen uitsluitel over geeft of men nu „beeld” of „spiegelbeeld” van de gevonden structuur moet nemen. (Hoe men door een kunstgreep toch langs röntgenanalytische weg tot een absolute structuur-bepaling kan komen, zal in een volgend artikel uiteengezet worden.)

In fig. 2 is één van deze twee mogelijke structuren — gezien in de richting van de a-as — getekend. De b- en c-as zijn aangegeven, de a-as staat loodrecht op de b-as en maakt een hoek van 100°17' met de c-as. Van de ons interesserende vlakken (011) en (01 $\bar{1}$) zijn de richtingen der snijlijnen met het bc-vlak ingetekend. De met dikke lijnen getekende moleculen liggen boven de andere. Waterstofatomen zijn weggelaten. Een molecuul links boven in de figuur toont de details van de moleculaire structuur (één carboxylzuurstof is niet zichtbaar), die ter verduidelijking in fig. 3 nogmaals getekend is voor een iets gedraaide stand van het molecuul.

Gaan we nu na wat over de groeisnelheden van de vlakken (011) en (01 $\bar{1}$) te zeggen valt. Beschouwen

we een molecuul, dat van rechts een voltooid stuk kristal, begrensd door het vlak (011) nadert, dan zal dit molecuul, vooropgesteld dat het de goede oriëntatie heeft, slechts door één of twee waterstofbruggen

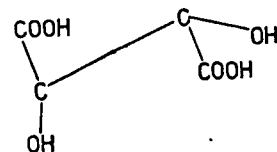
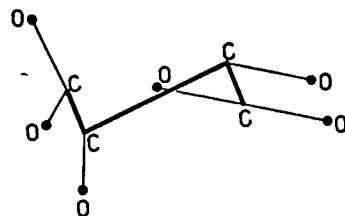


Fig. 3.

Boven: skelet van het wijnsteenzuurmolecuul in bijna dezelfde stand als het molecuul links boven in fig. 2. Onder: dezelfde configuratie geschematiseerd.

vastgehouden kunnen worden, nl. die (zie fig. 2) gevormd door de naar beneden stekende OH-groep van het molecuul en misschien zijn in de figuur niet zichtbare carboxylzuurstof. De rest van het molecuul ligt te ver naar boven om mee te kunnen doen. Tevens is de oriëntatie waarmee het molecuul het kristalvlak moet treffen hier aan zeer nauwe grenzen gebonden. Bekijken we daarentegen de groeisnelheid van het tegenvlak (0 $\bar{1}\bar{1}$) door nu een rechts van het vlak (011) gelegen stuk kristal te laten treffen door een van links komend molecuul — het vlak (011) heet dan dus nu (0 $\bar{1}\bar{1}$) — dan zien we dat nu juist het overige deel van het molecuul het dichtst bij het vlak komt en er dus meer waterstofbruggen gevormd kunnen worden dan in het vorige geval. Ook is er in dit geval meer gelegenheid tot heroriëntering van het molecuul als het niet precies in de goede stand is aangekomen. We vinden dus dat voor een absolute configuratie als in fig. 2 getekend is, het vlak (011) een kleinere groeisnelheid en dus een betere vlakontwikkeling zou vertonen dan zijn tegenvlak (0 $\bar{1}\bar{1}$). Hetzelfde zou men uit de figuur kunnen aflezen voor het vlak (011) vergeleken met (0 $\bar{1}\bar{1}$). Daar dit correspondeert met de in fig. 1 getekende situatie voor d-wijnsteenzuur, is hiermee de absolute configuratie van deze stof dus vastgelegd en wel blijkt deze tegengesteld te zijn aan de door E. Fischer bij afspraak vastgestelde.

Tot zover de redenering van Waser. Hoe belangwekkend deze gedachtengang ook moge zijn, er zijn helaas op verschillende punten ernstige bezwaren tegen in te brengen.

Bekijken we bijv. eens twee lagen moleculen aan weerskanten van het vlak (011). Tot de binding tussen de twee lagen wordt uiteraard door beide lagen een gelijk aantal „halve” bindingen bijgedragen. In de beschouwing van Waser wordt echter een situatie verondersteld waarin een molecuul uit de rechterlaag bijv. één binding naar links vormt en een molecuul uit de linkerlaag bijv. drie naar rechts. Dit is echter alleen mogelijk, als verderop in de lagen ook de omgekeerde situatie optreedt, zodat het verschil in aantal bindingen dat van beide lagen uitgaat, weer

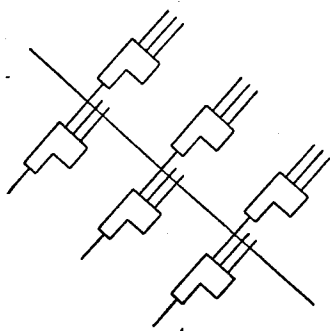


Fig. 4a.

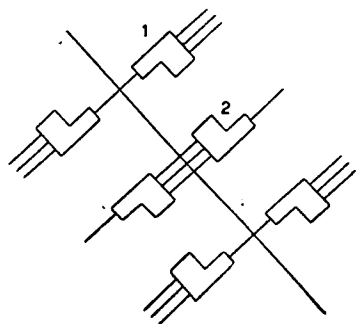


Fig. 4b.

vereffend kan worden. Schematisch weergegeven dus: *niet* een situatie als in fig. 4a, *wel* die van fig. 4b.

Men zou dan juist tot tegengestelde conclusies betreffende de groeisnelheid geleid worden, wanneer men in figuur 4(b) een molecuul (1) dan wel een molecuul (2) als eerste van een nieuwe laag liet aankomen.

In werkelijkheid hebben we in wijnsteen zuur te doen met een situatie, die nog duidelijker een beslissende conclusie uitsluit, nl. die, waarin elk molecuul evenveel bindingen naar rechts als naar links heeft. We hebben dit aan een ruimtelijk model nagegaan, waarbij de posities der atomen aan de definitieve publicatie⁴⁾ van *Beevers* en *Stern* ontleend werden. Deze verschillen iets van die uit de voorlopige mededeling³⁾ waar *Waser* zijn conclusies op baseerde. Het juiste aantal van een molecuul uitgaande waterstofbruggen blijft echter moeilijk te bepalen, daar immers de waterstofatomen praktisch aan de röntgenanalyse ontsnappen en men dus uit de grootte der desbetreffende atoomafstanden moet trachten op te maken, waar waterstofbruggen verlopen.

Maar zoals we al zagen, al zou men met grote zekerheid de ligging en het aantal der waterstofbruggen kunnen aflezen, dan zou men in het gunstigste geval een situatie als in figuur 4(b) kunnen krijgen, waarin men toch weer naar subtielere verschillen als het aantal mogelijke waterstofbruggen zou moeten zoeken om het verschil in groeisnelheid te verklaren. Hiervoor schiet echter onze kennis van de bij dit soort processen in het spel zijnde energieën en sterische factoren tekort. Men bedenke, dat het hier niet gaat om de toestand in het voltooide kristal, maar, zoals we zagen, om de „geactiveerde” tussen-toestand die optreedt bij de aanlegging van het eerste molecuul van een nieuwe laag.

Een moeilijkheid bij deze beschouwingen is ook, dat over het mechanisme van het groeiproces in het algemeen nog zo weinig bekend is; het door *Waser*

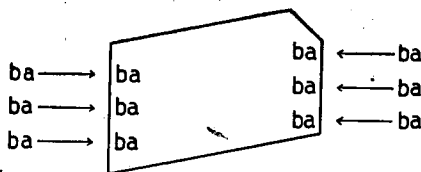


Fig. 5.

veronderstelde mechanisme is zeker niet het enig mogelijke. Zo is bijv. het oplosmiddel geheel buiten beschouwing gelaten, dat toch zeer waarschijnlijk wel een rol zal spelen.

Het zal na het voorgaande genoegzaam duidelijk zijn, dat het probleem wel zeer veel ingewikkelder is dan men uit de beschouwing van *Waser* zou afleiden en dat er weinig hoop is op deze wijze tot een bepaling van de absolute configuratie te komen.

Vooruitlopend op het volgende artikel merken we nog op, dat *Waser* juist de verkeerde uitkomst heeft verkregen: de door *E. Fischer* aangenomen configuratie is de absolute!

Tenslotte willen we nog enkele opmerkingen maken over de critiek die door *Turner* en *Lonsdale*⁵⁾ geleverd is op het stuk van *Waser*. Naar onze mening wordt nl. in deze critiek een niet geheel juiste voorstelling van zaken gegeven.

Turner en *Lonsdale* brengen het probleem terug tot zijn eenvoudigste vorm. Zij beschouwen de groeisnelheid aan de uiteinden van een polair kristal bestaande uit asymmetrische moleculen *ab* (fig. 5).

Volgens *Waser* zou het verschil in groeisnelheid te verklaren zijn uit het feit, dat links een *a*-uiteinde van een molecuul zich aan een door *b*-atomen bezet vlak moet hechten en rechts een *b*-uiteinde aan een door *a*-atomen bezet kristalvlak. *Turner* en *Lonsdale* voeren hiertegen aan dat het enige wat er gebeurt de vorming van een binding *a—b* is — eventueel meer bindingen van verschillende sterkte — en dat het er dus niet toe doet of nu een *a* zich aan *b* hecht of omgekeerd: „the bond is mutual”.

Het is wel leerzaam iets dieper op deze kwestie in te gaan. Hoewel *Turner* en *Lonsdale* formeel een tussentoestand beschouwen — het kristal + één molecuul van een volgende laag — heeft hun gedachtengang toch veeleer betrekking op een eindtoestand, waarin het molecuul in zijn juiste stand op het kristalvlak zit en ook overigens dezelfde eigenschappen heeft als wanneer het gehele vlak al opgevuld was. Het is duidelijk, dat in dit geval geen verschil te signaleren is tussen de toestand waarin het molecuul links en die waarin het rechts zit. Immers beide toestanden gaan in elkaar over door alle *a*'s door *b*'s te vervangen en omgekeerd; op de wisselwerking tussen *a*- en *b*-atomen heeft deze verwisseling natuurlijk geen invloed, maar ook die tussen gelijke atomen onderling blijft dezelfde, daar naast elke afstand *a—a* een even grote afstand *b—b* voorkomt wegens de streng periodieke opbouw der structuur.

Voor het groeinproces zijn echter juist de omstandigheden tijdens de nadering, dus vóór de aanhech-

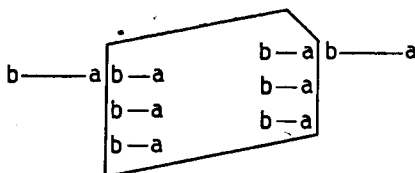


Fig. 6

ting, van belang, bijv. het aantal mogelijke oriëntaties van het molecuul die nog tot een goede eindoriëntatie kunnen leiden. Ook Waser hield rekening met deze factoren. Maar ook het feit, dat een aankomend molecuul nu eenmaal altijd anders zal zijn dan een molecuul in het kristal — denk bijv. aan de polarisatietoestand — zal tot verschillen in tussentoestand aan beide zijden van het kristal aanleiding geven, zoals blijkt uit figuur 6, waarin we het fictieve geval beschouwd hebben, dat het aankomende molecuul alleen maar verschilt van de moleculen in het kristal door een zekere mate van „oprekking”.

De afstanden $a-a$ en $b-b$ van de atomen van het opgerekte molecuul tot die in het kristal zijn nu niet meer van gelijke grootte, zodat verwisseling van alle a 's met alle b 's de totale wisselwerking niet meer onveranderd laat.

Men ziet onmiddellijk dat deze redenering altijd op blijft gaan, wanneer maar het aankomende molecuul $b-a$ op een of andere wijze verschilt van de reeds in het kristal aanwezige moleculen en dat is uiteraard altijd het geval.

Het is dus wel degelijk *in principe* mogelijk verschillen in groeisnelheid van de uiteinden van een polair kristal te verklaren, al is het waar, dat Waser zich weinig om het tweede punt — het verschil tussen een molecuul „buiten” en „binnen” het kristal — bekommerd heeft.

Turner en Lonsdale geven dan in plaats van de door

Waser naar voren gebrachte, andere oorzaken aan voor de verschillen in groeisnelheid, bijv. het verschil in „vergiftiging” van de beide kristalvlakken — eventueel door oplosmiddelmoleculen — of ook de mogelijkheid dat de moleculen van het oplosmiddel gemakkelijker tijdelijke bindingen met bijv. het a -uiteinde dan met het b -uiteinde van het vrije molecuul kunnen vormen en daardoor zijn aanhechting op het oppervlak kunnen voorkomen. Ongetwijfeld spelen deze factoren een rol, alleen in plaats van ze tegenover de beschouwingswijze van Waser te stellen, zouden we ze liever willen zien als een nadere detaillering van het beeld dat we ons van de tussentoestand moeten maken.

Wel zijn we het met Turner en Lonsdale eens, dat met al deze factoren voor ogen, het wel praktisch onmogelijk geacht moet worden overtuigende argumenten voor de waarschijnlijkheid van een bepaalde kristalvorm naar voren te brengen.

¹⁾ Waser, J., J. Chem. Phys. 17, 498 (1949).

²⁾ Deze conclusie is alleen mogelijk wegens de gelijkmatige ontwikkeling der overige vlakken (zie fig. 1). In het algemeen wordt immers de mate van ontwikkeling van een vlak mede bepaald door zijn nabuurvlakken.

³⁾ Beevers, C. A. en Stern, F., Nature 162, 854 (1948).

⁴⁾ Stern, F. en Beevers, C. A., Acta Cryst. 3, 341 (1950).

⁵⁾ Turner, E. E. en Lonsdale, K., J. Chem. Phys. 18, 156 (1950).

Bepaling van de absolute configuratie van optisch actieve verbindingen uit hun Röntgendiffracties

door A. F. Peerdeman en A. J. van Bommel.

541.63 : 537.531.9 : 548.73

In dit artikel wordt uiteengezet hoe onlangs de absolute configuratie van optisch actieve verbindingen bepaald is.

Inleiding.

In voorgaande artikelen werden twee methodes besproken die in principe zouden kunnen leiden tot de bepaling van de absolute configuratie van een optisch actieve verbinding. Deze bleken echter praktisch tot geen beslissing te voeren wegens de grote onzekerheden welke hun toepassing medebrengt. Onder de vraag naar de absolute configuratie verstaan wij de vraag, welke van twee structuurmodellen — die onderling elkaars spiegelbeeld zijn — aan een bepaalde, zeg rechtsdraaiende, antipode toekomt.

Wij hebben hierbij te bedenken, dat zulk een beslissing zeker niet getroffen kan worden langs zuiver chemische weg. Immers hier worden alleen reacties bestudeerd, die niet meer kunnen geven dan structurele verbanden, welke niet anders zouden zijn wanneer de configuraties van alle optisch actieve verbindingen de inverse waren van de werkelijke.

Langs chemische weg, gecombineerd met fysische overwegingen, zijn de structuren van vele optisch actieve verbindingen gecorreleerd, zodat met de bepaling van de absolute configuratie van een enkele daarvan, alle samenhangende configuraties zouden vastliggen. Om deze verbanden in formule te kunnen aangeven, heeft men in de chemie voor één optisch actieve verbinding de configuratie willekeurig uit beeld en spiegelbeeld gekozen. In deze conventie

(Emil Fischer) heeft bijv. rechtsdraaiend wijnsteen-zuur de configuratie van fig. 1.

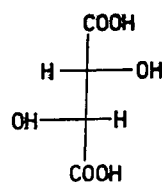
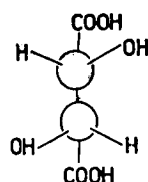
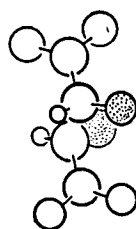


Fig. 1. Configuratie van rechtsdraaiend wijnsteen-zuur volgens de chemische conventie.

Wij bevinden ons derhalve bij de optisch actieve verbindingen in de onbevredigende situatie, dat men wel de fijnste details der atoomrangschikking te weten kan komen — bijv. uit röntgenonderzoek — maar toch niet weet of het bouwsel, opdat het een bepaalde antipode voorstelle, al dan niet in zijn geheel gespiegeld moet worden.

In dit artikel zullen wij nagaan, hoe de röntgen-analytische methode hier onlangs tot een definitief resultaat heeft geleid, ofschoon men daarvoor deze methode zelfs principieel niet in staat achtte l - en d -vorm van kristal en model passend aan elkaar toe te kennen.

§ 1. Model en inversie buigen normaliter röntgenstraling op gelijke wijze af.

In fig. 2 is links onder een fictieve kristalcel I getekend, waarin zich één optisch actief molecuul bevindt bestaande uit een koolstofatoom met daaraan vier verschillende substituenten. Herhaling van deze elementaircel in drie richtingen geeft, zoals bekend, het kristal. Door inversie wordt uit kristal I de antipode II verkregen.

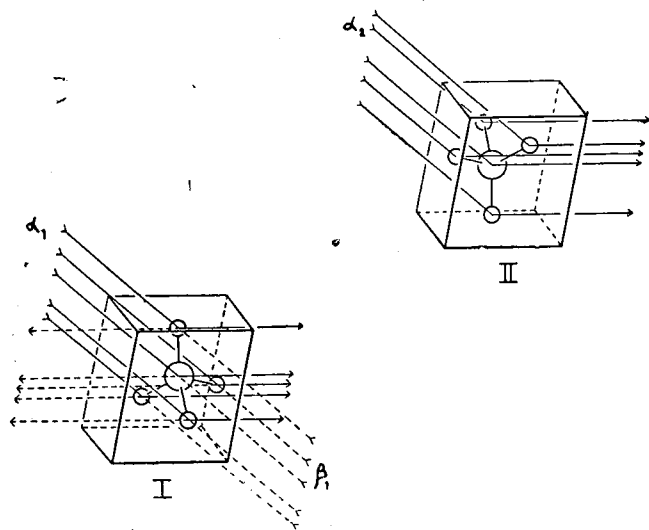


Fig. 2. Verband tussen overeenkomstige reflexen bij geïnverteerde celinhoud.

Vallen op een kristal röntgenstralen, dan worden de electronen tot trilling gebracht, waardoor deze zelf stralingsbronnen worden. De straling hierdoor uitgezonden, geeft door interferentie aanleiding tot afgebogen bundels wanneer de verschillende cellen elkaars effect versterken. In geval I en II zullen de richtingen der afgebogen bundels dezelfde zijn, daar de onderlinge versterking der kristalcellen alleen afhangt van de perioden der structuur, d.i. van de celafmetingen, welke in deze gevallen gelijk zijn.

In fig. 2 is in I een dergelijke reflex α_1 met zijn invallende en afgebogen bundel getekend. In dezelfde richtingen vinden wij dus in II de invallende en afgebogen bundel van de reflex α_2 .

Belangrijk voor ons is de vraag, of de inversie van de celinhoud bij overgang van I naar II behalve de richting, ook de intensiteit van een afgebogen bundel onveranderd laat. Dit is de kern van ons probleem. Zijn immers ook de intensiteiten in beide gevallen gelijk, dan zijn celvulling en geïnverteerde vulling röntgenanalytisch niet te onderkennen; zijn zij verschillend, dan zal een interpretatie van dit verschil tot de juiste keuze van diffracterende configuratie kunnen leiden.

Om de intensiteiten dezer reflexen α_1 en α_2 na te gaan, moeten wij in beide situaties de optredende wegverschillen beschouwen tussen de stralen, in de verschillende atoompunten afgebogen. Deze wegverschillen bepalen immers het resultaat van de interferentie.

Beschouw daartoe in fig. 3 twee atomen A en B uit onze cel met de richtingen van opvallende en afgebogen bundel, benevens de situatie, die ontstaat na inversie van de celvulling. Terwijl in het eerste geval de straal, die afgebogen wordt door A de kleinste weglengte heeft, is dit in het tweede geval

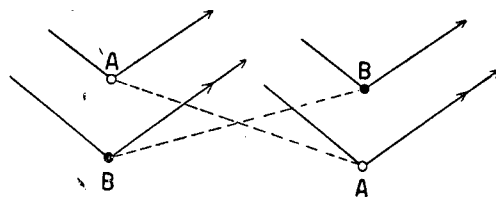


Fig. 3. Inversie van de celinhoud doet de wegverschillen van teken omdraaien.

omgekeerd. Het betrokken weglengteverschil is, zoals men uit de figuur ziet, voor beide gevallen gelijk in absolute grootte, maar omgekeerd van teken.

Alle optredende faseverschillen worden zo bij inversie van de celvulling precies tegengesteld. Dit doet de resulterende intensiteit gelijk zijn. Uit deze beschouwing zou dus inderdaad de principiële onmogelijkheid volgen om Röntgenanalytisch een keuze te doen tussen de twee modellen.

§ 2. Het primaire verstrooiingsproces door de electronen in het atoom. Anomale verstrooiing.

Door de keuze van röntgenstraling met een zeer speciale golflengte kunnen nu omstandigheden worden geschapen, waarin deze gelijkheid der intensiteiten van α_1 en α_2 niet meer opgaat.

Om dit te verklaren is het nodig eerst het mechanisme van de verstrooiing door een electron iets nader te bezien. Een electron wordt door de opvallende röntgenstraling tot meêtrillen gebracht en verstrooit deze daarbij. Bij deze verstrooiing kunnen twee extreme gevallen onderscheiden worden, nl. dat waarin de frequentie van de opvallende straling veel groter en dat, waarin deze kleiner is dan de eigen frequentie die het electron in het atoom heeft. In het eerste geval gedraagt het electron zich alsof het vrij en ongebonden is.

Beschouwen wij een vrij electron trillend onder de invloed van de periodiek veranderende kracht van opvallende straling. De opgedrongen beweging zal zoals van zelf spreekt plaats hebben met de periode van de opvallende trilling. De versnelling van het niet (of zwak) gebonden deeltje zal op elk ogenblik gegeven worden door de opvallende kracht; versnelling en kracht stemmen dus in phase overeen. De uitwijking van een trillend deeltje verschilt echter met zijn versnelling 180° . Wij vinden dus een faseverschil van 180° tussen opvallende straling en de trilling van het verstrooiend electron.

Is het deeltje daarentegen zeer sterk gebonden, dan zal het grootste deel der opvallende kracht op elk ogenblik dienen ter compensatie van de elastische bindingskracht. Hier vinden wij dat, als in het statische geval, opvallende kracht en uitwijking overeenstemmen. De trilling van het electron is in phase met de opvallende straling.

Het omslaan van het meêtrillen, tegengesteld resp. in phase met de opvallende kracht, gebeurt voor een harmonische trilling wanneer de eigen frequentie juist gelijk is aan de frequentie der opvallende straling. Dit punt van resonantie gaat gepaard met een catastrophale stijging van de absorptie van de opvallende straling.

Deze theorie voor het meêtrillen van een harmonische oscillator met één scherpe absorptiefrequentie ondergaat een verandering voor een electron, dat in het atoom niet met één frequentie gebonden is, maar allerlei sprongen naar onbezette niveaus en naar het

continuüm van energie-waarden daarboven kan uitvoeren.

Voor een harmonische oscillator zagen wij een omslaan van de phase der trilling, en dus van de verstrooide straling, scherp bij de eigen frequentie van de oscillator. In het atoom vinden wij, dat het electron, dat voor harde straling weer in phase tegengesteld aan de opvallende straling trilt, in zijn absorptiegebied een geleidelijke verandering in phase vertoont.

Bij een bepaald element (bijv. Rb), dat in het kristal voorkomt, kunnen wij nu in ons diffractie-experiment een straling kiezen met een frequentie juist aan de harde kant van een absorptiekant van dit element, bijv. $Zr_{K\alpha}$ -stralen, die juist de K-electronen in Rb aanslaan. Wij bereiken hiermee dus, dat de twee K-electronen anomaal gaan verstrooien, met een phaseverschil van minder dan 180° met de opvallende straling. Dit effect, gevoegd bij dat van de overige electronen van dit atoom, die normaal verstrooien, geeft als resultaat een anamole verstrooiing door het atoom met een phaseverschil van minder dan 180° met de opvallende straling.

§ 3. *De phasesprong der anamole verstrooiing verstoort de aequivalentie van de verstrooiing door model resp. inversie.*

Beschouwen we weer fig. 3, waarin nu A een dergelijk anomaal verstrooiend atoom voorstelt.

Het phaseverschil tussen de in A en B afgebogen stralen is nu niet meer alleen afhankelijk van het weglengte-verschil. Dit phaseverschil bestaat nu uit twee delen.

1. De anamole phasesprong φ_A , die in α_1 en α_2 natuurlijk dezelfde is.
2. Het deel, veroorzaakt door het weglengteverschil $\Delta\varphi_{weg}$ en dat dus bij de overgang van α_1 naar α_2 van teken omslaat.

Hierdoor zijn de phaseverschillen in de reflexen α_1 en α_2 (fig. 1) tussen de in A en B (en andere punten) verstrooide straling niet meer in absolute grootte gelijk, nl. $\varphi_A + \Delta\varphi_{weg}$ resp. $\varphi_A - \Delta\varphi_{weg}$, waardoor de intensiteit van α_1 en α_2 thans verschilt.

De grootte van dit verschil in intensiteit is te berekenen met behulp van de theoretisch berekende phasesprong φ_A ¹⁾.

De bepaling van de absolute configuratie zou nu dus in principe als volgt kunnen verlopen. Van een optisch actieve verbinding, die een element bevat dat met een geschikte straling kan worden aangeslagen, wordt langs de gewone röntgenanalytische weg de structuur bepaald. Hiermee zijn de twee modellen I en II, waartussen moet worden gekozen, bekend.

De verbinding, waarvan de absolute configuratie bepaald werd, was het Na—Rb-tartraat, waarin het Rb-atoom aangeslagen kan worden met $Zr_{K\alpha}$ -stralen. De gewone structuur-bepaling was reeds uitgevoerd door Beevers en Hughes met behulp van $Cu_{K\alpha}$ -stralen ²⁾.

Bij deze twee modellen worden voor een bepaalde reflex (α_1 , α_2) de ietwat verschillende intensiteiten berekend, die optreden wanneer deze modellen de speciaal gekozen straling diffracteren.

Stel dat deze berekening geeft, dat de intensiteit voor model I groter is dan voor het inverse model II. Nu zou vervolgens experimenteel nagegaan moeten worden bij welke van de twee antinoden de gegeven reflex de grootste intensiteit heeft. Aan deze antipode moet dan model I toegekend worden.

Wanneer wij op deze manier — door vergelijking van de intensiteit van α_1 met die van α_2 — de absolute configuratie wilden bepalen, zouden wij van elk der antipoden een kristal nodig hebben o.a. van precies dezelfde afmetingen. Verschil hierin zou immers reeds door verschil in absorptie van de straling een verschil in intensiteit veroorzaken. Dergelijke triviale intensiteitsverschillen moeten volkomen vermeden worden, daar zij van dezelfde orde van grootte zijn als het intensiteitsverschil waar het ons om te doen is. Dit laatste immers wordt veroorzaakt door het anomaal gedrag van slechts twee electronen per atoom van één der elementen die in het kristal voorkomen; het is duidelijk, dat dit intensiteitsverschil klein is.

§ 4. *Reflex en tegenreflex. Wet van Friedel.*

Vandaar dat wij de intensiteit van α_1 liever niet vergelijken met α_2 maar met β_1 (zie fig. 2), welke laatste reflex uit α_1 ontstaan is door alleen de straalrichting te inverteren. Ook kan men haar uit α_2 ontstaan zien door en celinhoud en straalrichting te inverteren. Daar laatstbedoelde inversie van het ganse systeem de wegverschillen (ook wat teken betreft) onveranderd laat, zullen onder alle omstandigheden, ook bij anamole verstrooiing, deze reflexen α_2 en β_1 in onze beschouwing door elkaar vervangen worden. Wij zagen dat α_1 en α_2 , zolang geen speciale phasesprong in de verstrooiing wordt ingevoerd, in intensiteit overeenstemmen. Onder die omstandigheden zullen precies zo de intensiteiten van β_1 en α_1 gelijk zijn. Reflectie en tegenreflectie aan een kristal hebben gelijke intensiteit. Deze uitspraak is als Wet van Friedel bekend.

Bij anamole verstrooiing daarentegen verkrijgen α_1 en α_2 verschillende intensiteiten; precies zo dan ook α_1 en β_1 . Door vervanging van de reflex α_2 door β_1 en vergelijking van de intensiteit van deze laatste met die van α_1 , bereiken wij eveneens het gestelde doel, doch hebben slechts een kristal van één der antipoden nodig. Onttoring van de Wet van Friedel en onderkenning der absolute configuratie blijken dus nauw verwante problemen. Iets abstract kunnen wij dit formuleren door te zeggen, dat beide neerkomen op de vaststelling van de polariteitszin in een polaire opvolging.

In 1916 had reeds von Laue er op onmerkzaam gemaakt, dat anamole verstrooiing de Wet van Friedel te niet kan doen. In 1930 heeft Coster in zinkblende de opvolging

$Zn\ S\ \xrightarrow{\quad} Zn\ S$ met behulp van anamole verstrooiing onderscheiden van $Zn\ S\ \xrightarrow{\quad} Zn\ S$ d.i. uitgemaakt, of een bepaald tetraedervlak zijn Zn of S belegging naar buiten keert. In 1950 zijn deze beschouwingen toegepast voor de bepaling der absolute configuratie van optisch actieve verbindingen.

§ 5. *Gegevens over de absolute configuratie-bepaling van Na—Rb-tartraat* ³⁾.

Voor de bepaling van de absolute configuratie werden dus aan één antipode — het Na—Rb zout van rechtsdraaiend wijnsteenzuur — de intensiteiten van verschillende reflexen (α_1) vergeleken met die van hun tegenreflexen (β_1). Het is nu veel eenvoudiger voor deze reflecties de invloed van absorptie gelijk te doen zijn, dan voor die aan verschillende kristallen. En wel wordt het eerste bereikt door het betrokken kristal cilindrisch te slijpen.

Tabel I.
Resultaten van de experimentele vergelijking van reflexen en tegenreflexen.

Reflex h k l	Intensiteit berekend voor		Waar- genomen
	reflex	tegenreflex	
1 4 1	361	377	?
1 5 1	337	313	?
1 6 1	313	241	~
1 7 1	65	78	~
1 8 1	185	148	~
1 9 1	65	46	~
1 10 1	248	208	~
1 11 1	27	41	~
2 6 1	828	817	~
2 7 1	18	8	~
2 8 1	763	716	~
2 9 1	170	166	?
2 10 1	200	239	~
2 11 1	159	149	?
2 12 1	324	353	~

Tabel I geeft het resultaat der experimentele vergelijking van reflexen en tegenreflexen. Daarnaast geeft de tabel voor dezelfde reflexen de berekende intensiteiten en wel uitgaande van het model, waarin wijnsteenzuur de configuratie van fig. 1 heeft.

Tabel I doet zien dat de experimenteel gevonden ongelijkheden overeenkomen met de voor dit model berekende. Aan rechtsdraaiend wijnsteenzuur moet

dit inderdaad het model van fig. 1 worden toegekend.

Tot slot zij opgemerkt, dat het verband tussen de intensiteiten van één paar reflexen α_1 en β_1 reeds voldoende zou zijn om tussen de twee modellen te beslissen. Ter controle werden zoals van zelf spreekt meer reflexenparen beschouwd. Bovendien werd gecontroleerd dat bij bestraling met $\text{Cu}_{K\alpha}$ -stralen, die normaal verstrooid worden, de intensiteiten van reflex en tegenreflex inderdaad gelijk waren.

Met deze bepaling van de absolute configuratie van wijnsteenzuur liggen, zoals reeds opgemerkt werd, de configuraties van alle daarmee in verband staande verbindingen vast.

In andere groepen van optisch actieve verbindingen zullen röntgenanalytisch analoge bepalingen van de absolute configuratie kunnen worden volbracht. Hiermede wordt de laatste principiële onbepaaldheid geëlimineerd uit de ruimtelijke structuurmodellen, die van 't Hoff, wiens honderdste geboortedag wij dit jaar herdachten, in 1874 schiepte.

Utrecht, Laboratorium voor Kristalchemie der Rijksuniversiteit.

¹⁾ James, R. W., The crystalline state II, Appendix III (London 1948).

²⁾ Beevers, C. A. and Hughes, W., Proc. Royal Soc. A 177, 251 (1941).

³⁾ Bijvoet, J. M., Peerdeman, A. F. and van Bommel, A. J., Nature 168, 271 (1951).

Peerdeman, A. F., van Bommel, A. J. and Bijvoet, J. M., Proc. Roy. Acad. Amsterdam, Series B 54, 16 (1951).

Uit Wetenschap en Techniek

06.091.,1952":54

Nobelprijzen

De Nobelprijs voor scheikunde 1952

De Nobelprijs voor Scheikunde 1952 is onlangs aan de Engelse chemici A. J. P. Martin (geb. 1910) en R. L. M. Synge (geb. 1914) toegekend. Een ieder, die enigszins bekend is met de ontwikkeling van de chromatografie in het afgelopen decennium, zal dit van harte hebben toegejuicht. Hiermede immers wordt deze onderzoekers de volle eer betoond voor hun baanbrekend werk, dat voor de analytische chemie een reeks van nieuwe mogelijkheden heeft opgeleverd, waarvan in vrijwel iedere tak van de chemie met vrucht gebruik gemaakt wordt.

Men behoeft slechts een tweetal publicaties van hen te raadplegen om tot de overtuiging te komen, dat hun werk het resultaat is van een combinatie van helder inzicht met een grote mate van experimentele vaardigheid.

De eerste publicatie getiteld „A new form of chromatogram employing two liquid phases” (A. J. P. Martin & R. L. M. Synge, Biochem. J. 35, 1358—68 (1941)) geeft in het eerste gedeelte een algemene theoretische beschouwing over de chromatografie van stoffen met een lineaire distributie-isotherm, welke gebaseerd is op de conceptie van de „theoretische schotel”, aldus een schakel leggende met de gefractioneerde destillatie en extractie. In het tweede gedeelte wordt getoond, dat men in plaats van gebruik te maken van adsorptie uit een vloeistof aan een vaste stof even goed scheidingen van stoffen kan bewerkstelligen door een verschil in distributie tussen twee niet-mengbare vloeistofphasen te benutten. De gegeven voorbeelden hadden betrekking op scheidingen van aminozuren en werden in het laboratorium van de „Wool Industries Research Association” te Leeds uitgewerkt.

Door te demonstreren dat men dit zo eenvoudig kan realiseren, wanneer men daartoe één der vloeistofphasen op een fijn verdeelde drager fixeert en er vervolgens een kolom van maakt, waardoor de tweede vloeistofphase wordt gevoerd, hebben Martin en Synge de chemische wereld een zeer grote dienst bewezen, getuige ook de onafgebroken stroom van publicaties, waarin men deze vorm van chromatografie sedertdien ook buiten het gebied van de analyse van aminozuren heeft toegepast.

Drie jaren later werd door R. Consden, A. H. Gordon en A. J. P. Martin een fraai uitgewerkte variant — de z.g. „paper chromatography” — gepubliceerd (Biochem. J. 38, 224—32 (1944)). Hierbij is de kolom vervangen door filterpapier; de papiervezels fungeren als de dragers van de immobiele vloeistofphase, waarlangs de tweede vloeistofphase door middel van de capillaire krachten voortbeweegt. Deze — eveneens aanvankelijk voor de analyse van aminozuren uitgewerkte — methode biedt de mogelijkheid om met zeer geringe hoeveelheden stof te werken en tevens de ontwikkeling van het chromatogram met twee verschillende mobiele vloeistofphasen in successie in richtingen loodrecht op elkaar te verrichten: het z.g. twee-dimensionale chromatogram, dat — hoewel in hoofdzaak voor kwalitatieve doeleinden gebezigd — toch ook voor kwantitatieve bepalingen wordt gebruikt. Ook deze methode heeft een ongekende vlucht genomen, zodat men wel mag constateren, dat de partitie-chromatografie de adsorptiechromatografie (met de veel moeilijkere keuze van het te bezigen systeem) vrijwel geheel heeft overvleugeld.

Uit de vele van de hand van Martin, Synge en hun medewerkers sedertdien verschenen publicaties willen wij er slechts één vermelden, waarin het principe van de partitiechromatografie thans ook is verwezenlijkt met een systeem gas-vloeistof (stikstof/paraffine op kiezelgoer; A. T. James & A. J. P. Martin, Biochem. J. 50, 679—90

(1952)). Wij halen dit vooral aan, opdat een ieder, die zich tot de experimenteerkunst aangetrokken gevoelt, dit artikel zal kunnen raadplegen en daardoor een beeld zal krijgen van de grote mate van vernuft, die de auteurs in staat stelde een volledig automatisch werkende analyse van vluchtige vetzuren tot 12 koolstofatomen uit te werken. Met behulp hiervan kan men in slechts enkele uren een kwantitatieve microbepaling van een mengsel van even-, oneven- en vertakte vetzuren verrichten. Op de-

genen, die het voorrecht hadden hiervan in September 1952 tijdens het „Congress on Analytical Chemistry” te Oxford een demonstratie bij te mogen wonen, maakte dit een onvergetelijke indruk, welke de verwachting wettigt, dat vooral van de zijde van *Martin* — die thans aan het National Institute for Medical Research te Londen verbonden is — nog vele belangrijke bijdragen tot de ontwikkeling van de chemie zullen volgen.

J. Boldingh.

Boekbesprekingen

6(03)

Technische W.P. Encyclopaedie.

Alfabetische encyclopaedie voor weg- en waterbouwkunde, bouwkunde, werktuigbouwkunde, scheepsbouwkunde, vliegtuigbouwkunde, technische physica, electrotechniek, chemische technologie, mijnbouwkunde, geodesie en metallogie ten behoeve van ingenieurs, middelbare technici, technische ambtenaren, technische studenten en technische werkers in de praktijk en ten gebruike van het onderwijs. Eerste Deel: A—H. Hoofdredactie: Ir. Dr. A. Korevaar, Delft en Ir. A. Bijls, Antwerpen. Uitgegeven onder auspiciën van de Winkler Prins Stichting, bij Elsevier N.V., Amsterdam—Brussel, 1952, 18 × 26 cm, 702 pp., ruim 3500 fig., geb. voor leden van de W.P.-Stichting bij intekening (compleet 2 delen) f 45,—, na verschijnen van deel II f 50,—; voor niet-leden resp. f 52,50 en f 57,50.

In de Middeleeuwen kon men op zestienjarige leeftijd de techniek in zijn geheel overzien. Tegenwoordig echter is de techniek een zo gevarieerd terrein, dat het voor de beoefenaren der afzonderlijke technische wetenschappen vaak moeilijk is hun collega's in de aangrenzende gebieden te begrijpen. De gebieden zijn zo omvangrijk geworden, dat de specialist leek is ook op die gebieden, die nauw aan het zijne grenzen.

Het Bestuur der Winkler Prins Stichting heeft het daarom nuttig geacht aan de hoofdredacteurs opdracht te verlenen tot het samenstellen van een encyclopaedie, die het gehele veld der moderne techniek omvat.

Een belangrijk punt in de uitwerking van deze opdracht was de vraag welke gebieden deze encyclopaedie zou moeten omvatten. De keuze is gevallen op weg- en waterbouwkunde, bouwkunde, werktuigbouwkunde, scheepsbouwkunde, vliegtuigbouwkunde, fysieke technologie, electrotechniek, chemische technologie, mijnbouwkunde, geodesie en regeltechniek, terwijl om de natuurwetenschappelijke achtergrond der techniek tot zijn recht te laten komen, wiskunde, mechanica, natuurkunde en scheikunde opgenomen zijn. Bovendien is aandacht gegeven aan documentatie, documentreproductie en technisch bibliotheekwezen.

Gezien de uitgebreidheid van het te behandelen gebied moest men zich tot de hoofdzaken beperken, terwijl er voor gezorgd moest worden, dat het niveau zo lag, dat de meeste technici hierbij konden aanknopen.

Voor zover uit het thans verschenen eerste deel is te concluderen, is de redactie in deze opzet zeer wel geslaagd, al kan men over de keuze der onderwerpen van mening verschillen.

Naast het encyclopaedische gedeelte dat in 640 pagina's de letters A t/m H behandelt, bevat dit deel een zeer interessante beeldgrafiek (48 blz.), die ons de ontwikkeling der techniek van de oudste tijden tot heden toont. Gezien de reputatie, die de Winkler Prins-uitgaven genieten, behoeft nauwelijks te worden vermeld, dat de uitvoering van tekst en illustraties voortreffelijk is. Er behoeft dan ook niet aan getwijfeld te worden of deze Technische Winkler Prins zal zijn weg naar de beoefe-

naren der techniek en andere belangstellenden in dit gebied wel vinden.

K. A. de Vries.

* * *

577.17

G. Pincus (Editor), Recent Progress in Hormone Research. The Proceedings of the Laurentian Hormone Conference. Vol. VII, Academic Press Inc., New York, 1952, 527 pp., 15 × 23 cm, geb. \$ 9,50.

Een opsomming van de verschillende bijdragen aan dit verslag van de langzamerhand vermaard geworden Conferenties geeft nog slechts een gedeeltelijk inzicht in de waarde van dit werk. Het geeft namelijk ook de discussies weer, die op de voordrachten gevolgd zijn en die dikwijls bijzonder belangwekkend blijken.

Van de 14 voordrachten, niet alle van even veel belang voor de chemicus, zijn er een aantal, die speciaal zijn aandacht waard zijn. Er zijn twee bijdragen over de chemie en zuivering van het corticotrophine, een van E. B. Astwood, M. S. Raben en R. W. Payne, en een van M. L. Dedman, T. H. Farmer, P. Morris en C. J. O. B. Morris. Het artikel van W. J. Haines over de biosynthese van de bijnierhormonen, de eerste samenvatting die over dit omvangrijke en fascinerende werk verschijnt, rechtvaardigt op zich zelf reeds de aanschaffing van dit boek door de geïnteresseerde.

De overige artikelen hebben betrekking op fysiologische problemen van zeer verschillende aard, maar zijn alle van even hoge standaard.

De Conferentie werd in September 1951 gehouden, zodat het werk als samenvatting beoordeeld, up-to-date is.

J. Lens.

* * *

001.815 : 061.3 : 389(048.1)

W. S. Bussey and M. W. Jensen, Index to the Reports of the National Conference on Weights and Measures from the First to the Thirty-sixth 1905 to 1951. N.B.S. Miscellaneous Publication 203. For the U.S. Department of Commerce and the National Bureau of Standards by U.S. Government Printing Office, Washington, 25, D.C., 1952, 15 × 23 cm, II + 45 pp., \$ 0.20.

De index bestaat uit twee gedeelten, t.w. een uitgebreid onderwerpenregister en een register van de sprekers, die rapporten op de verschillende conferenties hebben uitgebracht. Verder is nog een lijst toegevoegd van de jaartallen der conferenties met de nummers van de door het National Bureau of Standards uitgegeven rapporten.

Voor hen, die in deze materie geïnteresseerd zijn, is deze index een goede wegwijzer in de veelheid en verscheidenheid van onderwerpen, die op de National Conferences on Weights and Measures behandeld zijn.

J. B. Roos.

I. M. Kolthoff and J. J. Lingane, *Polarography*, second edition, vol. I and vol. II. Interscience Publishers, New York—London, 1952, 990 pp., 16 × 24 cm, 222 ills., prijs geb. \$ 20.— (vol. I \$ 9.—, vol. II \$ 11.—).

In de jaren die verlopen zijn sedert de eerste druk van dit werk verscheen (1941), is de literatuur op het gebied der polarographie meer dan verdubbeld, zodat een nieuwe, geheel herziene druk alle toejuiching verdient en ook wel zal vinden. Door de snelheid echter, waarmee de publicaties elkaar opvolgen, is het nu reeds al niet meer „bij”. Het omvat de literatuur tot 1950 nagenoeg volledig, maar slechts enige publicaties uit de laatste jaren worden vermeld.

Volume I begint met een gedegen behandeling van de diffusiestroom en de factoren, die deze beïnvloeden, die in wezen weinig verschilt van die in de eerste druk. De uitbreidingen, door Von Stackelberg en Lingane aan de Ilcovic-vergelijking gegeven, worden behandeld, de onderzoeken van de la Haye e.a., die juist van de laatste jaren zijn, worden nog niet vermeld.

Hierna volgt een geheel nieuw hoofdstuk (V), dat de polarographie in niet waterige oplossing behandelt, een welkome aanwinst. Ook hoofdstuk VI is nieuw en behandelt enkele ongewone diffusiestromen, zoals die, veroorzaakt door storende electrode-reacties, door hydrolyse van metaalionen, e.a.

Na een behandeling van de reststroom, de electrocapillair-curve van kwik en polarographische maxima, volgt een systematische afleiding van de vergelijkingen voor de halveringspotentialen en de diffusiestroom bij enkelvoudige- en complexe ionen. Belangrijke uitbreiding verkreeg hoofdstuk XIV, dat de reductie van organische stoffen behandelt. Hoofdstuk XV is weer nieuw en behandelt de zgn. „kinetic” en „catalytic waves”, in welke gevallen de stroomsterkte afhankelijk is van de snelheid van in de oplossing plaats vindende reacties. Veel aandacht wordt besteed aan de onderzoeken van Parry, betreffende Mo, W en V-ionen in oplossingen die H_2O_2 bevatten. Jammer, dat ook hier de nieuwere theorieën van de la Haye e.a. uit de J. Am. Chem. Soc. van 1951 en 1952 geen plaats konden vinden. Ook de „irreversible

waves”, die zo hier en daar in het eerste deel vermeld worden, komen er door dezelfde oorzaak betrekkelijk karig af, hoewel de onderzoeken van Eyring e.a. reeds van 1949 dateren.

Het tweede deel van volume I geeft een overzicht van wat momenteel aan apparatuur op de markt komt en geeft nieuwere polarographische methodes, zoals de „derivative”, „differential” en oscillographische polarographie, zonder al te veel critiek. Het geheel nieuwe hoofdstuk XVIII is een zeer belangrijke aanwinst. Het geeft de beginner een handleiding tot polarographisch werken en behoedt hem voor veel fouten. Tot slot behandelen schrijvers de amperometrische titraties met vaste en roterende elektroden.

Volume II bevat een uitvoerige systematische behandeling van anorganische verbindingen, aangevuld met een hoofdstuk over de analyse van legeringen en technische materialen. Daarna volgt een gedegen overzicht van de polarographie van organische stoffen, dat verzorgd werd door Dr. S. Wawzonek. Dit zeer belangrijke deel, dat een beeld geeft van de chaos, die nog altijd op dit gebied heerst, bevat als inleiding o.a. een opsomming van de verschillende omstandigheden, die men bij organisch werk dient op te geven, ten einde te komen tot reproduceerbare resultaten. Behandeld worden o.a.: organische halogeenverbindingen, carboxylverbindingen, chinonen, zuren, nitro- en zwavelverbindingen, heterocyclen met O en N. Een volgend hoofdstuk geeft een beknopte behandeling van de toepassing van de polarographie op biologische problemen, waarbij speciale aandacht wordt gewijd aan de kanker-diagnose. Een hoofdstuk gewijd aan de toepassing van de amperometrische titratie, met alle voor- en nadelen besluit volume II.

Het overzicht van de halfwaarde-potentialen van de anorganische ionen, dat de eerste druk bevatte, is in deze druk tot onze spijt vervallen.

In hun inleiding tot volume I zeggen de schrijvers: „Anyone who attempts to apply polarography to a practical analytical problem without first taking the time to learn the fundamental theory of the method is simply inviting failure. No amount of elegant equipment can compensate for lack of fundamental knowledge”. Een betere en vollediger handleiding om deze „knowledge” machtig te worden is er momenteel niet.

D. de Nobel.

Allerlei nieuws

op chemisch en aanverwant gebied

Conferentie over rubber in spoorwegen te Parijs.

Op 10 en 11 December werd te Parijs op initiatief van de Rubber-Stichting te Delft en in samenwerking met haar Franse zusterorganisatie, het Instituut Français du Caoutchouc een internationale conferentie over het gebruik van rubber in spoorwegen gehouden.

Afgevaardigden van een tiental landen woonden deze zeer actuele conferentie bij.

De eerste dag werd de dubbel elastische, verende railbevestiging met rubber van de Fransen gesteld tegenover de starre bevestiging met rubber, waarmee de andere Europese landen experimenteren.

De tweede dag was gewijd aan „Het gebruik van luchtbanden bij de Parijse Ondergrondse” en „Het gebruik van luchtbanden bij het spoorwegverkeer”.

Excursies werden georganiseerd met bezoeken aan de Laboratoria der Franse Staatsspoorwegen, welke zich sedert geruimen tijd bezig houden met een diepgaand onderzoek omtrent de trillingsverschijnselen, die zich voordoen bij de verschillende railbevestigingen.

De deelnemers werden voorts in de gelegenheid gesteld kennis te maken met de al jaren in gebruik zijnde Micheline trein op rubber banden en met de nieuwe Parijse Ondergrondse, die

eveneens op luchtbanden rijdt, echter niet op rails, maar op een betonnen loopvlak.

Ramsay Centenary Exhibition.

In The Science Museum, South Kensington, London SW 7 wordt een Ramsay Centenary Exhibition gehouden, welke tot 3 Januari 1953 op werkdagen van 10—18 uur en op Zondagen van 14.30—18 uur geopend is.

Op Kerstdag is de tentoonstelling gesloten. De toegang is vrij.

N.V. Utrechtsche Asphaltfabriek.

Tussen de N.V. Utrechtse Asphaltfabriek en de N.V. Teerbedrijf Uithoorn is een fusie tot stand gekomen.

Personalia

Aan de Technische Hogeschool te Delft is bevorderd tot doctor in de technische wetenschap op proefschrift „De bereiding en toepassing van enige aromatische hydroperoxyden” de heer J. P. Fortuin, scheikundig ingenieur; idem, op proefschrift „Study on the compressibility of filtercakes”, de heer K. Rietema.

* * *

Aan de Universiteit te Groningen is bevorderd tot doctor in de wis- en natuurkunde op proefschrift „De kristalstructuur van het zoutzure zout van glycyl-L-tyrosine” de heer C. W. Smits, geboren te Amsterdam.

Aan de Universiteit te Utrecht is bevorderd tot doctor in de wis- en natuurkunde, op proefschrift „Bereiding en biochemische eigenschappen van enkele optisch actieve aminozuren” de heer J. de Flines, geboren te 's-Gravenhage.

Aan de Universiteit te Groningen zijn geslaagd voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak pharmacie, de dames M. H. Deinema, A. H. Geels en F. J. Zonneville.

Aan de Universiteit te Utrecht is geslaagd voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak scheikunde, de heer J. Wouterlood; idem, is geslaagd voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde, letter f, de heer D. O. E. Gebhardt; idem letter l, de heer Th. M. Malingré.

Verenigingsnieuws

Mededelingen van het Secretariaat

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

De Bureaux van de Nederlandse Chemische Vereniging zijn 25 tot en met 28 December 1952 gesloten.

Candidaat-leden.

- 149: Alves (Dr. Fern. António), Lisboa, Portugal, Laboratórios Atral, Avenida Gomes Pereira 76, research chemist; voorgesteld door Dr. T. van der Linden te Voorburg en Ir. J. P. F. Huese te 's-Gravenhage.
- 150: Bakker (J. G. J.), tech. stud., 's-Gravenhage, Betje Wolffstraat 147; voorgesteld door Dr. C. J. van Hulssen te Rijswijk (Z.H.) en Drs. L. J. Stegerhoek te Delft.
- 151: Hagelen (A. M.), tech. stud., 's-Gravenhage, de Ruyterstraat 63; voorgesteld door Ir. H. L. Kies te Delft en Ir. O. van Blommestein te 's-Gravenhage.
- 151: Lambrechtsen (A. P.), chem. stud., Amsterdam-C., Prinsengracht 758; voorgesteld door Prof. Dr. W. van Tongeren te Velsen en Drs. J. Agterdenbos te Amsterdam.
- 152: Perk (A.), chem. stud., Amsterdam-O., Galileiplantsoen 119, voorgesteld door Prof. Dr. J. A. A. Ketelaar en Dr. J. Kooy, beiden te Amsterdam.
- 153: Phielix (B.), tech. stud., 's-Gravenhage, Stationsweg 121; voorgesteld door Ir. R. C. Schonebaum te Delft en Ir. H. van der Goot te 's-Gravenhage.

Adreswijzigingen, enz. aan te brengen in de ledenlijst 1952.

- Blz. 33: Bier (Drs. A.), Rotterdam-W., Claes de Vrieselaan 28 a.
- „ 55: Gelder (W. van), tech. stud., Delft, Hugo de Grootstraat 81.
- „ 66: Hoogenstraaten (Drs. W.), Geldrop, Griendstraat 51.
- „ 80: Krijnen (J.), chem. stud., Hannover-Kirchrode (Duitsland), Oppenbornstrasse 20 a.
- „ 88: Marchés (J.), Soerabaja, Java, Djalan Lombok 22.
- „ 94: Nuijl (Ir. Th. W. te), 's-Gravenhage, van Montfoortlaan 5.
- „ 111: Sietzema (P. B.), chem. stud., Valley, Brisbane, Australia, 42 Alfred Street.
- „ 124: Vink (Drs. C. L. J.), Leiden, Duinhof 27.
- „ 126: Vonk (C. G.), chem. cand., Groningen, Verl. Oosterstraat 9.
- „ 126: Voogt (Drs. W.), Almelo, Kroosstraat 6.

109^e ALGEMENE VERGADERING

der

NEDERLANDSE CHEMISCHE VERENIGING

op Dinsdag 23 December 1952

te AMSTERDAM

Men zie het volledige programma met toelichting en de programma's der Sectievergaderingen in Chem. Weekblad van 29 November, pg. 939 en verder.

In de kop van de aankondiging is abusievelijk vermeld, dat de vergadering plaats heeft op Zaterdag 23 December; dit moet zijn Dinsdag 23 December.

Contributie 1952.

In November j.l. zijn aan diegenen onzer leden in Nederland, die hun contributie en/of abonnement Recueil over 1952 nog niet hadden voldaan, postkwitanties aangeboden voor het door hen verschuldigde bedrag, verhoogd met f 0,30 inningskosten.

Een vrij groot aantal dezer kwitanties is onbetaald teruggekomen. Een gedeelte hiervan is inmiddels per giro voldaan. Er blijft echter nog een aanzienlijk bedrag onbetaald. Het Algemeen Bestuur dringt er ernstig op aan, dat diegenen, die tot nu toe in gebreke bleven, nog voor het einde van het jaar het door hen verschuldigde voldoen, zodat het nieuwe jaar met een schone lei kan worden begonnen.

Men bedenke, dat ook de Nederlandse Chemische Vereniging aan haar financiële verplichtingen moet voldoen.

Examens voor Analyst

Klinisch Analystexamen, eerste en tweede gedeelte (I en II C).

De aanmelding voor bovengenoemde examens is gesloten.

Algemeen Analystexamen, eerste gedeelte.

Vereenvoudigd Analystexamen, eerste gedeelte.

De aanmelding voor deze examens sluit heden.

Analystexamen, tweede gedeelte, diploma A in 1952.

Voor bovengenoemd examen slaagden in 1952 de dames:

J. L. Arnold, R. van der Bend, M. S. van Berckel, M. J. T. Berkemeijer, M. G. Beute, S. Blankespoor, J. de Boer, J. A. Bogaard, P. Both, J. J. Bouma, E. Bouwkamp, M. J. E. Brand, D. Brasser, N. M. Broekhuijsen, A. Buijs, M. R. van Daal, A. Daamen, F. van Dalen, E. Douwes, J. Drinkwaard, G. Elsendoorn, A. G. M. Elzinga, J. E. M. Evers, T. J. Feddema, Fr. H. M. Friends, W. M. M. Friends, J. J. de Graaf, M. J. M. de Graauw, A. Groen, D. W. G. Hamer, J. A. Hartkoorn, W. van Heusden, M. Heijmans, Ph. M. van der Hoek, A. Hoogendoorn, M. E. Hubert, H. L. Jansen, Fr. de Jong, I. W. de Jong, A. J. W. de Klerk, A. Knobbe, M. W. L. Kok, W. de Kok, R. E. A. Korver, J. G. M. Kösters, H. van Krieken, E. C. J. Kruitwagen, H. F. T. Lafleur, R. S. F. M. E. Langedijk, E. A. J. van der Linden, W. Maris, Th. Th. P. Merkus, J. Oldenziel, C. L. van der Plas, J. C. Pleuger, I. R. Poelman, T. Postma, B. van Putten, M. H. Radema, W. Rolvink, H. Rosing, P. Rotmans, A. C. Ruiter, A. M. G. Satijn, C. A. Schouten, M. A. Schreuders, J. Schulten, A. Siefkes, A. M. Spronk, N. Stadt, E. Th. M. Storck, E. Th. Strous, H. E. M. Suerink, L. P. Swaan, M. G. Sijtsema, H. Textor, H. Timmerman, F. P. van Tooren, H. G. Uurbanus, S. Vel, A. G. Vellekoop, I. Venema, P. C. Vervoort, N. Vink, M. van Vlaardingen, M. Th. van Vliet, R. W. Volkers, C. M. de Vries, C. van Warmerdam, C. van de Water, M. L. Weinreich, L. A. J. Wetzels, P. Th. Kamphuis Wiedemann, Fr. H. M. Willems, E. M. Wisman, M. H. Wijvekate, T. M. Zandvliet, R. W. Zeeman en K. Zeilstra,

en de heren:

C. A. Arnold, P. Bart, E. M. Blok, A. P. H. M. Brouns, G. J. Brussel, A. de Bruijn, H. A. Budding, D. J. Buurman, T. Buurman, Th. A. Cliné, B. Dorland, E. Draaisma, J. J. van Dijk, C. E. Geldhof, R. de Goede, W. B. F. Grevenstuk, W. den Hertog, Th. C. Hooft, G. J. de Jong, A. Kampen, H. Keuker, J. Krabbendam, A. Lemmen, H. W. Liefhebber, G. C. Neurink, J. Nielsen, G. J. Onderstal, H. J. Oosterbroek, G. R. Pape, W. A. Prins, J. Reints, P. A. A. van Riel, P. S. W. M. Roggekamp, J. A. Rosenbaum, J. H. Schettler, W. H. Schotel, E. Smit, J. Fr. Söder, H. R. Spreuwers, W. van der Velde, C. Vellekoop, L. P. Fr. Verwijst, W. de Vet, J. van der Vliet, J. Vuyk, J. Ph. Waaijer, A. Wemmers en G. van Zwieten.

Analystexamen, tweede gedeelte, diploma B in 1952.

Voor bovengenoemd examen slaagden in 1952 de dames:

P. M. H. Albers, M. M. Beck, C. M. Dijks, A. Hiddema, T. Hovinga, Fr. H. Leo, V. T. Lijser, C. Nieuwenhuizen, G. Selie, I. van der Sluys, D. A. C. M. Vlask,

en de heren:

P. van Arkel, J. W. Bakker, R. Bloemendal, C. de Borst, J. Botterman, A. L. A. M. Bridié, J. P. Bronchel, D. de Bruijn, J. H. Bruynjé, J. Cornelisse, H. Dekker, G. Doorduyn, A. J. Griffioen, J. H. Haanstra, P. ten Haken, J. Hopster, A. de Jonge, J. Koorevaar, J. H. Luijterink, Fr. C. Mijlthoff, A. Nederlof, R. Notenboom, A. H. Pecasse, W. Fr. Prins, C. Fr. Rosingh, K. H. Schönemann, F. Smeenge, P. Stemvers, P. C. Steijne, T. Visser, A. S. M. van der Zijden en S. Zijlstra.

Secties

Sectie voor Chem. Technologie en Bedrijfschemie.

In de bijeenkomst van 10 December 1952, belegd door de Afdeling voor Chemische Techniek van het Koninklijk Instituut van Ingenieurs, waartoe de sectieleden toegang hadden, sprak Prof. Ir. Hoogland voor een klein, maar aandachtig gehoor.

In zijn inleiding merkte Prof. Hoogland op, dat wellicht ten onrechte gedacht wordt, dat de nabije toekomst later in de geschiedenis van de mensheid het aluminium tijdperk zal worden genoemd.

Magnesium met een soortelijk gewicht van 1.7 (aluminium 2.74) zal voor constructies een grote rol gaan spelen, vooral sinds men door legering met andere metalen verschillende eigenschappen heeft verbeterd. Spreker wees op de verbetering van de kruipvastheid door legering met Zr.

Er werd een overzicht gegeven van de electrolytische bereiding, welke oorspronkelijk door Griesheim Elektron werd uitgevoerd, waarbij carnalliet in gesmolten toestand als electrolyt diende.

De Dow Chemical Corporation is lange tijd in Amerika de enige producent geweest. Men is er in geslaagd Mg uit zeewater te winnen in de vorm van magnesiumhydroxyde, hetwelk met chloor en kool bij 800° C omgezet kan worden in watervrij $MgCl_2$. Tegenwoordig bezigt men als smeltelectrolyt een mengsel van 60% NaCl, 15% $CaCl_2$ en 25% $MgCl_2$, hetwelk een smeltpunt heeft van 620° C. De electrolyse moet uitgevoerd bij circa 650° C; in de praktijk past men voor het op constante temperatuur houden van de smelt, gasverwarming toe; per kg Mg wordt ca. 20 kWh verbruikt. In de laatste wereldoorlog moest de productie van de geallieerden vervelend worden (250 000 ton per jaar). De Amerikanen pasten toen de bereidingswijze volgens Pidgeon toe.

MgO werd gereduceerd door ferrosilicium in tegenwoordigheid van CaO volgens de vergelijking:

$3 MgO + FeSi + CaO \rightleftharpoons 3 Mg + CaSiO_4 + Fe$, een reactie, welke verloopt bij 1200° C. Er werd een druk gebezigd van 100 μ . Briketjes van het uitgangsmengsel worden in retorten, vervaardigd uit Ni-Cr staal, aan de hoge temperatuur en het hoge vacuüm blootgesteld.

Het destillerende magnesium werd in een op 250° C gekoelde manchete neergeslagen, terwijl natrium in een verder gedeelte van de retort bij 100° C gewonnen werd. Gedurende de oorlogstijd slaagde men er in, zulk een bedrijf met honderden retorten in 8 maanden, gerekend van het begin van de bouw af, in vol bedrijf te hebben.

Na de oorlog is deze methode wegens de te hoge kostprijs verlaten.

Een derde bereidingsmogelijkheid werd ten slotte besproken, te weten de reductie van MgO met kool volgens de reactie:

$MgO + C \rightleftharpoons Mg + CO$, waarbij het evenwicht bij 2000° C zeer gunstig ten opzichte van Mg ligt.

Om Mg te winnen moet men het evenwicht evenwel vast vriezen, waartoe men aanvankelijk koelde met waterstof, later vervangen door aardgas. Per kg Mg wordt ca. 30 m³ aardgas gebezigd. Deze methode, waarbij men verhitting met een elektrische lichtboog van briketjes, bestaande uit $MgO + C$ toepast, zou per kg Mg 15 kWh vergen. Spreker wees er op, dat de zee als bron voor chemicaliën onuitputtelijk is; voor Nederland achtte hij een mogelijkheid aanwezig volgens de laatste methode tot Mg-bereiding over te gaan, zich baserend op de aanwezigheid van (goedkoop?) aardgas, waardoor wij het nadeel van een hogere kWh-prijs in Nederland in vergelijking met andere landen wellicht kunnen ondervangen.

A. W. van Seters.

Sectie voor Fysische Chemie en Kolloïdchemie.

Op 31 December a.s. treden als bestuursleden af: Dr. J. H. van Santen en Dr. C. La Lau. Zij worden opgevolgd door de in juli j.l. gekozen nieuwe bestuursleden: Dr. J. L. Meijering (1e secretaris; adres: Boschdijk 582 te Eindhoven) en Drs. H. J. Tadema (2e secretaris en penningmeester).

Chemische Kringen

Utrechtse Chemische Kring. Op de vergadering van 27 November 1952 hield Dr. M. Tausk een voordracht over: *Recente ontwikkelingen op het gebied van de bijnierschors-hormonen.*

Sedert 1849 (Addison) weten wij dat de bijniere een voor

het leven belangrijke functie hebben. Sedert het begin van de dertiger jaren stonden extracten ter beschikking, waarmee men bijnierloze proefdieren in leven kon houden. Uit dergelijke extracten isoleerde Reichstein in samenwerking met de N.V. Organon meer dan 20 kristallijne stoffen, waarvan één, het corticosteron, biologisch bijzonder werkzaam bleek te zijn. Aan-gezien het niet doenlijk bleek corticosteron, zoals andere steroïde hormonen, „synthetisch” uit cholesterol te bereiden, en wel wegens de in cholesterol ontbrekende zuurstof in ring C, werd het desoxycorticosteron synthetisch bereid, dat voor de geneeskunde grote betekenis kreeg, doch waarvan uiteindelijk bleek dat het de bijnierstoffen met zuurstof in ring C (C_{11}) niet kan vervangen. In het bijzonder bleek dit toen in 1949 Hensch de belangrijke werking van cortison (17-hydroxy-11-dehydrocorticosteron) bij een chronische gewrichtsziekte ontdekte. Sindsdien zijn tal van onderzoeken erop gericht cortison synthetisch te bereiden.

Daartoe kan men op het ogenblik uitgaan van grondstoffen met steroïde structuur en zuurstof in ring C, waarvoor in aanmerking komen galzuren, sarmentogeninen (uit *Strophantus sarmentosus*) en hecogenine (uit *Sisal Agaves*). Tot nu toe heeft van deze drie grondstoffen slechts de eerste industriële toepassing gevonden; het ziet er echter naar uit dat het hecogenine belangrijk gaat worden.

Bovendien kan men echter thans ook uitgaan van steroïden zonder zuurstof in ring C, vooral omdat het aan medewerkers van de Upjohn Co. in Kalamazoo gelukt is deze ring langs microbiologische weg (door schimmels uit de *Mucor*alisgroep) electief te oxyderen. De voor deze oxydatie meest in aanmerking komende stof is progesteron, dat op zijn beurt uit cholesterol of uit het plantaardige steroïd diosgenine kan worden verkregen.

De betekenis van cortison voor de menselijke physiologie, pathologie en pharmacotherapie werd besproken.

Mededelingen van verwante verenigingen

Bond voor Materialenkennis.

Fatipec-congres 18—22 Mei 1953.

Van 18—22 Mei 1953 zal in Noordwijk met medewerking van de Bond voor Materialenkennis en de Vereniging voor ver-f-research, het tweede congres van de Fédération d'Associations de Techniciens des Industries des Peintures, Vernis, Emaux et Encres d'Imprimerie de l'Europe Continentale worden gehouden.

Op 18, 19 en 20 Mei zullen wetenschappelijke bijeenkomsten worden gehouden, terwijl 21 en 22 Mei voor interessante excursies door Nederland worden gereserveerd.

Er zullen een aantal algemene lezingen worden gehouden door sprekers van wereldnaam. De andere werkzaamheden zullen verdeeld worden over 3 secties:

1. Fysische beproeving van vloeibare verven.
2. Mechanische en rheologische eigenschappen van de droge film.
3. Andere fysische eigenschappen van de droge film.

Zo nodig zullen er meer secties ingesteld worden.

De officiële talen van het congres zullen Frans, Engels en Duits zijn. Het verdient de voorkeur de bijdragen op te stellen in één dezer talen, zo mogelijk voorzien van korte samenvattingen in de beide andere talen.

Degenen die een lezing wensen te houden wordt verzocht dit op te geven aan het congresbureau en daarbij te vermelden welk soort films of lantaarnplaatjes men wenst te projecteren.

Het is de bedoeling, aan de deelnemers aan het congres tevoren voordrukken der lezingen te verschaffen. Met het oog hierop worden de volledige teksten der lezingen, voorzien van een kort resumé in de drie congres talen, uiterlijk op 1 Februari 1953 ingewacht bij het bureau voor het congres: Kwartellaan 19, 's-Gravenhage.

Vereniging „Het Nederlands Natuur- en geneeskundig congres”.

Drie-en-dertigste Congres te Leiden op 7, 8 en 9 April 1953.

Op Dinsdag 7, Woensdag 8 en Donderdag 9 April 1953 zal te Leiden het 33ste Natuur- en Geneeskundig Congres worden gehouden.

Het voorlopige programma van dit in de Paasweek van 1953 te houden congres vermeldt o.a. een officiële ontvangst door het Gemeentebestuur van Leiden op de eerste congresdag en

een gemeenschappelijke maaltijd en een toneelavond op twee verschillende nog nader vast te stellen congresdagen. Het Bestuur hoopt de leden, evenals bij vorige congressen, in de gelegenheid te kunnen stellen om samen te lunchen. Nadere bijzonderheden zullen omstreeks 10 Maart in het definitieve programma worden bekend gemaakt.

In de algemene vergaderingen op Dinsdag- en Donderdagmiddag zullen voordrachten worden gehouden door de algemene voorzitter en door de leden M. C. Colenbrander (Leiden), A. D. Fokker (Overveen) en H. de Vries (Groningen).

De afdelingsvergaderingen worden gehouden op Woensdag- en Donderdagochtend. Op Woensdagmiddag zullen demonstraties worden gehouden in laboratoria en excursies worden ondernomen naar fabrieken enz. Ook hiervoor zal het congresprogramma nadere gegevens verstrekken.

De 1e afdeling (Wis- en Natuurkundige Wetenschappen) vergadert op Woensdag in haar geheel, het eerste gedeelte van de morgen tezamen met de 2e afdeling. Op Donderdag komt zij bijeen zonder de onderafdeling voor Wiskunde, die die morgen afzonderlijk vergadert. Alleen bij deze onderafdeling bestaat tot 1 Januari 1953 de gelegenheid om zich bij haar voorzitter (zie onder) als spreker aan te melden.

De 2e afdeling (Biologische Wetenschappen) komt beide morgens in haar geheel bijeen, het eerste gedeelte van de Woensdagmorgen tezamen met de 1e afdeling. Er bestaat geen gelegenheid om zich als spreker aan te melden.

De 3e afdeling (Geneeskundige Wetenschappen) vergadert de ene dag in haar geheel, de andere dag in tweeën gesplitst, enerzijds de Medische onderafdeling en de onderafdeling voor Praeventieve Geneeskunde tezamen en anderzijds de onderafdeling voor Diergeneeskunde afzonderlijk. Er is ook bij deze afdeling geen gelegenheid om zich als spreker op te geven.

De 4e afdeling (Geologisch-Geografische Wetenschappen) vergadert evenals de 2e afdeling beide morgens in haar geheel zonder dat er gelegenheid is om zich als spreker aan te melden.

Evenals bij het vorige congres zullen korte referaten van de voordrachten in de afdelingen en de onderafdelingen vóór de aanvang van het congres ter beschikking van de congressisten worden gesteld. Het is daarvoor noodzakelijk dat de sprekers de kopij van hun referaten uiterlijk 1 Maart 1953 bij de 2de algemene secretaris (Jos. Haydnlaan 3 te Utrecht) indienen. Desbetreffende aanvragen zullen dan kunnen geschieden met behulp van het in het congres-programma aanwezige formulier van aangifte. Deze referaten zullen worden opgenomen in de na afloop van het congres uit te geven Handelingen van het 33ste congres.

De voorzitters der afdelingen en onderafdelingen zijn:

1e afdeling: Prof. Dr. A. D. Fokker, Adr. Stooplaan 27, Overveen.

Onderafdeling voor Wiskunde: Prof. Dr. J. Haantjes, Hoge Riindijk 27, Leiden.

Onderafdeling voor Natuurkunde: Prof. Dr. C. J. Gorter, Lorentzkafe 40, Leiden.

Onderafdeling voor Scheikunde: Prof. Dr. A. E. van Arkel, Zoeterwoudsesingel 60, Leiden.

Onderafdeling voor Pharmacie: Prof. Dr. E. H. Vogelenzang, Hugo de Grootstr. 32, Leiden.

2e afdeling: Prof. Dr. T. H. van den Honert, Fruinlaan 11, Leiden.

3e afdeling: Prof. Dr. M. C. Colenbrander, Oude Vest 105, Leiden.

Onderafdeling voor Praeventieve Geneeskunde: Prof. Dr. R. Remmelts, Franchimontlaan 18, Leiden.

Onderafdeling voor Diergeneeskunde: E. J. A. A. Quaedvlieg, Thorbeckelaan 541, Den Haag.

4e afdeling: Prof. Dr. B. G. Escher, Dorpsstraat 53, Oegstgeest.

Alleen leden van de vereniging kunnen de vergaderingen als sprekers of als toehoorders bijwonen. De contributie bedraagt voor gewone leden f 4,— per jaar (te voldoen gedurende ten minste twee opeenvolgende jaren), voor tijdelijke leden, niet-studenten, alleen voor het 33e congres, éénmaal f 5,—.

Studerenden aan een Nederlandse Universiteit of Hogeschool kunnen uitsluitend op vertoon van hun inschrijvingsbiljet van die Universiteit of Hogeschool voor de cursus 1952—1953 tijdelijk lid worden, alleen voor het 33e congres, tegen betaling van éénmaal f 3,—. Gewone leden ontvangen de Handelingen gratis, tijdelijke leden slechts tegen betaling van extra f 4,—.

Betaling kan plaats hebben door storting op postrekening 36711 ten name van de vereniging, St. Willibrordusstraat 69 II, Amsterdam-Z.

Nederlandse Technische Unie.

Op 2 December 1952 werd wegens gebrek aan belangstelling en aan voldoende onderwerpen van gemeenschappelijk belang, die de Unie zou kunnen behartigen, in een ledenvergadering definitief tot opheffing besloten.

De Nederlandse Technische Unie werd op 19 November 1946 in het leven geroepen door het Koninklijk Instituut van Ingenieurs, het Nederlands Instituut van Middelbare Technici en de Maatschappij tot bevordering der Bouwkunde, Bond van Nederlandse Architecten, B.N.A. Zij heeft dus 6 jaar bestaan. Na de oprichting traden verschillende verenigingen, onder welke ook de Nederlandse Chemische Vereniging, als lid toe. Omtrent het doel en streven werd bij de vermelding van deze toetreding in 1948 op de Algemene Vergadering van 16 Juli 1948 te Hilversum een korte uiteenzetting gegeven. (Chem. Weekblad 44, 559 en verder (1948)).

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 insluite.

Ter overneming gevraagd:

Nature Vol. 165, no. 4184 (7—1—1950).

Science Vol. 111, no. 2871 (6—1—1950) t/m no. 2878 (24—2—1950).

Chem. Abstr. 1944 en 1945.

Weissberger, Phys. methods in org. chemistry.

Ter overneming aangeboden:

H. J. Emeléus en J. S. Anderson, Modern aspects of inorganic chemistry, eerste druk.

Laboratoriuminventaris (ca. 400 org. en anorg. stoffen, glaswerk, toestel van Kipp, exsiccator etc.).

Aangeboden betrekkingen

Zie de advertenties in no. 50.

De Coöp. Condensfabriek „Friesland” te Leeuwarden zoekt voor haar research-staf een analytisch chemicus (Dr. of Drs. of Ir.) voor het ontwikkelen van en leiding geven bij organische en anorganische analyses.

Waterzuiveringsfirma vraagt voor spoedige indiensttreding een chemicus.

Oliefabriek annex raffinaderij vraagt een scheikundig ingenieur (T.H. Delft) als bedrijfsingenieur ter opvolging van de tegenwoordige functionaris.

Correspondentie

Prof. Dr. E. C. Noyons, Hoogleraar Physiologische Chemie aan de R.K. Universiteit te Nijmegen, verzoekt de leden van de Nederl. Chem. Vereniging hem zo mogelijk een exemplaar te zenden van hun dissertatie.

Prof. Noyons zou hiervoor zeer dankbaar zijn, daar de Bibliotheek van zijn Instituut zich nog in embryonale toestand bevindt.

Reeds geruime tijd ontbreken in de bibliotheek van het Lab. voor Alg. en Anorganische Chemie, Nieuwe Prinsengracht 126, Amsterdam de navolgende tijdschriften:

Kolloid Zeitschrift Bnd. 53 (1930),

Z.f. Electrochemie, 51 (1947) en 53 (1949).

Mochten er onder de lezers van het Chem. Weekblad zijn, die deze tijdschriften leenden en verzuimden ze terug te brengen, dan wordt hun verzocht dit ten spoedigste te doen.

Agenda van vergaderingen

23 Dec. 109e Algemene Vergadering der N.C.V. en Sectie-vergaderingen (Amsterdam). Zie voor agenda en programma's Chem. Weekblad pg. 939 en verder.

3 Jan. '53 Ned. Natuurkundige Vereniging (Amsterdam). Symposium over mesonen. Zie het volledige programma in Chem. Weekblad pg. 975.