

CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE KONINKLIJKE NEDERLANDSE CHEMISCHE VERENIGING

INHOUD

	Bladz.		Bladz.
Verslagen van het Symposium over Fysische meetmethodes in het Klinisch-chemisch Laboratorium.	225	Verenigingsnieuws.	245
Prof. Dr. J. A. A. Ketelaar, Spectro-photoëlectrische colorimetrie.		Mededelingen van het Secretariaat. — Examens voor Analyst. — Secties. — Chemische Kringen.	
Dr. E. B. M. de Jong, Enkele opmerkingen over het gebruik van meetinstrumenten.		Mededelingen van verwante verenigingen.	246
F. A. Rodrigo, Metingen aan strooiende en absorberende media.		Mededelingen van verschillende aard.	247
Dr. A. W. M. Indemans, Fluorimetrie.		Wij ontvingen.	247
Boekbesprekingen.	241	Vraag en Aanbod.	247
Allerlei nieuws op chemisch en aanverwant gebied.	245	Aangeboden betrekkingen	248
Personalia.	245	Gevraagde betrekkingen.	248
		Agenda van vergaderingen.	248
		Agenda van later in 1954 vallende vergaderingen in Nederland.	248

Symposium over Fysische Meetmethodes in het Klinisch-chemisch Laboratorium

georganiseerd door de Sectie voor Klinische Chemie op 31 October 1953 te Amsterdam

Spectro-photoëlectrische colorimetrie

door J. A. A. Ketelaar

545.81

De voordelen van spectrale methodes in het algemeen, als hulpmiddel bij de chemische analyse, worden besproken. In het bijzonder worden vervolgens de bronnen van fouten behandeld bij photo-electrische metingen van de lichtabsorptie en bij het gebruik van de Wet van Beer, in het zichtbare en ultraviolette spectrum. In het bijzonder de invloed van strooilight en van fluorescentie worden uitvoerig behandeld, waarbij methodes ter controle worden aangegeven.

De moderne ontwikkeling van de analytische methodes in de scheikunde gaat steeds meer in de richting van het bepalen van moleculen en niet langer van atomen, ionen of karakteristieke atoomgroepen.

Nu is een molecule gekarakteriseerd door:

- 1° De relatieve rangschikking van de atomen in de ruimte of de structuur;
- 2° De aard van de bindingen tussen de atomen, welke beide aspecten tezamen de constitutie vormen.

De talrijke fysische en chemische bepalingsmethodes leveren meestal slechts de kennis op van een enkele globale eigenschap, die een indirecte en ingewikkelde functie is van deze moleculaire constitutie. Een groot aantal methodes leveren voorts slechts één karakteristiek getal, dat in verband met de onvermijdelijke foutengrenzen onvoldoende moet zijn om de talrijke organische verbindingen ondubbelzinnig te karakteriseren. Voorts zijn verschillende bepalingen ongeschikt om zonder voorafgaande scheiding op mengsels te worden toegepast.

De talrijke, soms wel sterk specifieke, chemische

reacties, vaak kleurreacties overigens, kunnen geen algemene methode opleveren ter karakterisering van een stof.

De spectrale methodes zijn zo belangrijk, omdat zij aan de volgende voorwaarden voldoen:

- 1° Het verschaffen van een groot aantal karakteristieke waarden.
- 2° Vrijwel algemene toepasbaarheid.
- 3° Voorafgaande volledige scheiding is niet noodzakelijk.
- 4° Quantitatieve bepaling, evenzo zonder voorafgaande scheiding, is mogelijk.
- 5° Niet alleen is het spectrum karakteristiek voor de stof (identificatie), maar het is ook mogelijk uit het spectrum enkele gegevens te verkrijgen omtrent de aard van een onbekende stof (determinatie).

Als de belangrijkste gebieden van de spectrale methodiek kunnen in dit verband worden genoemd:

Ultravioletspectroscopie (met inbegrip van het zichtbare gebied).

Infraroodspectroscopie.

Raman-spectroscopie.

Röntgen(poeder) diagrammen.

Massaspectrografie.

Hier zal voornamelijk sprake zijn van het gebruik van spectro-fotometrische methodes in het zichtbare en ultraviolette gedeelte van het spectrum.

De Raman-spectroscopie ¹⁾ en de infraroodspectroscopie ²⁾ leveren echter beide een, overigens analoog, materiaal op, dat in sterker mate dan de bepaling van het absorptiespectrum in het zichtbare en ultraviolette gebied voldoet aan de bovengenoemde voorwaarden. Dit geldt voor wat 2° en 4° betreft vooral voor het infrarode spectrum. Wanneer wij in het spectrum op slechts 10 plaatsen de intensiteit bepalen in een schaal van slechts 10 trappen, zijn er toch reeds 10¹⁰ verschillende mogelijkheden, terwijl er niet meer dan 10⁶ verbindingen bekend zijn. Voor routine-bepalingen in het klinisch laboratorium komen deze methodes echter nog niet in aanmerking, hoewel dit voor wat betreft de bepaling van het infrarode absorptie-spectrum wellicht zeer binnenkort toch wel het geval zou kunnen zijn, bijv. bij het onderzoek van de ketosteroiden.

Hoewel het *Debye-Scherrer*- of poederdiagram met röntgenstralen een zeer belangrijk hulpmiddel is voor de identificatie en determinatie van vaste stoffen, ligt het toepassingsgebied voorlopig meer op het terrein van de anorganische chemie. Als methode voor de quantitatieve bepaling heeft het nog weinig betekenis ³⁾.

De massaspectrografie, de jongste van deze spectrale methodes, heeft zijn toepassing in de chemische analyse gevonden bij het onderzoek van koolwaterstofmengsels ⁴⁾. Het is echter geenszins ondenkbaar, dat bij de voortschrijdende techniek, die het bereiken van een steeds beter vacuum toelaat, ook minder vluchtige stoffen, met hogere molecuulgewichten, in de massaspectrometer onderzocht kunnen worden, waarbij het spectrum van hun brokstukken een sneller en vaak ook juister beeld zal kunnen geven van de producten, verkregen bij de chemische of enzymatische splitsing.

Wij zullen hier niet de spectro-photoëlectrische colorimetrie in zijn geheel trachten te behandelen. Reeds vroeger werd uitvoerig de apparatieve zijde en evenzo de nauwkeurigheid van de metingen besproken ⁵⁾. Hier zullen in het kader van dit symposium slechts enkele bronnen van systematische fouten worden besproken, alsmede de wijze waarop deze bij de metingen eenvoudig kunnen worden herkend.

De basis van de colorimetrie is de wet van *Lambert* en de daarop voortbouwende wet van *Beer-Lambert*.

Voor monochromatisch licht geldt:

$$I/I_0 = 10^{-Kd} \quad (1) \text{ Wet van Lambert,}$$

waarbij I_0 resp. I de intensiteit van het opvallende en doorgelaten (parallele) licht voorstellen bij een planparallele laag loodrecht op de lichtbundel ter dikte d van een medium met de extinctiecoëfficiënt K .

Aan deze wet van *Lambert* wordt steeds streng voldaan. Treedt er dus bij experimenten een discrepantie op, dan is deze slechts schijnbaar, zodat de afwijkingen een gevolg van fouten in de opstelling van de proef moeten zijn, mogelijk bijv. bij het werken met een niet-evenwijdige of niet-monochromatische lichtbundel of ook door het optreden van fluorescentie.

De wet van *Beer-Lambert* wordt geschreven als:

$$I/I_0 = 10^{-\epsilon cd} \quad (2)$$

Hierin is c de concentratie; gebruikelijk is het deze in grammoleculen per liter uit te drukken, zodat ϵ dan de molaire extinctie-coëfficiënt is. Bij stoffen van onbekend molecuulgewicht of bij mengsels drukt men echter meestal de concentratie uit in grammen stof per 100 ml oplossing; de overeenkomstige extinctie-coëfficiënt is dan $E_{1\%}^{1\text{cm}}$, de z.g. coëfficiënt 1%, 1 cm.

De oorspronkelijke vorm van beide wetten wijkt vrij sterk af van de huidige, door integratie verkregen vorm. Volgens *Lambert* is de fractie van het licht, die door een laag wordt doorgelaten, onafhankelijk van de intensiteit van het opvallend licht. Volgens *Beer* (1852) is de fractie doorgelaten licht gelijk voor twee oplossingen van éénzelfde stof in éénzelfde oplosmiddel, wanneer de laagdikten zich omgekeerd verhouden als de concentraties.

Soms wordt, vooral in fysische verhandelingen, de formulering $I/I_0 = e^{-\mu d}$ gebruikt, met μ de absorptie-coëfficiënt; $\mu = 2.303 K$. De absorptie-index k is gedefinieerd door de formulering: $I/I_0 = e^{-4\pi k d/\lambda}$, zodat dus geldt $k = 0.183 \lambda K$. Deze laatste speelt een rol in de theoretische behandeling, o.a. van de reflectie van absorberende media en geeft een maat voor de absorptie in het medium over de afstand gelijk aan de golflengte van het licht.

Veel gebruikt wordt de logarithmische vorm (2):

$$D = \log I_0/I = \epsilon cd \quad (3)$$

waarin dan D de optische dichtheid wordt genoemd. Deze benaming hangt samen met het overeenkomstige begrip bij de zwarting van de photographische plaat.

Er is een streven naar het gebruik van een nieuwe, uniforme nomenclatuur, waarover echter nog geen eenstemmigheid heerst. Men heeft nieuwe benamingen voorgesteld, weergegeven in Tabel I, die echter nog geenszins zijn geaccepteerd.

In de litteratuur is er veelvuldig sprake van afwijkingen van de Wet van *Beer*. Men heeft zelfs gesteld, dat het uitkomen van deze wet uitzondering en afwijkingen regel zouden zijn, of dat deze wet ten

Tabel I.
Nomenclatuur.

Definitie	Gebruikelijke Ned. naam	Nieuwe Engelse namen
$T = I/I_0$	Transmissie	„Transmittance”, en daarnaast nog „transmittancy” voor de transmissie (relatief het oplosmiddel)
$D = \log I_0/I$, ook E	Optische dichtheid of extinctie	„Absorbance” en „absorbancy” (relatief het oplosmiddel)
$\epsilon = \frac{\log I/I_0}{cd}$	Molaire extinctie-coëfficiënt (c in g mol/l)	Molar absorptivity = molar absorbancy index
$\epsilon_s = \frac{\log I/I_0}{c'd}$, $\epsilon = \epsilon_s M$	Specifieke extinctie-coëfficiënt (c' in g/l)	„Absorptivity” en „absorbancy index” (zie boven)

hoogste een grenswet voor verdunde oplossingen zou zijn.

Naar de huidige opvattingen is echter de Wet van Beer streng geldig over een uitgebreid gebied. Afwijkingen worden gevonden bij oplossingen van stoffen, die gedeeltelijk gedissocieerd zijn (o.a. zwakke zuren en basen) of waarbij ten dele complexen gevormd worden tussen moleculen van de opgeloste stof en die van een andere component of van het oplosmiddel (oplossingen van jodium). Hier is echter anderzijds eigenlijk geen sprake van een afwijking van de Wet van Beer, althans bij een strengere interpretatie daarvan.

Indien de oplossing meer dan één soort absorberende deeltjes bevat, zoals in de bovenstaande gevallen, blijkt de wet van Beer wel streng geldig te zijn wanneer men de optische dichtheid of anders gezegd ϵcd vervangt door $d \sum \epsilon_i c_i$.

Van een echte afwijking, d.w.z. van een niet streng constant zijn van de extinctie-coëfficiënt, is sprake bij oplossingen van sterke electrolyten tengevolge van de wisselwerking in de ionenwolk, maar vooral toch ook weer hier in hogere concentratie door de vorming van ionenparen. Immers, juist de constante extinctie-coëfficiënt in verdunde oplossingen van sterke electrolyten is nog steeds het meest directe bewijs voor de volledige dissociatie van deze electrolyten⁶⁾.

Ook kan men als een echte afwijking aanmerken de verandering, die optreedt in ϵ tengevolge van milieu-verandering met de concentratie bij geconcentreerde mengsels. Dit treedt echter pas op bij concentraties van de orde van grootte van 10 %.

Niet in strijd met de Wet van Beer is uiteraard de afhankelijkheid van ϵ van de aard van het oplosmiddel, o.a. van brekingsindex en diëlectrische constante⁷⁾.

Veelvuldig vinden de afwijkingen van de Wet van Beer, die men meent waar te nemen, echter hun oorzaak in fouten bij de meting; de wet is juist, maar de toepassing is onjuist.

De belangrijkste bron van schijnbare afwijkingen is wel het gebruik van niet-monochromatisch licht, zoals dit bij instrumenten uitgerust met filters steeds het geval zal zijn.

Bij niet-monochromatisch licht is $I_0(\lambda)$ evenals $I(\lambda)$ een functie van λ en moet de waargenomen optische

dichtheid D' ($D' = -\log$ transmissie) geschreven worden als:

$$D' = \log \int \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} d\lambda \neq \int \log \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} d\lambda = d c \int \epsilon(\lambda) d\lambda = d c \epsilon'$$

Het ongelijkteken, overeenkomstig de welbekende ongelijkheid van de logaritmische van een som van termen aan de som van de logaritmen van deze termen, verhindert, dat wij de experimentele dichtheid D' kunnen schrijven in de vorm $dc\epsilon'$ waarin ϵ' dan een empirische extinctie-coëfficiënt zou zijn. Zowel de afhankelijkheid van de laagdikte als van de concentratie geldt niet langer streng voor niet-monochromatisch licht.

Deze afwijkingen zullen des te belangrijker zijn naarmate het doorlatingsgebied van het filter groter en naarmate de absorptieband smaller is. Vaak kunnen ook in andere opzichten de uitkomsten verkregen met een colorimeter met filters en met een spectrophotometer geheel verschillend uitvallen. Zo bleek bijv. de extinctie van alkalische oplossingen van *p*-nitrophenol in water-alcohol mengsels kwalitatief op geheel verschillende wijze af te hangen van de alcoholconcentratie, gemeten met beide typen instrument.

Voor zo ver, zoals in de visuele colorimeters, gewerkt wordt bij gelijke waarde van de transmissie voor monster en vergelijkingsobject, vervalt het bezwaar tegen de filters.

Dat met niet-planparallele cuvetten, bijv. met ronde cuvetten, afwijkende resultaten worden verkregen, spreekt wel vanzelf. Dit behoeft op zichzelf de bruikbaarheid niet te beletten; alleen kan geen rechte ijklijn verwacht worden.

Het feit, dat de bundel in instrumenten van het type Beckman, Unicam, Zeiss-Opton, niet parallel is in de cuvet, speelt een geringe rol bij de controle van de wetten van Lambert en Beer-Lambert, daar het gevoelige oppervlak van de cel groot is en bovendien het licht nog diffuus wordt verstrooid in het venster. In principe is evenwel de aldus bepaalde extinctiecoëfficiënt niet gelijk aan de exacte waarde, geldig voor een strikt parallel bundel.

Bij een absorptie-spectrum met een fijnstructuur, zoals bij gassen het geval kan zijn, is de spectrale spleetbreedte steeds groter dan de details van de bandenstructuur; in dit geval zijn betrouwbare extinctiemetingen pas mogelijk, indien bijv. door het toevoegen van een niet-absorberend gas onder druk de fijnstructuur door lijnverbreding is vernietigd. In de vloeistofoestand is er geen rotatie-structuur, maar soms is er nog wel ten dele een duidelijke vibratiestructuur overgebleven (verg. benzēen). Terwijl men dan voor de bepaling van het spectrum met zo klein mogelijke spleet zal werken, moet men bij colorimetrische bepalingen dan juist de spleetbreedte zodanig vergroten, dat de structuur geen invloed meer heeft^{4) 9)}.

Wanneer wij nu verder denken aan metingen met bovenstaande typen spectrometers, is er allereerst de invloed van de reflectie aan de scheidingsvlakken, twee van het type glas(kwarts)-lucht, twee van het type glas(kwarts)-oplossing.

Bij loodrechte inval is de fractie gereflecteerd licht gelijk aan:

$$\left(\frac{n_1 - 1}{n_1 + 1}\right)^2 \text{ resp. } \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2}\right)^2$$

Met $n_1 = 1.52$ (glas) en $n_2 = 1.33$ (water) is de reflectiecoëfficiënt resp. 4.2 % en 0.44 %. De reflectie is dus ten bedrage van in totaal maximaal 9.3 % (bij afwezigheid van absorptie) vrijwel geheel afkomstig van voor- en achtervlak van de cuvet. Een klein verschil in samenstelling tussen het (niet absorberende) oplosmiddel en de vergelijkingsvloeistof kan dus geen invloed hebben op de grootte van de reflectieverliezen. (Bij ronde cuvetten is er natuurlijk als gevolg van de lenswerking wel een belangrijke invloed mogelijk).

Het is noodzakelijk grote zorg te besteden aan het uit- en inwendig reinigen van de cuvetten, waarbij voor het uitwendige, lenspapier ons zeer goed bevalt. Bij de inwendige reiniging verdient, waar mogelijk, herhaald uitspoelen van de cuvet met de meetvloeistof de voorkeur boven droogmaken van de cuvet⁸⁾. Bij de laatste handeling moeten goede vet- en neerslagvrije oplosmiddelen worden gebruikt en moet de blaaslucht door een groot wattenfilter stof- en olie-vrij worden gemaakt. Bij enigszins nauwkeurig werk moeten de cuvetten, beide gevuld met oplosmiddel, geregeld tegen elkaar worden gemeten.

De invloed van de reflectieverliezen is uiteraard het grootst bij geringe absorptie, zodat extinctie-metingen bij een optische dichtheid tussen 0 en 0.2 van geringe nauwkeurigheid zijn. Hoewel op zich zelf bij een optische dichtheid van $1/e = 0.434$ (36.8 % transmissie) de verandering in de transmissie met een verandering in de concentratie maximaal is, ligt in de praktijk bij photo-electrische instrumenten de optimale dichtheid bij een waarde van 0.6—0.7. In verschillende gevallen kan de nauwkeurigheid van de colorimetrische concentratiebepaling sterk worden verhoogd door als vergelijkingsvloeistof niet het oplosmiddel, maar een oplossing van overeenkomstige bekende concentratie te kiezen (precisie-colorimetrie)⁹⁾.

De invloed van de temperatuur op de extinctiecoëfficiënt is gering, maar wel is bij oplossingen in organische oplosmiddelen de concentratie, die immers per volume-eenheid is uitgedrukt, afhankelijk van de temperatuur. Deze afhankelijkheid bedraagt 1% , zodat variaties tot enkele graden beperkt dienen te worden.

Twee niet zo in het oog lopende bronnen van fouten zijn strooilicht (vals licht) en fluorescentie van de oplossing.

Strooilicht. Bij eindige spleetbreedte zal het uit de uittreespleet tredende licht een klein spectraalgebiedje omvatten (spectrale spleetbreedte). Deze spleetbreedte wordt door de fabrikant vermeld, doch kan ook experimenteel gecontroleerd worden door een lichtbron met een lijnspectrum (kwiklamp) te kiezen en, zonder cuvetten, bij minutieuze verandering van de golflengte de variatie in de intensiteit waar te nemen. Behalve het practisch monochromatische licht, dat de spectrometer verlaat, is er echter ook nog licht met geheel andere golflengten, dat door verstrooiing door wanden, de randen van spiegels en diafragma's en aangetaste spiegels en door reflectie en meervoudige breking aan het prisma, toch de uittreespleet heeft bereikt (vals licht). Daar slechts een zeer kleine

fractie van het totale licht op regelmatige wijze uit de spectrometer treedt, behoeft ook slechts een nog veel kleinere fractie van het totale, de spectrometer wel geheel binnentredende, licht verstrooid te worden om toch een belangrijke hoeveelheid vals licht te leveren.

Dit gevaar dreigt vooral in die spectraalgebieden, waar de intensiteit van het regelmatig gebroken licht toch al zeer gering is, dus bij zeer korte golflengten (in het infrarood juist bij lange golflengten).

Onderstellen we nu eens in het eenvoudigste geval, dat het strooilicht (van grotere golflengte) niet wordt geabsorbeerd in de cuvet; juist in dit practisch veel voorkomende geval is de invloed van het valse licht maximaal.

Dan is de waargenomen transmissie:

$$\frac{\text{doorgelaten licht}}{\text{opvallend licht}} = \frac{I_0 10^{-D} + I_0 x}{I_0 (1 + x)} = 10^{-D'} \quad 4$$

Hierbij is $I_0 x$ de hoeveelheid strooilicht van afwijkende golflengte, dat geheel wordt doorgelaten. (In x is zowel de hoeveelheid van het valse licht als de andere gevoeligheid van de photocel voor deze golflengten begrepen). D is de werkelijke optische dichtheid, D' de schijnbare, uit de meting afgeleide waarde.

Uit de formule $(10^{-D} + x)/(1 + x) = 10^{-D'}$ of $10^{-D} + x \approx 10^{-D'}$ volgt dan, dat met $x = 0.01$ en $D = 1.0$ de schijnbare dichtheid $D' = 0.959$ bedraagt, zodat de relatieve afwijking 4.1 % is.

Een waarde van $x = 0.01$ wil zeggen, dat van het totale licht wellicht bijv. slechts $0.01 \times 10^{-4} = 10^{-6}$ verstrooid wordt.

Tabel II.

De invloed van strooilicht en fluorescentie op de optische dichtheid.

Strooilicht-factor x Fluorescentie-factor α	Echte D	Schijnbare D'	Relatieve fout in %
0.01	0.5	0.487	2.6
0.01	1.0	0.959	4.1
0.01	2.0	1.699	15.0
0.01	∞	2.00	—
0.00316	0.5	0.496	0.8
0.00316	1.0	0.986	1.4
0.00316	2.0	1.881	6.0
0.00316	∞	2.50	—
0.0016	0.5	0.498	0.4
0.0016	1.0	0.933	0.7
0.0016	2.0	1.935	3.2
0.0016	∞	2.80	—

Belangwekkend is nu na te gaan welke waarden voor D' verkregen worden, indien de echte optische dichtheid zeer groot is. Indien $D \rightarrow \infty$ en $x \ll 1$ dan is:

$$x \approx 10^{-D'} \quad (5)$$

In deze laatste formule hebben we nu het eenvoudigste middel om het aandeel strooilicht ongeveer te bepalen. We nemen daartoe een oplossing waarvan we weten uit eigen (ruwe) metingen wat de orde van grootte is van de extinctiecoëfficiënt bij korte golflengten ($< 2400 \text{ \AA}$), liefst een stof, die bij langere golflengten niet absorbeert (scherpe „cut-off”). In aanmerking komen oplossingen van kaliumjodide bij $2250 \text{ \AA}$, in een concentratie 0.005 mol/l ($D > 6$) en benzoëzuur of esters daarvan bij $2300 \text{ \AA}$ en $c = 0.005 \text{ mol/l}$. Met een oplossing, met een be-

rekende ware dichtheid D van 4 of hoger, meet men nu de schijnbare dichtheid D' in het kortgolvlige gedeelte van het spectrum. Het is dan duidelijk, dat een waarde van D' van resp. 2.0, 2.5 en 2.8, correspondeert met waarden van x van 0.01, 0.0316 en 0.0016 (Tabel II).

Heeft men normale waarnemingen gedaan, waarbij dichtheden > 2.5 en hoger worden geconstateerd, dan betekent het, dat men in dit golflengtegebied voor strooilicht niet erg bang behoeft te zijn bij metingen in het gebruikelijke gebied van $D = 0.2 - 0.9$.

Bij onze eigen metingen met een Beckman DU spectrometer verkregen wij de volgende in Tabel III opgenomen resultaten:

Tabel III.

Schijnbare optische dichtheid als gevolg van strooilicht.

Golflengte in Å	D' KJ: c = 0.001	$10^3 x$	Golflengte in Å	$D'K_2CrO_4$ in 0.05 N KOH c = 0.001	$10^3 x$
2300	3.05	0.9	2800	2.95	1.1
2250	3.05	0.9	2760	3.00	1.0
2200	2.95	1.1	2720	3.10	0.8
2160	2.85	1.4	2700	3.05	0.9
2140	2.75	1.8	2660	3.05	0.9
2120	2.70	2.0			

Bij 2250 Å

$D = 13$

Bij 2725 Å

$D = 8$

Bij deze metingen werd steeds bij gelijke stand van selectieschakelaar en cuvet direct na elkaar gemeten met de lichtklep dicht, open, dicht.

Wij zien dus, dat bij dit instrument de strooilicht factor x ongeveer 0.001 bedraagt, behalve in het gebied beneden 2200 Å. Dat het verschil tussen de hoge waarden van D' en ∞ (donkerstroom) reëel is en dat dit afhankelijk is van het uit de spleet tredende licht, blijkt uit het feit, dat de uiterst geringe waargenomen transmissie bij vergroting van de spleetbreedte S , bij gelijke stand van de „sensitivity” knop, heel aardig evenredig is met S^2 . Verg.: 2200 Å: $S = 1.15$ mm, $T = 0.11$ %, $S = 1.6$ mm, $T = 0.20$ %, $S = 2.0$ mm, $T = 0.29$ %. Op zich zelf gemeten is deze resttransmissie onafhankelijk van de spleetbreedte.

Het verschijnsel, dat bij de allerkortste golflengten (2100 Å) de extinctiecoëfficiënt schijnt te dalen met kortere golflengte (vals maximum), is bijna steeds aan de invloed van strooilicht te wijten.

De invloed van strooilicht kan ook afgeleid worden uit de afwijkingen van de Wet van Lambert bij variatie van de laagdikte.

De bekende omstandigheid, dat bij het doormeten van een spectrum met oplossingen, die belangrijke verschillen in concentratie vertonen, de aansluiting in het golflengtegebied, waar de metingen elkaar overlappen, gebrekkig is, is te wijten aan de afwijkingen, enerzijds van de invloed van verschillen in reflectie bij de verdunde oplossing en van strooilicht bij de geconcentreerde oplossing anderzijds. Men moet zo een oplossing daarom maken in trappen van ten hoogste een drie-viervoudige verdunning.

Hoewel het moeilijk is, ter vermindering van het strooilicht, de spiegels in de monochromator zelf opnieuw te aluminiseren, is het wel mogelijk de spiegel-tjes voor de intreespleet en in het lamphuis opnieuw te aluminiseren, omdat daardoor de beschikbare intensiteit in het verre ultraviolet sterk toeneemt, waardoor de relatieve invloed van het strooilicht afneemt.

Fluorescentie¹⁰). Fluorescentie in het zichtbare gebied bij belichting met ultraviolet licht kan in een goed verduisterd vertrek visueel gemakkelijk worden waargenomen. Het is echter niet uitgesloten, dat bestraling met licht van zeer korte golflengte aanleiding geeft tot fluorescentie in het langgolvlige ultraviolet. In ieder geval zal fluorescentie de bepaling van de extinctiecoëfficiënt beïnvloeden. Wanneer de cuvet, in plaats van achter de uitreespleet, voor de intreespleet wordt geplaatst, heeft eventuele fluorescentie geen invloed, maar dit is om andere redenen, bijv. photochemische ontleding, niet aan te bevelen.

Wanneer we weer de vereenvoudigende onderstelling maken, dat het steeds langergolvlige fluorescentie-licht niet wordt geabsorbeerd geldt het volgende:

Het waargenomen fluorescentielicht is in de eenvoudige gevallen evenredig met de geabsorbeerde lichtenergie:

$$I_F = \alpha' (I_0 - I) = \alpha' I_0 (1 - 10^{-D}), \text{ zodat nu ontstaat}$$

$$\frac{\text{Doorgelaten licht} + \text{fluorescentie-licht}}{\text{opvallend licht}} =$$

$$= \frac{I_0 10^{-D} + \alpha' \gamma I_0 (1 - 10^{-D})}{I_0} = 10^{-D'}$$

waarbij D' weer de schijnbare optische dichtheid is. De grootte α' omvat zowel de quantumopbrengst van de fluorescentie als een bepaalde ruimtehoek, omdat niet alle licht de cel bereikt; γ is de relatieve gevoeligheid van de photocel voor het fluorescentielicht en het normale licht. We stellen $\alpha' \gamma$ verder voor door α .

$$(1 - \alpha) 10^{-D} + \alpha = 10^{-D'} \text{ of wegens } \alpha \ll 1$$

$$\alpha \approx 10^{-D'} - 10^{-D}$$

We kunnen hier nu weer op eenzelfde manier als bij het strooilicht α bepalen door de schijnbare dichtheid te meten bij een zodanige concentratie dat 10^{-D} zeer klein is, $D > 4$.

$$\text{Dan is } \alpha \approx 10^{-D'}.$$

Onder deze omstandigheden correspondeert een maximale waarde van D' van 2.0, 2.5 en 2.8 met $\alpha = 0.01$, 0.00316 en 0.0016. Voor deze drie waarden van α geeft Tabel II de invloed weer op de waargenomen dichtheid D' .

Ook hier geldt dus weer, dat de aanwezigheid van waarnemingen van een optische dichtheid $D' > 2.5$ een belangrijke invloed van de fluorescentie en strooilicht uitsluit in het gebied $D = 0.2 - 0.9$. De invloed van fluorescentie is dus formeel geheel analoog aan die van strooilicht. Nu is echter het strooilicht een factor afhankelijk van het apparaat, zodat deze factor voor een bepaalde steeds zeer korte golflengte voor alle stoffen gelijk moet zijn voor zo ver absorptie bij langere golflengten geen invloed uitoefent. Fluorescentie kan natuurlijk bij alle golflengten optreden, en deze is afhankelijk van de aard van de stof. Doordat het fluorescentielicht naar alle zijden wordt uitgezonden, is de invloed ervan op de meting geringer, naarmate de afstand tussen meetcel en photocel groter is.

Wanneer men dus met bijv. kaliumchromaat (2725 Å) en kaliumjodide (2250 Å) wel hoge maximale waarden van D kan bereiken, maar men niet zo hoog komt met naftaleen (2200 Å) en anthraceen

(2510 Å) in alcohol, dan wijst dit op fluorescentie in de laatste gevallen ¹⁰⁾.

Onze eigen metingen met 1 g/l kininesulfaat in 0.01 N H₂SO₄ ($D \approx 8$ bij 3400 Å) leverden tot resultaat de getallen in Tabel IV opgenomen (1 cm kwartsceel).

Tabel IV.

Invloed van fluorescentie op schijnbare optische dichtheid.

Golflengte in Å	D'	10 ³ α
3450	2.29	5.1
3400	2.29	5.1
3350	2.29	5.1
3300	2.29	5.1

De waarden voor D' verkregen met de waterstof-lamp en met de wolframlamp, de laatste met inschakeling van het filter van Wood's glas, zijn nauwkeurig gelijk; zonder dit filter is bij de wolframlamp de invloed van vals licht duidelijk merkbaar, verg. 3400 Å, D' = 2.13; 3300 Å, D' = 2.10.

Voor de invloed van de spleetbreedte geldt geheel hetgeen reeds boven werd opgemerkt bij de bespreking van de metingen over strooilicht.

Het blijkt, dat zelfs bij zeer sterk fluorescerende oplossingen, zoals van kininebisulfaat, bij 3400 Å de grootheid α een waarde van 0.005 nauwelijks overschrijdt voor de Beckman spectrophotometer. Voor de Unicam- en Uvispek-instrumenten, waarbij de photocel, in tegenstelling tot eerstgenoemd instrument, een omhulsel van kwarts heeft, zal de invloed wellicht nog geringer zijn, daar nu de regelmatige straling tegenover het fluorescentielicht niet zo zeer in het nadeel is als bij een omhulsel van glas. Deze opmerking geldt ook voor de invloed van strooilicht bij de verschillende instrumenten.

De invloed van fluorescentie en strooilicht maakt zich kenbaar bij de metingen als een schijnbare afneming van ε bij toenemende optische dichtheid D, in het bijzonder bij $D > 1.5$. Zo vindt men ook bij kaliumchromaat en kaliumjodide een goede constante waarde van ε tot $D = 2.0$, terwijl de andere genoemde stoffen reeds bij $D = 1.5$ merkbare afwijkingen ver-

tonen. In het normale gebied $D = 0.2 - 0.9$ is de storende invloed gering, zelfs bij kininesulfaat (1.9 % bij $D = 0.9$, 0.9 % bij $D = 0.2$).

Eenvoudige controles.

Een eenvoudige controle op de goede werking van het geheel van lichtbron, spectrometer en photocel is gelegen in de regelmatige controle bij een aantal golflengten van de minimale spleetbreedte nodig voor compensatie bij de grootste gevoeligheid, evenals van de kortste golflengte bereikbaar zonder cuvet met de maximale spleetbreedte (tussen 2000 en 2100 Å). Ook de ligging van de golflengte, waarbij met de wolframlamp de gevoeligheid van de cel voor blauw, en van die voor rood licht gelijk is, is een teken van de goede werking van beide cellen.

De controle van de golflengte-schaal gaat zeer eenvoudig, ook zonder de speciale lamp, door het licht te gebruiken van een gewone kwiklamp met een lens of spiegel, ruwweg afgebeeld op de spiegel voor de intreespleet ⁹⁾. Een verdraaiing van prisma of schaal geeft de grootste afwijkingen tussen ware en afgelezen golflengte in het langgolfige gebied.

Amsterdam, November 1953.

Laboratorium voor Algemene en Anorganische Chemie der Universiteit.

Discussie:

Dr. A. J. Verbrugh vraagt:

Prof. Ketelaar merkte op dat ook bij de analyse van vaste stoffen de massa-spectrograaf in de toekomst uitkomst kan geven. Het zou slechts een kwestie van vacuümtechniek zijn of men een bepaalde stof in dampvorm kan krijgen. Maar zal men bij hoog moleculaire producten niet bemerken dat de cohesiekrachten groter zijn dan de chemische bindingskrachten, zodat deze stoffen toch niet als zodanig in dampvorm zijn te brengen?

Antwoord:

Het zal geen bezwaar zijn als de moleculen bij het verdampen in bepaalde brokstukken ontleden. Men moet in de ionisatiekamer de moleculen toch in karakteristieke brokstukken uiteenstoten. Uit de aanwezigheid van bepaalde brokstukken in bepaalde hoeveelheden zou men dan toch de oorspronkelijk aanwezige moleculen (bijv. polypeptiden) kunnen identificeren.

⁴⁾ Barnard, G. P., Modern Mass Spectrometry, London '53.

⁵⁾ Symposium over Spectrofotometrie, verschillende artikelen, Chem. Weekblad 49, 473—499 (1953), aldaar verdere literatuur op dit gebied.

Zie ook nog over een oorzaak van schijnbare afwijkingen van de Wet van Beer: Cannon C. G. en Butterworth, I. S. C., Anal. Chemistry 25, 168 (1953).

⁶⁾ Kortüm, G., Elektrolytlösungen, Leipzig 1941, blz. 84; Kortüm, G. en Bockris, J. O' M., Textbook of Electrochemistry, Amsterdam 1951, blz. 153.

⁷⁾ Kortüm, G., Z. physik. Chem. B 33, 243 (1936); voorts Schuyer, J., Absorptie en refractie van licht door oplossingen, Diss. Leiden 1952.

⁸⁾ Steeds beginnen met de meest verdunde oplossing!

⁹⁾ Dranen, J. van, Chem. Weekblad 49, 482 (1953), aldaar literatuurverwijzingen.

¹⁰⁾ Braude, E. H., Fawcett, J. S. en Timmans, C. J., J. Chem. Soc. 1950, 1019; Ungnade, H. E., Kerr, V. en Youse, E., Science 113, 601 (1951).

¹⁾ Hibben, J. H., The Raman effect and its chemical applications, New York 1939; Otting, W., Der Ramaneffekt und seine analytische Anwendung, Berlin 1952.

²⁾ Ketelaar, J. A. A., Chem. Weekblad 49, 473 (1953).

³⁾ Hanawalt, J. D., Rinn, H. W. en Frevel, L. K., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 10, 457 (1938); Franzen, P., Chem. Weekblad 44, 217 (1948); Bannister, F. A., ibid. 44, 220 (1948).

De „A.S.T.M. card index for X-ray diffraction data" is hier in Nederland aanwezig.

De nieuwere instrumenten (Philips-Norelco), waarbij de intensiteit van de afgebogen röntgenbundels niet meer langs photographische weg, maar rechtstreeks met een Geiger-Müller-teller elektrisch wordt gemeten en geregistreerd, kunnen hier wellicht eenzelfde ontwikkeling tot gevolg hebben als een analoge ontwikkeling in de U.V.-spectroscopie. Er zijn echter ook theoretische moeilijkheden bij het in rekening brengen van de absorptie.

Enkele opmerkingen over het gebruik van meetinstrumenten

door E. B. M. de Jong

54 : 53.088

Meetmethodes kunnen ingedeeld worden in twee groepen: de *specifieke* en *systeem*-meetmethodes. Bij de specifieke meetmethodes hangt de nauwkeurigheid af van de nauwkeurigheid van het meetinstrument en de specificiteit en gevoeligheid van de indicator. De nauwkeurigheid van een bepaling volgens een systeem-meetmethode hangt bovendien nog af van factoren, welke inhaerent zijn aan het systeem.

Ook de economische zijde van het gebruik van meetinstrumenten wordt besproken.

De meetmethodes, waarbij we meetinstrumenten gebruiken, kunnen we het beste indelen in twee groepen.

a) De specifieke meetmethodes.

Hiermede meet men een *eigenschap* van het te bepalen bestanddeel zelf, of van iets anders, waaruit de hoeveelheid van het verlangde bestanddeel berekend kan worden.

Als voorbeeld hiervoor: de calciumbepaling volgens de oxalaat-methode. Men slaat het Ca als oxalaat neer en bepaalt dan in het neerslag de hoeveelheid oxaalzuur. Hieruit kan dan het Ca-gehalte berekend worden.

Voorbeelden van de specifieke-meetmethodes.

Specifieke eigenschap	Meetmethode
Massa	Gravimetrie
Volume	Volumetrie
Druk	Manometrie
Chemische Reactiviteit	
Bindingscapaciteit	Titrimetrie
Reactie-warmte enz.	Calorimetrie

b) De systeem-meetmethodes.

Met deze methodes meet men een *eigenschap* van een *systeem*, dat het te bepalen bestanddeel bevat.

Voorbeelden van de systeem-meetmethodes:

Eigenschap van het systeem	Meetmethode
Dichtheid	Densimetrie
Optische eigenschappen	
Breking	Refractometrie
Troebelings	Nephelometrie
Absorptie	Absorptimetrie
Kleur	Colorimetrie
Terugkaatsing	Reflectometrie
Electrische eigenschappen	
Spanning	Potentiometrie
Stroom	Amperometrie

Van beide methodes zal ik een voorbeeld nemen en aan de hand daarvan enkele meetinstrumenten bespreken.

Specifieke meetmethodes.

Van de specifieke meetmethodes de titrimetrie of stoechiometrie.

Bij deze methode is het eigenlijke meetsysteem de buret, waarmede de hoeveelheid reagens wordt gemeten, welke nodig is, om de te bepalen stof te binden of om te zetten.

Ter bepaling van het eindpunt maken we gebruik van een indicator.

De nauwkeurigheid van de bepaling hangt af:

1e van de nauwkeurigheid, waarmede het volume van de titreervloeistof kan worden bepaald;

2e van de gevoeligheid van de indicator;

3e van de specificiteit van de indicator.

Het heeft bijvoorbeeld geen zin om de titreervloeistof te gaan verdunnen om nauwkeuriger het volume te kunnen bepalen, als het indicatorsysteem niet gevoelig of specifiek genoeg is. Evenmin heeft het zin om de gevoeligheid van de indicator op te voeren als de specificiteit van de indicator niet goed is.

Als voorbeeld om het een en ander toe te lichten de calciumbepaling in serum.

Voor deze bepaling werd lange tijd gebruik gemaakt van de eigenschap van Ca om in een geschikt pH-gebied met oxaalzuur een onoplosbaar zout te vormen. Het gevormde Ca-oxalaat wordt afgecentrifugeerd, uitgewassen en daarna in zuur opgelost en het vrijgekomen oxaalzuur getitreerd met kaliumpermanganaat.

De nauwkeurigheid van deze bepaling bedraagt uitgaande van 1 ml serum, met een gehalte van ca. 10 mg% Ca ongeveer 3%.

Voor een micro-methode voor ca. 0,1 cm³ serum was deze methode dan ook niet geschikt. Men heeft daarna geprobeerd om de methode te verbeteren, door in plaats van kaliumpermanganaat cerisulfaat te gebruiken om het oxaalzuur te titreren. De gevoeligheid hiervan is namelijk veel groter dan van het kaliumpermanganaat. De nauwkeurigheid van de bepaling ging er natuurlijk niet op vooruit, daar namelijk de fout niet werd veroorzaakt door de gevoeligheid van de indicator (kaliumpermanganaat), maar door de geringe specificiteit. Het neergeslagen calcium-oxalaat is namelijk verontreinigd met organische bestanddelen, welke zowel door permanganaat als cerisulfaat geoxydeerd worden.

Een betere methode is dan ook de directe titratie van calcium met complexon en murexide als indicator. De specificiteit van het murexide is zeer goed en niet-tegenstaande de omslag van de indicator niet zo scherp is als bijvoorbeeld bij het permanganaat, steeg de nauwkeurigheid al direct tot 1%.

Zeer juist hebben *Kibrick*¹⁾ e.a. dan ook de gevoeligheid van de indicator verhoogd, door een extinctiemeting bij een nauwe bandbreedte en goed gekozen golflengte. De nauwkeurigheid van 1 % konden zij op deze manier bereiken met 0.2 cm³ serum.

Het eigenlijke meetinstrument is, zoals we reeds gezegd hebben, de buret. De inhoud en lengte dient aangepast te zijn aan de nauwkeurigheid, welke men wenst en kan bereiken.

Als algemene richtlijn zou ik willen geven, dat de normaliteit ongeveer 0.1 N moet zijn en de buretgrootte daaraan aangepast moet worden. Over buretten wil ik echter niet veel vertellen, behalve dan over een micro-buret, welke is beschreven door *Trevan*²⁾ in 1925. De nauwkeurigheid is 0.001 ml en hij is niet duur.

De voordelen:

- geheel van glas;
- behoorlijke voorraad 0.5 ml;
- mogelijkheid voor een continue toevoer en men kan met een fijne capillaire punt werken (welke in de titreervloeistof gestoken is), omdat men een grote druk op de zuiger uit kan oefenen zonder lekken.

Met succes heb ik van deze buret gebruik gemaakt, voor de bepaling van chloride volgens de methode, welke beschreven is door *Strengers*³⁾.

Voordelen:

- a) 0.1 N AgNO₃ is stabiel dan 0.01 N;
- b) door insmelting van een Pt-draad bestaat er een continue brug met de titreervloeistof;
- c) geen lekkende of vastzittende kranen.

Nog een woord over de potentiometrische titratie van chloride. *Strengers* noemt als nadeel in zijn publicatie over deze methode, dat men een pH-meter of een goede milivoltmeter nodig heeft. Waarschijnlijk slaat dat op de prijs, welke men moet betalen voor zo'n meter. Een goede milivoltmeter (bijv. de Philips 6010 milivoltmeter) kost ongeveer duizend gulden. Men vindt dat natuurlijk een hoog bedrag, doch het ligt er helemaal aan hoeveel bepalingen men er per jaar mee doet. Dat men echter om uiteindelijk goedkoper uit te komen niet eens zoveel bepalingen nodig heeft, wil ik aan de hand van enkele gegevens aan-

Tabel I.
Resultaten van enige tijdstudies.

Nauwkeurigheid	Hoeveelheid serum in ml	Methode	Tijd voor enkele bepaling (duplo)	Tijd voor 10 bepalingen (duplo) per bepaling
0.4 %	0.1	Pot. titr. a)	5 min 18 sec	4 min 32 sec
1.3 %	1	<i>Rusnac</i> b)	10 min 12 sec	9 min 33 sec
1.3 %	1	<i>Cramer</i> c) (indampen)	9 min 15 sec d)	—
2.3 %	0.2	<i>Cramer</i> c) (alcohol)	11 min 8 sec e)	—

Opmerkingen. a) Methode *Strengers*. b) *Gorter en de Graaf*, *Klinische Diagnostiek*, pag. 94. c) *Noyons*, *Chemie en Kliniek*, Deel III, pag. 103 en 105. d) Het indampen duurt 75 min. e) 2 maal centrifugeren is hierbij niet meegerekend.

tonen. Hiervoor heb ik een paar tijdstudies verricht op enkele beschreven chloride-bepalingsmethodes.

De grotere nauwkeurigheid, welke met de eerstgenoemde methode wordt bereikt, niet meegerekend, kan men zeggen dat de winst aan tijd t.o.v. de andere bepalingen, welke met deze methode bereikt wordt ongeveer 5 minuten bedraagt.

Voor een analyste welke f 275 per maand verdient, bedragen de totale kosten met inbegrip van directe laboratoriumkosten en overhead kosten 12 cts. per minuut.

De berekening der kosten dank ik aan de heer *J. Vinken*.

De winst per bepaling is dus ongeveer 60 cent voor wat de tijd betreft. Stel de afschrijving van het instrument op 10 jaar, dan is dat 100 gld. per jaar. Voor rente-verlies en onderhoudskosten 30 gld. per jaar, dan komt men al uit met ruim 200 bepalingen per jaar, wat zelfs voor een klein ziekenhuis al geen groot getal is.

Het was niet doenlijk op een korte termijn ook nog de besparing aan chemicaliën en glaswerk te berekenen, maar bovendien geeft de nieuwe methode ook nog een grote ruimte-besparing.

Als nadeel kan misschien aangevoerd worden, dat het gebruik van pH-meters of milivoltmeters niet door analisten zonder een goede leiding kan geschieden, doch dit is naar mijn smaak nauwelijks een nadeel en is bovendien geen punt van bespreking.

De indicator.

Vele van de indicator-instrumenten behoren tot de groep van de systeem-methodes, waarmee een verandering in het systeem bepaald wordt. Hierdoor wordt bij de specifieke meetmethodes echter alleen de gevoeligheid en specificiteit beïnvloed.

Systeem-meetmethodes.

Van de systeem-meetmethodes, welke ik zal bespreken, zal ik als typische vertegenwoordiger nemen de absorptiometrie (ook wel colorimetrie genaamd, welke naam ik echter voor de kleurmeting wil reserveren).

Bij de absorptiometrie maken we gebruik van de eigenschap van een stof, om licht te absorberen. Evenals bij de vorige groep van meetmethodes hangt hier ook weer de nauwkeurigheid van de bepaling af:

- a) van de nauwkeurigheid waarmee de lichthoeveelheid of verhouding van twee lichthoeveelheden gemeten kan worden;
- b) van de specificiteit;
- c) van de gevoeligheid.

Over deze punten heeft Prof. *Ketelaar* reeds het nodige gezegd, zodat we hierop niet verder zullen ingaan.

Er zijn echter bij de systeemmeetmethodes nog andere factoren, die een invloed uitoefenen op de nauwkeurigheid van de bepaling en welke juist inhaerent zijn aan de methode, omdat men een meting doet aan een systeem.

Cuvetten.

Daar de absorptiemetingen meestal gebeuren als vergelijkmeting (blanco en oplossing) dienen de cuvetten gelijk te zijn. Zo moet het glas van beide

cuvetten een gelijke brekingsindex (reflectie) hebben, de blanco cuvet geen algen of ander soort vuil bevatten, niet half gevuld zijn, zodat de lichtstraal door het vloeistofoppervlak gaat. Bij gebruik van ronde cuvetten, dient ook nog de brekingsindex van de twee vloeistoffen gelijk te zijn.

Volume.

Bij de vorige groep van meetmethodes heeft het volume geen grote invloed, bij de systeem meetmethode is de nauwkeurigheid rechtstreeks afhankelijk hiervan. Een nauwkeurig afmeten van de reagentia is dus een eerste vereiste.

Extinctie.

Het meest eenvoudige is het wanneer de stof een eigen absorptie heeft of wel quantitatief in een absorberende verbinding kan worden omgezet. Bij vele analytische methodes geschiedt echter een partiële omzetting, zodat, afgezien van de afhankelijkheid van de extinctie van temperatuur, pH en vreemde stoffen, onder identieke omstandigheden moet worden gewerkt.

De specificiteit hangt af van de grootte van de absorptie van de desbetreffende stof t.o.v. de blanco absorptie. Deze kan meestal opgevoerd worden door met een kleine bandbreedte te werken. Bij de goedkope filter-colorimeters wordt meestal niet aan deze eis voldaan omdat het detectie-systeem niet gevoelig is. Bovendien is men afhankelijk van een stel vaste filters, zodat men niet de meest gunstige golflengte kan nemen om zo specifiek en gevoelig mogelijk te meten.

Het gebruik van een goede spectro-photometer is dan ook voor het „colorimetrisch” werk aan te raden.

Een ander voordeel is dan nog, dat men de extinctie van stoffen, welke men niet overal in een zuivere toestand kan krijgen, tamelijk nauwkeurig kan omschrijven.

Als voorbeeld wil ik noemen de methode van *Dingemanse en Huis in 't Veld*⁴⁾, voor de gelijktijdige bepaling van Androsteron en 19-Androstenolon. Hiervoor gebruiken zij de *Zimmerman-* en *Pincus-*reactie. De extinctieverhouding voor de beide stoffen zijn gelijk bij de *Zimmerman*reactie maar verschillend bij de *Pincus*reactie. Men krijgt dus twee vergelijkingen met twee onbekenden. Uit hun onderzoek bleek, dat deze verhouding is als 2:1 voor een Klett Summerson colorimeter. Dit is natuurlijk alleen waar als we met hetzelfde filter en spectrale gevoeligheid van de detectiecel werken. Deze getallen kloppen echter op een ander instrument in het geheel niet.

Men zal ook hierbij wel opmerken, dat de aanschaffingskosten van een goede spectro-photometer veel en veel hoger liggen. Maar om weer terug te komen op datgene wat bij de milivoltmeter gezegd is, ook hier is meestal om gelijke redenen de duurdere in aanschaffing op de duur goedkoper en de voordelen zijn legio.

Het is niet doenlijk om nog verder in te gaan op de zogenaamde eenvoudige absorptiometrie. Het grote aantal factoren echter, waarmede rekening gehouden moet worden, wil men tot enigszins schappelijke bepalingen komen, wettigt mijns inziens, deze methode te rekenen tot de meer ingewikkelde bepalingen.

methodes, welke zonder een deskundige leiding tot zeer grove fouten kunnen leiden.

Tilburg, Oct. 1953.

Klin. Chem. Lab. v/h
St. Elisabeth-Ziekenhuis
te Tilburg.

Discussie:

De heer D. Heikes vraagt:

Wat zijn de kosten van de door U genoemde microburet en wat is de naam van importeur en naam van de fabrikant.

Antwoord:

De kosten van de beschreven buret zijn 140 à 150 gld. Importeur: Instrumentenhandel „de Jong”, Baronielaan 227, Breda. Fabrikant: Burroughs Welcome en Co, Londen.

Dr. Th. Strengers vraagt:

Het is nuttig dat Dr. de Jong op de bedrijfseconomische zijde van het klinisch-chemisch laboratorium van het gebruik van fysische instrumenten heeft gewezen. Een mogelijk nadeel is echter, dat het theoretisch ongeschoolde personeel bij gebruik van meer ingewikkelde apparaten, minder controle heeft op eigen werk.

Antwoord:

Mijns inziens krijgt een analyste meer controle op haar werk, door de meer verfijnde instrumenten, daar hiermee fouten ook sterker naar voren komen. Het leren aan welke knop zij moeten draaien en in welke volgorde, valt in de praktijk, zelfs bij ingewikkelde instrumenten, zeer mee.

Prof. Ketelaar merkt op:

Essentieel bij de toepassing van de multi-componentenanalyse is, dat geen andere absorberende stoffen (verontreinigingen) aanwezig zijn. Door bij „n” componenten te meten bij „n”-golflengten verkrijgt men „n” vergelijkingen, terwijl een verdere vergelijking nodig is als proef op de som. Als zodanig kan dienen, dat de som van de percentages 100 moet zijn.

De heer L. A. de Vries merkt op:

Met een cilindrische cuvet werkt men snel door de galvanometer, met de blanco oplossing in de lichtweg, op 100 % transmissie te stellen. Na wegnemen der cuvet verkrijgt men een lagere aflezing, bijv. 70 % transmissie (z.g. air-reading) en zolang men deze constant houdt, weet men zeker dat de blanco ook steeds 100 % is. Zo is zeer snel te werken, met zeer grote nauwkeurigheid.

Antwoord:

Met het snelle werken ben ik het geheel eens. Wat de nauwkeurigheid betreft kan ik dit zeggen, dat deze niet alleen afhangt van de constantheid van de lichtbron, welke op deze manier gecontroleerd wordt, hetgeen ik juist in mijn voordracht naar voren heb willen brengen.

Dr. W. Smeets merkt op:

Indien men van een kostprijs van 12 cent per analyste per minuut uitgaat, komt men op een „analystenjaar” van ca. 15 000 gld. Hieruit blijkt, dat een belangrijk deel van de 12 cent voor apparatuur e.d. moet zijn genomen.

De tijdwinst, die men door aanschaffing van apparatuur verkrijgt, zijn in feite „goedkope” minuten (zonder apparatuur) terwijl men ze berekent als „dure” minuten (plus apparatuur).

Antwoord:

De „kostprijs” van een analist per jaar (salaris 275 gld. per maand) is 13 700 gulden. (Hierop is de 12 cent berekend). Stel een aantal van 8 à 9 analysten, dan komt men op 120 000 gld. per jaar. Daar men de afschrijving van instrumenten op 10 jaar kan stellen, moet men voor 1 cent per analistenminuut reeds een instrumenten-arsenaal hebben van een goede 100 000 gld. Het instrumentenaandeel is dus niet zo groot als gedacht werd en hiermede behoeft men dan ook nauwelijks rekening te houden bij de berekening van de kostenbesparingen.

¹⁾ Kibrick, A. C., Ross, M. and Rogers, H. E., Proc. Soc. Exptl. Biol. Med. 81, 353 (1952).

²⁾ Trevan, J. W., Biochem. J. 19, 1111 (1925).

³⁾ Strengers, Th., Ned. Tijdschr. Geneeskunde 97, 2018 (1953).

⁴⁾ Dingemanse, E., Huis in 't Veld, L. G. and Hartogh-Katz, S. L., J. Clin. Endocrinol. Metabolism 12, 66 (1952).

Metingen aan strooiende en absorberende media

door F. A. Rodrigo

535.341 + 535.36

De oplossingen op een klinisch laboratorium, waarvan de absorptie bepaald moet worden, vertonen meestal in meer of mindere mate strooiing. De invloed van deze strooiing kan geëlimineerd worden, als de absorptie van de vloeistof groot ten opzichte van de strooiing is. Hiervan worden enkele voorbeelden gegeven. Het is daarom niet nodig veel energie te besteden om een oplossing zo goed mogelijk „optisch leeg” te maken.

Een korte bespreking van de theorie wordt gegeven, waarbij tevens het teruggestrooide licht in de discussie wordt betrokken. Onder geschikte voorwaarden blijkt dit laatste de mogelijkheid te bieden een grootheid te bepalen.

Wanneer monochromatisch licht door een medium valt, zal het uitdrukkende licht zwakker zijn dan het opvallende licht. De oorzaken van deze z.g. *extinctie* zijn:

- a) *reflectie* tegen de vlakken van het medium, welke door het licht getroffen worden;
- b) *absorptie* in het medium, d.w.z. het licht wordt omgezet in een andere vorm van energie;
- c) *strooiing* door deeltjes, die zich in het medium bevinden

Het is meestal de absorptie, die gemeten moet worden, waarbij het medium een oplossing is. De gemeten absorptie is dan een maat voor de concentratie van de opgeloste stof, immers het verband tussen de gezochte concentratie en de absorptie wordt gegeven door de bekende wet van *Beer*.

De meting wordt dan zo uitgevoerd, dat de reflectie tegen de wanden van de gebruikte cuvette bij goede benadering geëlimineerd wordt. Er zijn twee identieke cuvetten, waarvan de een gevuld wordt met oplosmiddel en de ander met oplossing. Het doorgelaten licht door de eerste cuvette is de I_0 uit de wet van *Beer* en het uitdrukkende licht uit de tweede de I .

De strooiing kan meestal niet op zo'n eenvoudige wijze geëlimineerd worden. Daarom wordt getracht de te onderzoeken oplossingen zo goed mogelijk zg. optisch leeg te maken. Het is meestal niet mogelijk het medium volkomen strooiingsvrij te maken, vooral bij de oplossingen, die op een klinisch laboratorium onderzocht moeten worden. Men zal zich dus af moeten vragen, welke invloed de strooiing op de meting heeft en op welke manier hiermede rekening gehouden kan worden.

Uit de theorie, die in het volgende kort besproken zal worden, volgt, dat, als de strooiing klein is ten opzichte van de absorptie, de strooiing zich manifesteert als een extra absorptie, d.w.z. het medium gedraagt zich, alsof er twee absorberende stoffen in opgelost zijn. Daar de absorpties additief zijn, kan de wet van *Beer* als volgt worden geschreven:

$$\log I_0/I = \alpha cd + sd$$

waarin α de specifieke absorptiecoëfficiënt is, c de concentratie, d de laagdikte van de vloeistof in de cuvette en s de strooiingscoëfficiënt van de vloeistof.

Deze eenvoudige formule maakt het mogelijk om op enkele eenvoudige manieren met de strooiing rekening te houden. Met een paar voorbeelden kan dit duidelijk gemaakt worden.

1) Als de strooiing telkens bij het vervaardigen van een oplossing nagenoeg even groot is, zijn er twee mogelijkheden:

- a) Men kan zojgdragen, dat de strooiing in de cuvet

met oplosmiddel precies even groot is. Hierdoor wordt de strooiing op dezelfde manier geëlimineerd als het geval is met de reflectie.

- b) Men kan een ijkcurve maken van $\log I_0/I$ tegen c of tegen α , al naar gelang het probleem, waarom het gaat. Deze ijkcurve gaat dan zoals van zelf spreekt niet door de oorsprong van de grafiek, maar snijdt van de $\log I_0/I$ -as een stuk af, dat gelijk is aan sd .

2) Als de strooiing bij elk monster anders is, zal het noodzakelijk zijn deze te bepalen. Daartoe gaat men, naast de meting bij de golflengte, waar α maximaal is, een bepaling uitvoeren bij een golflengte, waar α nul is. Daar de bij de laatste meting gevonden waarde voor de strooiing (s') niet gelijk aan de gezochte waarde s is, moet men tevens weten, welk verband er bestaat tussen strooiing en golflengte. Voor dit laatste kan men ook weer enkele wegen volgen.

- a) Men bepaalt de strooiing bij twee golflengten, waar α nul is. Door extrapolatie is dan de gezochte s te vinden, daar de strooiing meestal lineair met de logarithme van de golflengte verloopt.
- b) Als de strooiende deeltjes kleiner dan de golflengte van het licht zijn, is de strooiing omgekeerd evenredig met de vierde macht van de golflengte. De bepaling van één s' is nu voldoende om s uit te rekenen.
- c) Soms is de voorwaarde onder b) genoemd niet helemaal vervuld. De macht, waartoe de golflengte verheven moet worden, is dan kleiner dan vier. Wanneer men echter de golflengten, waarbij beide metingen uitgevoerd worden, zo dicht mogelijk bij elkaar kiest, kan men toch de methode onder b) toepassen. De fout, die hierdoor ontstaat, is meestal kleiner dan de waarnemingsfouten.

Nu het in rekening brengen van de strooiing geen moeilijkheden blijkt op te leveren, zal het duidelijk zijn, dat het niet nodig is veel energie te besteden om een oplossing volkomen optisch leeg te maken. Een zekere strooiing mag blijven bestaan, mits, en dat was de uitgangsvoorwaarde, de strooiing kleiner is dan de absorptie.

Een sprekend voorbeeld is wel het volgende:

Voor de bepaling van de zuurstofverzadiging van bloed werd vroeger algemeen het bloed gehaemolyseerd. Tegenwoordig wordt dit steeds minder gedaan, maar wordt het bloed als zodanig voor de meting gebruikt (o.a. *Wood, Geraci en Groom*¹⁾), omdat gebleken is, dat de resultaten gelijkwaardig zijn met waarden langs andere weg bepaald. Dit is geheel in

overeenstemming met het voorafgaande, dus met de theorie, die daaraan ten grondslag ligt.

Een korte bespreking van deze theorie moge hier nog volgen, waarbij tegelijkertijd gekeken zal worden, in hoeverre het verstrooide licht zelf bruikbaar kan zijn om een grootheid te bepalen. Het laatste mede in verband met de methode van *Zijlstra*²⁾ om de zuurstofverzadiging van bloed te bepalen.

Hoewel de theorie van strooiende en absorberende media nog niet in staat is rekenschap te geven van alle finesses, blijken de gevonden formules goed overeen te stemmen met de verkregen resultaten der experimenten (o.a. *Schuster*³⁾, *Dreosti*⁴⁾, *Kubelka* en *Munk*⁵⁾, *Amy*⁶⁾, *Selling*⁷⁾). De bedoelde formules kunnen in de volgende vorm beschreven worden:

$$\frac{I}{I_0} = \frac{2 \sqrt{a(a+2s)} e^{-d \sqrt{a(a+2s)}}}{a+s+\sqrt{a(a+2s)} - [a+s-\sqrt{a(a+2s)}] e^{-2d \sqrt{a(a+2s)}}}$$

$$\frac{J}{I_0} = \frac{s [1 - e^{-2d \sqrt{a(a+2s)}}]}{a+s+\sqrt{a(a+2s)} - [a+s-\sqrt{a(a+2s)}] e^{-2d \sqrt{a(a+2s)}}}$$

Hierin is I_0 de intensiteit van het opvallende licht, I de intensiteit van het doorvallende licht, J de intensiteit van het teruggestrooide licht, a de absorptiecoëfficiënt (deze is gelijk aan αc), s de strooiingscoëfficiënt en d de laagdikte. Hierbij is ondersteld, dat voor- en achterwand van het medium niet reflecteren.

Als $d \sqrt{a(a+2s)}$ voldoende groot is, kan de term met de e -macht uit de noemer van beide formules weggelaten worden. Aan genoemde voorwaarde is des te eerder voldaan, naarmate a groter is dan s .

Als bovendien $e^{-2d \sqrt{a(a+2s)}}$ kleiner is dan 1, gaan de formules in de volgende vorm over:

$$\frac{I}{I_0} = \frac{2 \sqrt{a(a+2s)} e^{-d \sqrt{a(a+2s)}}}{a+s+\sqrt{a(a+2s)}}$$

$$\frac{J}{I_0} = \frac{s}{a+s+\sqrt{a(a+2s)}}$$

Een laatste vereenvoudiging wordt verkregen, als a^2 groter is dan s^2 . Dan kan $\sqrt{a(a+2s)}$ gelijk gesteld worden aan $a+s$. Dit levert:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-(a+s)d}$$

$$\frac{J}{I_0} = \frac{s}{2(a+s)}$$

Uit deze afleiding mag geconcludeerd worden, dat bij een strooiend en absorberend medium, waarvan de absorptie groter is dan de strooiing, de laagdikte al spoedig zo groot is, dat de wet van *Beer* toegepast kan worden. Daar aan deze voorwaarden bij de metingen op een klinisch-chemisch laboratorium meestal voldaan is, is het inderdaad niet nodig een oplossing volledig strooiingsvrij te maken.

Wil men gebruik maken van de laatst genoemde

formule voor het teruggestrooide licht, dan moet de laagdikte over het algemeen groter zijn dan die, welke noodzakelijk is om op het doorvallende licht de wet van *Beer* te mogen toepassen. Heeft men de laagdikte eenmaal groot genoeg gekozen, dan is de intensiteit van het teruggestrooide licht onafhankelijk van die laagdikte. Bovendien blijkt deze intensiteit afhankelijk te zijn van de verhouding van a en s , en is daarom onafhankelijk van de concentratie. Deze twee voordelen maken het meten van het teruggestrooide licht zeer aantrekkelijk. De methode is echter alleen bruikbaar als de specifieke absorptie-coëfficiënt de te meten grootheid is.

Een goed voorbeeld hiervan is weer bloed, waarvan de specifieke absorptie-coëfficiënt rechtevenredig is met de zuurstofverzadiging. De gezochte zuurstof-

verzadiging is, zoals uit de formule blijkt, omgekeerd evenredig met de intensiteit van het teruggestrooide licht. Voor deze meting kon een eenvoudig apparaat⁸⁾ geconstrueerd worden, dat volledig aan de verwachtingen voldeed. De empirische methode van *Zijlstra* is hierbij verlaten, maar zijn principe bleef gehandhaafd.

Tenslotte kan vermeld worden, dat zojuist een herziene uitgave⁹⁾ van *Zijlstra's* dissertatie is verschenen, waarin hij nieuwe resultaten verkregen met zijn opstelling beschrijft, die in overeenstemming zijn met de bovenstaande theorie.

Discussie:

De heer *B. F. Visser* vraagt:

Welke compensatie past U toe voor verwarming van de photocel?

Antwoord:

1. Bij een goede photocel is de gevoeligheid voor de temperatuur gering.
2. De cel wordt alleen tijdens de meting belicht. Dit geschiedt tevens om vermoeidheid tegen te gaan.
3. Alleen het strooiligth wordt gemeten en dit heeft een geringe intensiteit. Om deze redenen wordt geen compensatie toegepast.

De heer *Visser* vraagt verder nog: *Zijlstra* gebruikt een compenserende photocel zowel voor de warmteontwikkeling als voor de nul-reflectie. Hoe krijgt hij deze met eenknopsbediening ingesteld?

Antwoord:

De photocellen zijn geselecteerd op dezelfde temperatuurcoëfficiënt. Bovendien zijn ze in thermisch contact.

Dr. *E. M. B. de Jong* vraagt:

1. Bij de methode *Zijlstra*, worden niet isotonische verdunningsvloeistoffen gebruikt. Wij krijgen hierbij dus verandering van deeltjes (erythrocyten) wat toch van invloed moet zijn op de hoeveelheid reflecterend licht.
2. Is er geen invloed op de zuurstofverzadiging van haemoglobine door de verdunningsvloeistof, die toch een andere zuurstofspanning zal hebben dan het plasma.

Antwoord:

1. Inderdaad is de intensiteit van het teruggestrooide licht afhankelijk van de deeltjesgrootte. De beide verdunningsvloeistoffen moeten dan ook isotonisch zijn t.o.v. elkaar. *Zijlstra* doet dit niet. Hierdoor bereikt hij, dat zijn ijklijn in het gebied tussen ongeveer 40 en 100 % verzadiging de juiste waarden geeft. Wordt de goede methodiek toegepast, dan zal dus de reduceervloeistof anders moeten zijn dan *Zijlstra* aangeeft.
2. Deze invloed is zeer gering, daar het volume van de geadeerde zuurstof vele malen groter is dan het volume van de in het serum en verdunningsvloeistof opgeloste zuurstof. De mogelijk ontstane verandering in saturatie-graad valt nu binnen de meetfouten.

Dr. Th. Strengers vraagt: Hoe is te verklaren, dat het toestel van *Zijlstra* bij een reeks bloedmonsters van dezelfde patient in het ene geval kloppende waarden geeft met de methode van *van Slijke* en Uw methode, maar in andere gevallen of wel constant lagere of constant hogere waarden geeft?

Antwoord:

Hier kan ik geen verklaring voor vinden. Een nader onderzoek zou misschien kunnen uitmaken, in hoeverre dit in de methode is gelegen, of een apparatuur fout is.

Prof. *Ketelaar* merkt op: De bepaling van de verstrooiing door logarithmische extrapolatie van de schijnbare optische dichtheid als functie van de golflengte in de onderstelling, dat de absorptie nul is lijkt een gevaarlijke procedure, vooral in het ultraviolet.

De spreker zegt hierop: De methodes, die ik genoemd heb om de strooiing te elimineren, zijn slechts enkele voorbeelden van de mogelijke manieren, die natuurlijk niet zonder critiek toegepast mogen worden. Bij de keus van deze voorbeelden heb ik speciaal gedacht aan het meest gebruikte instrument, nl. de colorimeter. Daar hiermee meestal slechts in het zichtbare gebied gemeten kan worden, is het gevaar voor een storende absorptie niet groot. In het ultraviolette gebied zal men inderdaad zeer voorzichtig moeten zijn.

- 1) Wood, E. H., Geraci, J. E. and Groom, D. L., Photoelectric Determination of Blood Oxygen Saturation in Man. Federation Proc. 7, 137 (1948).
- 2) *Zijlstra*, W. G., Fundamentals and Applications of Clinical Oximetry. Dissertatie Groningen (1951).
- 3) *Schuster*, Sir A., Radiation through a Foggy Atmosphere. Astrophys. J. 21, 1 (1905).
- 4) *Dreosti*, G. M., Absorptie en Verstrooiing van Lig in Melkglas. Dissertatie Utrecht (1930).
- 5) *Kubelka*, P. und *Munk*, F., Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche. Z. tech. Physik 12, 593 (1931).

- 6) *Amy*, L., Sur le Couleur des Corps par Réflexion, I Etude Théorique. Rev. Opt. 16, 81 (1937).
- 7) *Selling*, H. J., Enige Toepassingen van de Spectrofotometrie en Colorimetrie in de Textiel- en Papierindustrie. Dissertatie Delft (1949).
- 8) *Rodrigo*, F. A., The Determination of the Oxygenation of Blood in Vitro by Using Reflected Light. Am. Heart J. 45, 809 (1953).
- 9) *Zijlstra*, W. G., Fundamentals and Applications of Clinical Oximetry. Koninklijke Van Gorcum en Comp. N.V., Assen (1953).

Fluorimetrie

door A. W. M. Indemans

535.371.08

In de inleiding van dit artikel, dat handelt over de fluorimetrie, wordt gewezen op de verschillen t.o.v. de absorptiometrie, met name de grotere specificiteit en de grote gevoeligheid, naast een grotere afhankelijkheid van verschillende factoren.

Vervolgens wordt de apparatuur en de meetopstelling besproken en het verband tussen de fluorescentie-intensiteit en de concentratie van de fluorescerende verbinding afgeleid, uitgaande van de wet van Lambert-Beer.

In het daaropvolgend gedeelte wordt de invloed van de verschillende factoren op de meting van de fluorescentie-intensiteit behandeld, zoals de instrumentele factoren, de temperatuur, de zuurgraad, het oplosmiddel en de begeleidende stoffen.

Tot slot worden enige methodes van correctie gegeven, met name de methode van de inwendige standaard.

Inleiding.

In de kwantitatieve analyse wordt van de fluorescentie gebruik gemaakt in de fluorimetrie, welke berust op het verband tussen het fluorescentievermogen en de concentratie van de fluorescerende verbinding. Hierbij wordt de fluorescentie-intensiteit van een stof of oplossing van onbekende concentratie gemeten t.o.v. een standaard, die de stof in bekende concentratie bevat, of die op de stof van bekende concentratie geijkt is (secundaire standaard en glasstandaard).

Aangezien het hier gaat om relatieve metingen, welke steeds worden verricht onder constante voorwaarden van belichting en waarneming en ook bij een zo constant mogelijke samenstelling van het milieu, is de fluorescentie-intensiteit een maat voor de concentratie van de te bepalen stof.

De fluorimetrie vertoont naast een grote overeenkomst met de colorimetrie en de absorptiometrie toch

zo grote verschillen, dat men van een aparte methode kan spreken.

Deze verschillen vinden hun oorzaak in het feit, dat het proces van lichtemissie, dat aan het fluorescentie-verschijnsel ten grondslag ligt, aan meer complicaties onderhevig is dan het proces van lichtabsorptie. Enerzijds berust hierop juist de grotere specificiteit van de fluorimetrie t.o.v. de absorptiometrie, doch anderzijds zijn de storende invloeden in de fluorimetrie veel groter dan in de absorptiometrie.

Een veel belangrijker verschil met de absorptiometrie is de grotere gevoeligheid, die in de fluorimetrie, evenals in de andere op lichtemissie berustende analysemethoden, zoals de emissiespectrographie en de vlamfotometrie, is te bereiken.

In de absorptiometrie is het namelijk gebruikelijk om de lichtabsorptie te bepalen uit een verschilmeting, zodat geringe absorptie-intensiteiten moeten worden gemeten als een verschil van twee relatief hoge licht-

intensiteiten. In de fluorimetrie wordt daarentegen het geëmitteerde licht rechtstreeks gemeten, zodat ook zeer zwakke intensiteiten met een grote nauwkeurigheid kunnen worden bepaald. Bij deze directe metingen kan bovendien de gevoeligheid worden opgevoerd door de lichtintensiteit van de lichtbron en de gevoeligheid van de meetapparatuur te verhogen, hetgeen bij de verschilmetingen slechts tot op zekere hoogte kan geschieden.

Tengevolge van de meestal zeer zwakke lichtintensiteiten, waarmee in de fluorimetrie wordt gewerkt, worden echter veel hogere eisen aan de apparatuur gesteld, dan in de absorptiemetrie het geval is.

Naast een grote gevoeligheid der meetapparatuur, moet de grootte der storende neveneffecten, zoals de fluorescentie van het glas van de optiek, filters en cuvetten, zo klein mogelijk gehouden worden.

Door het gebruik van de moderne hulpmiddelen, zoals de u.v.-rijke lichtbronnen, de interferentiefilters en de photomultiplier kunnen echter vele moeilijkheden overwonnen worden, waardoor een ruimere toepassing van de fluorimetrie mogelijk wordt op die gebieden, waar andere analyse-methodes te kort schieten.

Tegenover de grotere eenvoudigheid der absorptiemetrie biedt de fluorimetrie immers het voordeel van een grotere specificiteit en vooral van een grotere gevoeligheid en tegenover de eveneens gevoelige methodes der spectrographie en de vlamfotometrie de toepasbaarheid op organische verbindingen. Vanwege het grote aantal te verwachten complicaties blijft de fluorimetrie daarbij echter in hoofdzaak beperkt tot eenvoudige systemen, zoals de verdunde oplossingen.

Alvorens over te gaan tot een bespreking van de speciale complicaties, waarmee men bij de fluorimetrie te maken heeft, volgt eerst nog een korte uiteenzetting over de te gebruiken apparatuur, waarbij vooral de nadruk wordt gelegd op die punten, waarin de apparatuur verschilt van die, welke in de absorptiemetrie wordt gebruikt.

De apparatuur.

De apparatuur, welke in de fluorimetrie wordt gebruikt, kan worden onderscheiden in de lichtbron, de filters, de cuvetten en het eigenlijke detectie-apparaat.

De lichtbron.

De lichtbronnen, die voor de fluorimetrie in aanmerking komen, moeten naast een hoge intensiteit over een groot deel van het zichtbare en ultraviolette deel van het spectrum, ook een constante intensiteit en spectrale verdeling hebben. Daarom is het gebruik van een accu of stroomstabilisator nodig, tenzij in een optisch compensatiesysteem wordt gemeten.

De wolframlamp is vooral geschikt voor het opwekken van fluorescentie in het zichtbare deel van het spectrum, maar kan bij een voldoende gevoelig detectie-apparaat ook voor het nabije ultraviolet worden gebruikt (Beckman!).

Als lichtbronnen met een energierijk spectrum in het u.v. vinden vooral de kwiklampen in kwarts toepassing. Nieuwe mogelijkheden bieden de verschillende hoge-druklampen, zoals de kwiklamp en de xenonlamp en de fluorescentielampen.

Uitvoerige gegevens worden o.a. gegeven door Danckwortt, Radley en Grant, en White.

De filters.

De filters, die in de fluorimetrie worden gebruikt, kunnen worden onderscheiden in primaire en secundaire filters. De primaire filters worden geplaatst tussen lichtbron en cuvet. Zij dienen om het ongewenste licht, zoals het kortgolfige ultraviolet en eventueel het zichtbare licht, te verwijderen.

De secundaire filters, die geplaatst worden tussen cuvet en meetapparatuur, dienen om het fluorescentielicht zo specifiek mogelijk te isoleren en vooral om storingen door verstrooid en doorgelaten primair licht te verwijderen.

Als primaire- en secundaire filters komen de verschillende glasfilters (Schott, Corning e.a.), de gelatinefilters (Kodak, Ilford, Wratten, Zeiss) en eventueel vloeistoffilters in aanmerking. De gelatinefilters hebben in het algemeen een smallere bandbreedte dan de glasfilters, maar zij zijn minder hitte-resistent, zodat speciale voorzorgen nodig zijn. Dit geldt vooral bij het gebruik van grote hitte ontwikkelende lampen, zoals de kwiklampen, waarbij voor een goede afstand t.o.v. de lichtbron of voor hitte-absorptiefilters gezorgd moet worden. De interferentiefilters bieden nieuwe mogelijkheden om betrekkelijk nauwe golfgebieden met een redelijk hoge transmissie te isoleren, hetgeen de specificiteit ten goede komt, zonder dat de gevoeligheid daaronder te lijden heeft.

Bij de keuze van de filters is het zeer belangrijk, dat gelet wordt op mogelijke fluorescentie van het filtermateriaal. Gegevens over de filters zijn o.a. te vinden in de brochures van Schott, Corning e.a.

De cuvetten.

Evenals de filters moeten ook de cuvetten vrij zijn van eigen fluorescentie, terwijl het primaire licht niet te sterk door het glas geabsorbeerd mag worden. Hieraan voldoen corex- en kwartsglas, doch in het gebied rond 365 m μ of daarboven is het gebruik van gewoon glas, mits fluorescentievrij, ook goed mogelijk. De vorm van de cuvetten wordt vaak zo gekozen, dat een groot deel van het naar alle zijden uittredende fluorescentielicht op de meetapparatuur valt, hetgeen de gevoeligheid ten goede komt.

Cuvetten verdienen bij nauwkeurige metingen de voorkeur boven reageerbuizen.

Het detectie-apparaat.

De meting van de fluorescentie-intensiteit kan visueel, photographisch of photo-electrisch geschieden.

Bij gebruik van optische hulpmiddelen kan met de visuele methodes nog een vrij grote nauwkeurigheid worden bereikt, welke onder gunstige condities volgens de wet van Weber-Fechner 1 à 2 % kan bedragen. (Zeiss-Pulfrich Stufenphotometer).

De nauwkeurigheid is echter sterk afhankelijk van subjectieve factoren, zoals geschiktheid en conditie.

De fotografische methode vereist een constante ijking, is tijdrovend terwijl de nauwkeurigheid in het algemeen minder is dan bij de beide andere methodes. De methode biedt echter wel voordelen voor de bepaling van de spectrale verdeling van het fluorescentielicht en als blijvend document. Ook kunnen zeer zwakke lichtintensiteiten door het verlengen van de belichtingsduur worden gemeten.

De photoelectrische methode vindt vooral vanwege haar grote eenvoud en nauwkeurigheid veel toepassing in de fluorimetrie. Evenals bij de fotografische

methode is hier de beperking tot het zichtbare licht opgeheven, terwijl de bezwaren van de subjectieve visuele methode, zoals ongeschiktheid en vermoeidheid, worden vermeden. Een groot voordeel is verder het feit, dat in een elektrische stroomkring met een grote gevoeligheid kan worden gemeten. Naast de sperlaagcel en de vacuümmissiecel wordt de photomultiplier steeds meer toegepast.

De photoëlectrische fluorimeters kunnen, juist zoals de colorimeters, onderscheiden worden in typen met één photocel (of enige parallel geschakeld ter vergroting van de gevoeligheid) en typen met twee photocellen, die tegengesteld geschakeld zijn en een compensatie mogelijk maken.

Bij de één-cellige fluorimeters moeten de metingen van onbekende en standaard steeds na elkaar geschieden. Dit vereist een constante lichtbron.

Het eenvoudigste type één-cellige fluorimeter werkt volgens de uitslagmethode. (De *Cenco Photometer*, de *Pfaltz-Bauer Fluorimeter* en de *Engel Fluorimeter*).

Wanneer met behulp van een electrisch compensatiesysteem de photostroom wordt gecompenseerd, kan de galvanometer als nulpunt-instrument worden gebruikt. Dit is o.a. het geval bij de *Coleman Universal Photometer*, de *Coleman Electronic Photo-fluorometer* en de *Beckman spectrophotometer*. Ook de *Farrand Photoelectric Fluorometer*, die voorzien is van een photomultiplier behoort tot dit type.

De fluorimeters met twee tegengeschakelde cellen bieden het voordeel, dat gecompenseerd wordt voor intensiteitsschommelingen van de lichtbron, waardoor aansluiting op het lichtnet, zonder stabilisator mogelijk wordt. Dit geldt echter alleen, wanneer beide cellen een ongeveer gelijke spectrale gevoeligheid bezitten. Bovendien is het nodig, dat beide cellen hetzelfde licht ontvangen en niet de ene cel het primaire licht en de andere het fluorescentielicht, zoals bijv. bij de *Lumetron* het geval is.

Fluorimeters van het twee-cellige type zijn o.a. de *Klett Photo-electric Fluorimeter*, de *Lumetron Photo-electric Fluorescencemeter* en de *Hilger-Spekkeer Fluorimeter*. Zeer modern is de *Fisher Nefluorometer*, die is uitgerust met twee photomultipliers en een buisvoltmeter.

De meetopstelling.

De waarneming en de meting van het naar alle zijden uittredende fluorescentielicht kan op drie manieren geschieden, namelijk loodrecht op de richting van het primaire licht (fig. 1A), tegen de richting van het primaire licht in (fig. 1B), of in de richting

van het primaire licht (fig. 1C). De waarneming loodrecht op de richting van het primaire licht of de zijdelingse methode wordt het meest toegepast in de fluorimetrie, omdat bij deze wijze van waarnemen en meten de minste last wordt ondervonden van het uittredende, niet geabsorbeerde primaire licht. Door het gebruik van enige parallel geschakelde photocellen is het hier bovendien mogelijk de gevoeligheid te verhogen.

De waarneming op de achterkant van de cuvet biedt het voordeel, dat ook bij sterke absorptie van het primaire licht de intensiteit van het fluorescentielicht homogeen verdeeld is over de achterkant van de cuvet. Deze methode is o.a. ook geschikt voor het meten van fluorescerende vlekken op filtreerpapier, maar vereist een goede complementariteit van de primaire en secundaire filters.

De waarneming op de voorkant van de cuvet is de enige mogelijke methode voor de fluorimetrie van niet-transparante systemen.

Het verband tussen fluorescentie-intensiteit en concentratie.

Tussen de gemeten fluorescentie-intensiteit (F) en de door de fluorescerende stof geabsorbeerde hoeveelheid licht (I_A) bestaat onder constante voorwaarden van bestraling, waarneming en spectrale verdeling van het fluorescentielicht, waaraan in de normale gevallen der fluorimetrie wordt voldaan, de volgende relatie:

$$F = K \cdot I_A \quad (1)$$

De grootte van de evenredigheidsfactor K wordt zowel bepaald door de eigenschappen van het fluorescerende systeem, als door de omstandigheden, waaronder het fluorescentielicht gemeten wordt. Bij de relatieve metingen der fluorimetrie is K echter constant en valt uit de formule weg. Het verband tussen (F) en de concentratie van de fluorescerende verbinding (c) wordt gevonden met behulp van de wet van *Lambert-Beer*:

$$F = K \cdot I_A = K \cdot I_0 (1 - e^{-kcl}) \quad (2)$$

In het gebied van lage concentratie, waar de absorptie van het primaire licht gering is, d.w.z. kcl klein is, kan formule (2) vereenvoudigd worden tot:

$$F = KI_0 \cdot kcl \quad (3)$$

Hierin komen behalve F en c alleen constante factoren voor, d.w.z. er is lineariteit tussen F en c in het gebied van lage absorptie. Aangezien in de fluorimetrie de fluorescentie-intensiteit van de onbekende (F) steeds wordt gemeten ten opzichte van een standaard (F_{st} ; c_{st}) kan formule (3) vervangen worden door:

$$c = \frac{F}{F_{st}} c_{st} \quad (4)$$

In het gebied van hogere concentraties, waar de absorptie van het primaire licht merkbaar wordt, kunnen de formules (3) en (4) niet worden toegepast. Het gebruik van formule (2) leidt echter niet tot een

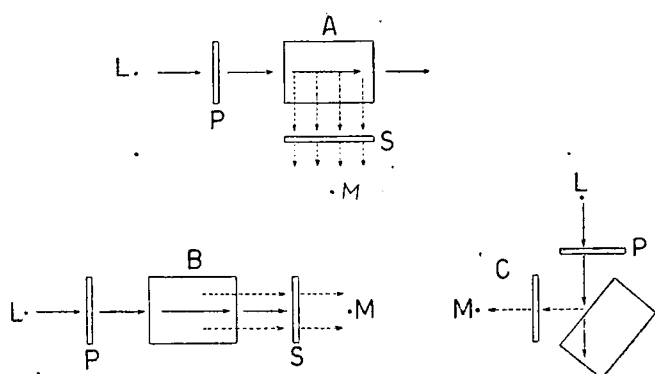


Fig. 1. Meetopstelling.

eenvoudig resultaat. Bij relatieve metingen t.o.v. een standaard gaat (2) namelijk over in:

$$\frac{F}{F_{st}} = \frac{I_A}{I_{A_{st}}} = \frac{1 - e^{-kcl}}{1 - e^{-k_{c_{st}}l}} \quad (5)$$

Het is dan eenvoudiger om met een ijkcurve te werken. De vorm van de ijkcurve wordt bepaald door de keuze van de standaard en de wijze van waarneming, waarbij vooral de weglengte l een grote invloed heeft.

De invloed van verschillende factoren op de meting van de fluorescentie-intensiteit.

De invloed van de instrumentele factoren.

Doordat in de fluorimetrie niet wordt gemeten t.o.v. een vaste blanco, maar t.o.v. een standaard, die naar believen gekozen kan worden, is het mogelijk de gevoeligheid der meting te vergroten door het opvoeren van de lichtintensiteit, door het kiezen van een gunstige meetopstelling en door de gevoeligheid van het detectie-apparaat te verhogen. Dit leidt echter in de meeste gevallen ook tot een vergroting der storingen, waardoor de nauwkeurigheid der bepaling verminderd wordt. Het gaat hierbij vooral om de fouten, die ontstaan door een onvoldoende specificiteit van het fluorescentielicht, waardoor ander licht mee gemeten wordt.

De storing wordt voor een deel veroorzaakt door verontreiniging van het primaire licht ten gevolge van reflectie of verstrooiing, of door onvoldoende complementariteit der filters. Daarnaast is het ook mogelijk, dat niet-specifiek fluorescentielicht ontstaat, doordat het glas van de filters en cuvetten of het oplosmiddel onder invloed van het primaire licht fluoresceren.

De storende invloed van het primaire licht is te beperken door de selectiviteit van primaire en secundaire filters op te voeren. Bovendien kan de reflectie verkleind worden door te werken met smalle lichtbundels en een klein en goed afgeschermd meetoppervlak. Beide mogelijkheden gaan echter ten koste van de lichtintensiteit en de gevoeligheid.

Ook de storingen van niet-specifiek fluorescentielicht kunnen worden beperkt door het kiezen van selectieve filters, zowel voor het primaire licht als voor het fluorescentielicht. Dit gaat echter weer ten koste van de lichtintensiteit, zodat het van belang is de ongewenste fluorescentie zo veel mogelijk te vermijden. Zo moet bij de keuze der filters gelet worden op het fluorescentie-vrij zijn van het filtermateriaal of de volgorde der filters moet zo gekozen worden, dat die fluorescentie zoveel mogelijk beperkt wordt. Als fluorescentie-vrij glaswerk komen o.a. kwarts en corex in aanmerking, terwijl voor andere glassoorten de mededelingen hierover uiteenlopen.

De oplosmiddelen, die voor de fluorimetrische bepalingen gebruikt worden, moeten helder zijn en mogen zelf niet fluoresceren of het primaire licht merkbaar absorberen. De zwak blauwe fluorescentie, die enige oplosmiddelen bij bewaring vertonen, kan verwijderd worden door destillatie tot op een rest van ca. 10 %.

De invloed van de temperatuur.

De invloed van de temperatuur is in het algemeen niet groot. Bovendien worden eventuele storingen bij

de relatieve metingen der fluorometrie meestal wel geëlimineerd. Alleen wanneer tijdens een serie metingen de standaard voortdurend bloot staat aan de warmtestraling van de lichtbron is een aanzienlijke storing door een temperatuurverschil tussen standaard en onbekende mogelijk.

De invloed van de zuurgraad.

De zuurgraad heeft in het algemeen een grote invloed op de fluorescentie-intensiteit en vertoont daarbij overeenkomst met de invloed op de dissociatie van zwakke electrolyten. In verband hiermede is het dus van belang, dat het gunstigste pH-gebied voor de fluorescentiemetingen wordt gezocht en dat de relatieve metingen zoveel mogelijk onder identieke omstandigheden worden uitgevoerd om eventuele storingen uit te schakelen.

De invloed van het oplosmiddel.

De invloed van het oplosmiddel of van de aggregatietoestand op de fluorescentie-intensiteit is in het algemeen groot, daar behalve de energetische toestanden van de moleculen en de daarmee verband houdende absorptie- en emissieprocessen ook de fluorescentiestorende processen meestal in sterke mate afhankelijk zijn van de toestand, waarin het fluorescerende systeem zich bevindt.

De verschillen in fluorescentie-intensiteit van een stof in verschillende oplosmiddelen kunnen worden verklaard uit verschillen in ionisatie, solvatatie, associatie, complexvorming of verschil in uitdovende werking. Gezien de vele factoren, die hierbij met gelijk of tegengesteld effect werkzaam kunnen zijn, is het moeilijk algemeen geldende regels aan te geven en moet vaak zuiver experimenteel naar de gunstigste omstandigheden gezocht worden. Het is daarbij soms mogelijk door een geschikte keuze van het oplosmiddel, de fluorescentie-intensiteit aanzienlijk te vergroten.

De invloed van begeleidende stoffen.

De intensiteit van een fluorescerend systeem kan door de aanwezigheid van andere stoffen, zoals verontreinigingen, reagentia e.d. op verschillende manieren worden beïnvloed. Er kan sprake zijn van een chemische omzetting of een complexvorming, hetgeen meestal gepaard gaat met een verandering in de absorptie-eigenschappen. Daarnaast kan een optische filterwerking optreden, d.w.z. de aanwezige stoffen kunnen zowel het primaire licht als het fluorescentielicht absorberen en daardoor de fluorescentie-intensiteit verzwakken. Een derde mogelijkheid is het optreden van processen, welke de fluorescentie storen.

Uit de resultaten van vele onderzoeken is namelijk gebleken, dat zowel vele anorganische als organische verbindingen in staat zijn de fluorescentie uit te doven, zonder dat hierbij een chemische verandering of een filterwerking kan worden geconstateerd.

Van de anorganische stoffen zijn naast zuurstof en enige kationen van zware metalen, zoals Ag^+ , Cu^{2+} en Fe^{2+} , hoofdzakelijk de anionen werkzaam en wel in de volgorde van hun lyotrope reeks, namelijk $\text{J}^- > \text{CNS}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{oxalaat} > \text{acetaat} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$.

Van de organische verbindingen hebben vooral de onverzadigde stoffen met geconjugeerde bindingen,

de phenolen en de aromatische aminen een sterk uitdovende werking.

Voor de toepassing op het gebied der analytische chemie is het van belang te weten, dat de uitdoving niet alleen afhankelijk is van de concentratie van de uitdover, maar o.a. ook van het oplosmiddel, de temperatuur en de zuurgraad. Zolang het hierbij gaat om een echte uitdoving, is het proces echter onafhankelijk van de concentratie der fluorescerende verbinding.

Het corrigeren van de storende invloed van de genoemde factoren op de fluorescentiemeting.

Om de storende invloed van de hierboven genoemde factoren geheel of gedeeltelijk te elimineren is het van belang, dat bij de relatieve metingen de condities, waaronder de standaard en de onbekende worden gemeten, zo nauwkeurig mogelijk gelijk te houden. Daarnaast is het voor nauwkeurige metingen nodig, dat steeds een blanco wordt meegemeten, waardoor vooral voor eventueel gereflecteerd of doorgelaten primair licht een ongewenste fluorescentie van het glas of van het oplosmiddel gecorrigeerd wordt. Om op deze wijze ook een storend fluoresceren van begeleidende bestanddelen uit te schakelen kan men in vele gevallen gebruik maken van de methode om in de oorspronkelijke, fluorescerende oplossing de gewenste fluorescentie, na de meting, specifiek te onderdrukken. Dit wordt o.a. toegepast bij de bepaling van riboflavine, waarvan de fluorescentie kan worden uitgedoofd met behulp van geconcentreerd zoutzuur of nog beter met behulp van natriumdithionaat.

De invloed van de begeleidende stoffen op de fluorescentie-meting kan in de eerste plaats beperkt worden door deze stoffen zo goed mogelijk uit het fluorescerende systeem te verwijderen, hetzij door gebruik te maken van absorptiemethodes of van een of andere chemische reactie, zoals oxydatie, reductie e.d.

Wanneer het echter niet goed mogelijk is de storende bestanddelen in voldoende mate te verwijderen kan de methode van de *inwendige standaard* worden toegepast. Hierbij wordt aan het fluorescerende systeem een bekende hoeveelheid van de zuivere fluorescerende verbinding toegevoegd en de fluorescentie voor en na de toevoeging gemeten.

De storende invloed van de begeleidende stoffen kan dan geëlimineerd worden met behulp van de formule:

$$c = \frac{F - F_B}{F_T - F} c_T \quad (6)$$

waarin c de onbekende concentratie voorstelt, c_T die van de toevoeging, F en F_T de gemeten fluorescentie-intensiteit voor resp. na de toevoeging en F_B de blanco-waarde. Deze methode vindt vrij veel toepassing in de fluorimetrie bijv. bij de bepaling van riboflavine volgens U.S.P. XIV. Het gebruik van deze formule

is echter alleen juist, indien de optredende storing onafhankelijk is van de concentratie van de fluorescerende stof, hetgeen niet steeds het geval is.

Uit eigen onderzoeken is echter gebleken, dat in het algemeen slechts kleine afwijkingen te verwachten zijn. Een veel belangrijker beperking is gelegen in het feit, dat formule (6) alleen geldig is, indien de fluorescentie-intensiteit ook na de toevoeging ligt in het gebied van lineariteit tussen de concentratie van de fluorescerende stof en de gemeten fluorescentie-intensiteit.

Wanneer de zuivere fluorescerende verbinding enige malen in bekende hoeveelheden aan de desbetreffende oplossing wordt toegevoegd en daarbij telkens de fluorescentie-intensiteit wordt gemeten, kan de onbekende concentratie eventueel graphisch door extrapolatie worden bepaald.

Daarnaast wordt door *Prokhovnik* een methode aanbevolen, waarbij een eventuele storing wordt geëlimineerd, door de fluorescentie-intensiteiten van een verdunningsreeks te meten, waarna door extrapolatie de fluorescentie-intensiteit van de „oneindig” verdunde oplossing wordt bepaald.

In het door *Prokhovnik* aangehaalde voorbeeld schijnt er een lineair verband te bestaan tussen de fluorescentieverzwakking en de concentratie van het fluorescerende systeem (reciproke waarde van de verdunningsgraad). In het algemeen zal een dergelijke lineariteit echter — behoudens een onderlinge compensatie van verschillende factoren — niet verwacht kunnen worden, daar de fluorescentieverzwakking weliswaar in de meeste gevallen onafhankelijk is van de concentratie van de fluorescerende stof, maar niet lineair afhankelijk is van de concentratie van de storende stoffen.

Bij een vergelijking van de beide methodes verdient de methode van de inwendige standaard dan ook de voorkeur boven de verdunningsmethode van *Prokhovnik*.

Litteratuur:

- Bandow, F.*, Lumineszenz, Stuttgart 1950.
Danckwortt, P. W. F., Lumineszenz-Analyse, Leipzig 1940.
Förster, Th., Fluoreszenz Organischer Verbindungen, Göttingen 1951.
Indemans, A. W. M., Onderzoeken over de toepassing van de fluorescentiemeting in de kwantitatieve analyse, diss. Utrecht 1953.
Pringsheim, P., Fluorescence and Phosphorescence, New York 1949.
Prokhovnik, S. J., Analyst 77, 257 (1952).
Radley, J. A. en *Grant, J.*, Fluorescence Analysis in u.v. light, London 1948.
White, C. E., Anal. Chem. 11, 63 (1939).
Id., Anal. Chem. 21, 104 (1949).
Id., Anal. Chem. 22, 69 (1950).
Id., Anal. Chem. 24, 85 (1952).
Willard, H. H., *Merrith, L. L.* en *Dean, J. A.*, Instrumental Methods of Analysis, New York 1951.

Boekbesprekingen

778.6 : 778.534.2

W. Schultze, *Farbenphotographie und Farbfilm*. Wissenschaftliche Grundlagen und technische Gestaltung. Springer-Verlag, Berlin—Göttingen—Heidelberg, 1953, 16 × 24 cm, VII + 318 pp., 162 Abb., 2 Tafeln, geb. DM 48,—.

Reeds in de kinderjaren van de fotografie (1855) beschreef Maxwell de grondbeginselen van de additieve kleurenfotografie, enige jaren later gevolgd door het idee van Ducos du Hauron om de praktische toepassing te verwezenlijken met behulp van een kleurenraster. Deze toepassing had echter pas plaats in 1902 met Lumière's platen met kofreelaster. Gedurende vele jaren bleek dit principe de enige praktisch bruikbare methode voor kleurenfotografie.

De grondgedachten over de subtractieve kleurenfotografie stammen van Du Hauron en hoewel de praktisch bruikbare methodes nog langer op zich hebben laten wachten, kunnen wij wel zeggen, dat de huidige kleurenfotografie bijna geheel hierop berust.

Dit zien wij ook reeds aan de indeling van dit boek, waarvan 10 pagina's zijn gewijd aan additieve procédés en 90 aan subtractieve procédés. Deze laatste danken hun bloei hoofdzakelijk aan de z.g. kleurontwikkeling, waarbij de kleurstofcomponent in de ontwikkelaar (Kodachrome) of in de laag (Agfacolor) aanwezig is. De grotere eenvoud bij de afwerking volgens deze laatste methode met niet-diffunderende kleurcomponenten heeft ook Kodak er toe gebracht in die richting te zoeken met als gevolg, dat materiaal met z.g. beschutte of ingebedde kleurcomponenten op de markt is verschenen (Kodacolorpositief-materiaal, Ektachrome, Ektacolor). Bij het Technicolor procédé heeft de opname tegenwoordig met een gewone filmcamera plaats op een enkele opnemingsfilm, in opbouw en behandeling gelijkend op de Kodachromefilm. Uit de hiervan gemaakte drie deelnegatieven worden de copieën gemaakt als bij het oudere Technicolor procédé.

De bespreking van de afwerking van de verschillende soorten materiaal wordt begeleid door duidelijke schema's, waarvan vele gekleurd. Hoewel niet bestemd als handleiding voor de praktijk, worden op vele plaatsen recepten gegeven, die de waarde van het boek als naslagwerk vergroten.

Dit beschrijvende deel wordt voorafgegaan door een beknopte uiteenzetting van de grondslagen van de additieve en subtractieve kleurenfotografie.

Vervolgens worden de theoretische en kleurtechnische problemen behandeld. Het publiek is kritisch geworden en de producent moet de hoedanigheid van de kleurweergave zien te verbeteren. Bewust worden dan ook hier die problemen belicht, die voor de verbetering van belang zijn. Objectieve metingen komen in de plaats van subjectieve beoordelingen. Moeilijkheden treden daar op, waar fysiologische problemen de fysische kleurweergave doorkruisen. Bij de sensitometrie van het kleurenmateriaal blijken de emulsie-technische moeilijkheden, die de ideale kleurweergave in de weg staan, tot compromissen te moeten leiden.

De schrijver, zelf werkzaam aan de verbetering van het Agfa kleurenmateriaal, weet op buitengewoon heldere wijze de lezer de moeilijke materie duidelijk te maken, waarbij de theoretische grondslagen met evenveel zorg worden uitgelegd als de speciale problemen der kleurenfotografie.

Door zich beperkingen op te leggen en zo nodig naar de literatuur te verwijzen, bewaart hij de overzichtelijkheid, zodat dit boek, zowel voor de algemeen geïnteresseerde als voor de gespecialiseerde lezer waard is om te worden geraadpleegd.

E. W. Hellendoorn.

677.1/5 : 539.216.1

E. R. Kaswell (Associate Director Fabric Research Laboratories, Inc. Boston Massachusetts), *Textile Fibers, Yarns and Fabrics*. A comparative survey of their behaviour with special reference to wool. Reinhold Publishing Corporation, 330 West Fortysecond Street, New York 36, N.Y., 1953, XVI + 552 pagina's met 35 figuren, 85 grafieken en 171 tabellen, 16 × 24 cm, geb. \$ 11,—.

Uit de inhoud van dit boek:

Deel A — de inherente eigenschappen van textielvezels: elastische eigenschappen, wrijving, vochtabsorptie, thermische eigenschappen, duurzaamheid, microbiologische eigenschappen en gedrag tegenover verfstoffen;

Deel B — de eigenschappen van garen en weefsels: garen en weefselmeetkunde, elastische en thermische eigenschappen, doorlatendheid voor warmte, lucht en vocht, waterafstotendheid, kreukbestendigheid, slijtvastheid, vervilt en krimpen, wassen en reinigen, de greep, de „val” en de glans, blijkt wel duidelijk, dat de chemie hierin slechts een ondergeschikte rol speelt. Een uitgebreide bespreking van dit boek zou hier dus niet op zijn plaats zijn.

Toch moet ieder, die een geheel of gedeeltelijk wetenschappelijke taak heeft in de textielindustrie, op dit buitengewone boek gewezen worden. Het bevat een zo mooi geordende en rijke verzameling gegevens, dat het als een eerste groot naslagwerk voor de researchwerker op dit gebied van onschatbare waarde is. Tabellen en citaten uit meer dan 400 artikelen uit de jongste literatuur zijn door een verbindende tekst tot een overzichtelijk geheel samengevoegd.

Natuurlijk zijn in een eerste uitgave, die een zo groot aantal tabellen bevat, enkele drukfouten en onnauwkeurigheden te vinden. Ook is het mogelijk enige onderwerpen te noemen, die niet in het 40 pagina's tellende register te vinden zijn.

De waarde van dit prachtig uitgevoerde werk wordt hierdoor echter niet beïnvloed.

W. H. Westenberg.

* * *

577.15

F. F. Nord, *Advances in Enzymology and Related Subjects of Biochemistry*. Vol. XIV. Interscience Publishers Inc., New York—London, 1953, 447 pp., 23,5 × 16 cm, prijs geb. \$ 9.25.

De veertiende aflevering van deze welbekende uitgave op biochemisch gebied vangt aan met een artikel van Th. Buecher „Probleme des Energietransports innerhalb lebender Zellen”, waarin een aantal voornamelijk theoretische beschouwingen worden gegeven, welke op de energetische processen in de levende cel betrekking hebben (236 ref.).

Vervolgens behandelen E. E. Snell en G. M. Brown in „Pantethine and Related Forms of the *Lactobacillus bulgaricus* Factor (LBF)” de problemen aangaande de isolering, karakterisering e.d. van het LBF, een groeifactor voor bepaalde melkzuurbacteriën, zoals de *Lactobacillus acidophilus*, *L. bulgaricus* e.a. Het is gebleken, dat het pantethine, een disulfide bereid uit pantotheenzuur en β -mercaptoethylamine nauw met het LBF — 1A (één van de vele thans bekende vormen van het LBF) in verband staat, terwijl een verwantschap tussen het pantethine en het Coenzyme A waarschijnlijk is (42 ref.).

In een uitgebreid overzicht „The Metabolism of Phenylalanine and Tyrosine” (213 ref.) geeft A. B. Lerner een samenvatting van de huidige kennis aangaande het metabolisme van deze twee aminozuren. Zo wordt o.a. de over-

gang in het melanine, in het fumaraat en het acetoacetaat, in het thyroxine, het adrenaline en het noradrenaline en in eiwit besproken. De schrijver behandelt uitvoerig de daarbij optredende chemische reacties en de enzymen en co-enzymen, welke bij deze omzettingen een rol spelen, terwijl ook aan eventuele abnormaliteiten aandacht wordt besteed.

De oxydatieve invloed van een tweetal enzymen op een aantal eiwitten is het onderwerp van het volgende artikel „Oxidation of Proteins by Tyrosinase and Peroxidase” van de hand van I. W. Sizer. De werking van deze twee enzymen, welke min of meer specifiek is en door toevoeging van bepaalde co-factoren (bijv. catechol, dopa, adrenaline e.a.) kan worden verhoogd, blijkt voornamelijk uit veranderingen in de absorptiespectra in het ultraviolette licht, uit de daling van het aantal tyrosylgroepen, terwijl de biologische activiteit van het betrokken eiwit meestal sterk is verminderd. Uit dit referaat wordt het wel duidelijk, dat een uitbreiding van gegevens op dit gebied van veel belang zal zijn voor een beter inzicht in de problemen met betrekking tot de afbraak van eiwitten en de daarmee samenhangende veranderingen der biologische werkzaamheid (106 ref.).

W. Langenbeck geeft vervolgens in het referaat „Chemismus der organischen Katalyse” een overzicht van het werkingsmechanisme van enkelvoudige organische katalysatoren en van de toepassing der daarbij verkregen resultaten in de enzymchemie (43 ref.).

In het zesde artikel „Enzymic Isomerization and Related Processes” bespreekt L. F. Leloir een aantal groepen van enzyme reacties, waarbij isomerisatie optreedt. Zo worden o.a. de racemisatie van α -aminozuren en van α -hydroxyzuren, de overgang van galactose-1-phosphaat in glucose-1-phosphaat en de aldose-ketose transformatie behandeld, terwijl eveneens speciale aandacht wordt besteed aan de verschillende enzymen, welke een plaatsverandering van fosphaatgroepen teweeg brengen (zoals bijv. de phosphoglucomutase, de phosphoglycerinezuurmutase, de enzymatische synthese van glucose-1, 6-diphosphaat) (133 ref.).

O. Hoffmann-Ostenhof tracht vervolgens in „Suggestions for a More Rational Classification and Nomenclature of Enzymes” (54 ref.) orde te scheppen in de rangschikking en nomenclatuur van enzymen, daar door het bestaan van synoniemen en door een soms minder geslaagde naamgeving de aanduiding van een enzyme vaak moeilijk meer met zijn werking in verband kan worden gebracht. De schrijver komt tot een viertal hoofdgroepen, welke alle weer in onderafdelingen etc. zijn verdeeld. Het is te wensen, dat het hier voorgestelde systeem mag bijdragen tot een revisie van de huidige, algemeen gebruikte enzymnomenclatuur.

De laatste drie artikelen bevatten een schat van technische gegevens, welke voor een ieder, die op het desbetreffende gebied werkzaam is, van veel nut kunnen zijn. Zo bespreekt P. Desnuelle in „Quelques Techniques Nouvelles pour l'Etude de la Structure des Proteins” (263 ref.) een aantal nieuwe methodieken, welke in de laatste 10 jaren bij de eiwitanalyse op de voorgrond zijn getreden. Naast de thans reeds min of meer ingeburgerde chromatographische methodes voor de bepaling der aminozuursamenstelling wordt o.a. eveneens aandacht geschonken aan de eindgroepbepaling en rangschikking der verschillende aminozuren in een eiwitketen.

In „Adsorption studies of Enzymes and Other Proteins” (256 ref.) geeft C. A. Zittler enkele beschouwingen betreffende de theorie, principe, methodiek en toepassing der adsorptie ter karakterisering en zuivering van eiwitten, terwijl hierbij aansluitend S. Schwimmer en A. B. Pardee in „Principles and Procedures in the Isolation of Enzymes” (140 ref.) een min of meer systematisch overzicht geven van de veelheid van methodes, welke bij de zuivering en isolering der enzymen worden gebruikt. De tabel betreffende de enzymen, welke in de periode 1947—1952 kristallijn zijn verkregen, bevat het respectabele aantal van 26 stuks.

Zoals gebruikelijk zijn aan het einde van het boek een schrijvers- en onderwerpenindex en een cumulatieve index betreffende de onderwerpen, welke in de verschenen delen zijn gepubliceerd, opgenomen.

T. H. J. Huisman.

547.94

R. H. F. Manske and H. L. Holmes. *The Alkaloids. Chemistry and Physiology*. Vol. III. Academic Press Inc., New York, 1953, 23 x 16 cm, VIII + 422 pp., geb. \$ 11.—.

Evenals de beide voorafgaande delen is deel III een verzameling monografieën, die vrij grote verschillen in opzet en uitwerking vertonen. Uit het hoofdstuk over kina-alkaloiden (Turner en Woodward, blz. 1—63) kan men zich zeer goed een inzicht verwerven over de structuur dezer alkaloiden en de wijze, waarop die bepaald werd; de functionele reacties, de stereochemie en de synthese worden uitvoerig behandeld en ook van de mogelijke vorming in de plant wordt een goed overzicht gegeven. Men mist echter volkomen de fysische constanten van de alkaloiden en hun zouten; er is zelfs geen litteratuurverwijzing naar analytisch-chemische methodes voor het onderzoek van de grondstof of de belangrijkste alkaloiden. Hier is aanvulling in een volgend deel beslist noodzakelijk, wil het gehele werk aan zijn doel beantwoorden.

Andere chinoline-alkaloiden dan die van Cinchona, behandelt Openshaw (blz. 66—99) op een wijze, die de tekorten van het vorige hoofdstuk bijna doet vergeten. Men vindt hier de Rutaceae-alkaloiden van Fagara, Skimmia, e.a., naast een voortreffelijk stuk over de Angostura-alkaloiden. De chinazoline-alkaloiden (blz. 101—118), w.o. die van Dichroa febrifuga, worden door dezelfde auteur op even grondige wijze behandeld.

Leonard bespreekt de „Lupine-alkaloiden” (blz. 119—200), in een alleszins verdienstelijk hoofdstuk, waarin een uitvoerige tabel met het voorkomen van deze talrijke verbindingen in de verschillende planten, verenigd met hun fysische constanten, van groot nut kan zijn. De extractiemethodes worden deskundig besproken, waarna het structuuronderzoek nog ruimschoots zijn deel krijgt. De litteratuur is bijgewerkt tot medio 1951, blijkbaar een gevolg van het bewaren van deze bijdrage tot deel III.

Bij de imidazol-alkaloiden door Battersby en Openshaw (blz. 201—246) vinden we behalve de Jaborandus-alkaloiden ook de verwanten van histidine als hercynine en ergothioneïne. De bereiding van deze laatste stof is waarschijnlijk iets verdwaald en enige bladzijden te vroeg opgeschreven. Ongetwijfeld een zeer geslaagd hoofdstuk, waarbij men geen behoefte zal gevoelen aan het raadplegen van andere werken.

Dit kan over het geheel ook gelden voor Solanum- en Veratrum-alkaloiden (blz. 247—312) door Prelog en Jeger. Aan de beschrijving der alkaloiden, hun voorkomen en structuur is grote zorg besteed, waarbij met de verschillende opvattingen op dit in volle bewerking zijnde gebied zoveel mogelijk rekening werd gehouden. Aan het onderzoek van de ester-alkaloiden van Stoll en Seebeck had wat meer aandacht besteed kunnen worden, al staat hier inderdaad nog weinig vast. Een gemis is het ontbreken van methodes voor het onderzoek der grondstoffen.

In de nog bij de correctie toegevoegde noot op blz. 266 is een storende fout geslopen, tomatidine is niet isomeer met solanidan-3 β -ol, maar met solasodan-3 β -ol.

De beide hoofdstukken van Reti, β -phenylaethylaminen (blz. 322—338) en Ephedra-alkaloiden (blz. 339—362) zijn goed, de twee uit de litteratuur overgenomen werkvoorschriften voor de bereiding van mescaline hadden in overeenstemming met de verdere bewerking beter wegge laten kunnen worden. Deze hoofdstukken behandelen ook de farmacologie en de analytische chemie uitvoerig.

Het hoofdstuk Ipecacuanha-alkaloiden (blz. 363—394) door Janot vormt een waardig slot van dit deel. Het lastige

vraagstuk van de binding der beide dimethoxy-isochinoline groepen is goed besproken, aan het voorkomen, de extractie en de bepaling der alkaloiden werd voldoende zorg besteed. De verbinding tussen cephaeline en emetine in het schema op blz. 365 moet de lezer zelf maar aanbrengen.

Aan het al of niet voorkomen van een behandeling der pharmacologie in de verschillende hoofdstukken is bij de bespreking weinig aandacht geschonken. We kunnen deze in het laatste deel verwachten.

Behoudens de reeds bij het hoofdstuk kina-alkaloiden gemaakte opmerking, kan men voor dit deel slechts grote waardering hebben.

F. H. L. van Os.

* * *

637.3 : 061.23.055.5,,1949/1950"

Verslag over de jaren 1949 en 1950 van de Vereniging tot exploitatie ener Proefzuivelboerderij te Hoorn. Uitgegeven door de Vereniging, 1952, 16 × 24 cm, 171 blad., geen prijs.

Het bekende jaarverslag van deze zo nuttige en welhaast wereldberoemde vereniging verschijnt ditmaal pas na twee jaren. Door de verplaatsing van het onderzoek naar Wageningen, zal misschien wel binnenkort de uitgave geheel gestaakt worden. In 1950 is de boterfabriek stop gezet. Sindsdien gaat de melk naar elders.

Behalve de gebruikelijke overzichten, benevens een herinneringsartikel aan de Ruyter de Wildt (Dijkstra), bevat het verslag overdrukken van Versl. Landb. Onderz. 56.4 (Dijkstra), 57.1 (Dijkstra), 57.2 (Dijkstra), 57.9 (Dammers, Dijkstra, Frens), voederproeven en onderzoek van ensilage.

O. Wouters.

* * *

615.8 : 628.5

Veiligheid in de industrie. Studierapport van de Nederlandse delegatie der O.E.E.C.-Technical Assistance Mission no. 37. „Industrial Safety”. Contactgroep Opvoering Productiviteit, 's-Gravenhage, 1953, 16 × 24 cm, 93 pp., fig., f 2,50.

Wanneer Ir. E. Spaan, directeur van het Veiligheidsinstituut te Amsterdam, mededeelt, dat jaarlijks 350000 bedrijfsongevallen gebeuren en de uitkeringen wegens ongevallen in ons land ca. 50 miljoen gulden bedragen, c.q. materiële schade en productie verliezen 200 miljoen gulden, dan is er periculum in mora de eis alle mogelijke aandacht te besteden aan de ongevallen-bestrijding, last but not least ook met het oog op de hieraan inherente productieverhoging. De betekenis van de slogan „— Accidents don't happen — they are caused —” dient elke werkgever en werknemer, met of zonder white collar, goed voor de geest te staan en hem tot in de perfectie „safety minded” te maken. Het studierapport: Veiligheid in de industrie zij dan ook een ieder, die verantwoordelijkheid op dit gebied draagt ter lezing aanbevolen. Uitvoering en druk van het geïllustreerde werkje zijn uitstekend.

J. A. Klaassen.

* * *

536.2

Dr. R. C. L. Bosworth (Ph.D. (Cantab.), D.Sc. (Adel.), F. Inst. P., F.A.C.I., Heat Transfer Phenomena. Associated General Publications PTY. LTD., Sydney. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1952, 211 pp., 31 fig., 13 tabellen, 14 × 21 cm, 42 s.

Het boek is ontstaan als uitwerking van een voordracht, die in Augustus 1948 werd gehouden op een conferentie over warmte-transport in Sidney. Uit de aard der zaak is het materiaal van deze voordracht nogal sterk uitge-

breid, voordat het boek in druk werd gegeven. Daarbij heeft de auteur kans gezien de verschillende terreinen van warmte-transport, zoals convectie, straling en geleiding, op een vrij compacte, maar in het algemeen goede, manier te behandelen. Het was niet mogelijk om in ruim 200 pagina's ook veel toepassingen uit de praktijk te vermelden. Aan dit bezwaar wordt echter tegemoetgekomen, doordat aan ieder hoofdstuk een grote lijst met literatuur-verwijzingen is toegevoegd.

Alles bij elkaar genomen geeft het werk dus een goed overzicht van warmtetransport-problemen voor iemand, die op dit terrein al enige vorderingen heeft gemaakt.

Over het algemeen komen niet erg veel fouten in het boek voor, maar toch is het nodig om te waarschuwen tegen een aantal vergissingen, bijv. in de dimensie-formules op blz. 95 komen 6 fouten voor.

De tekeningen doen vermoeden, dat het drukken van wetenschappelijke boeken in Australië nog niet zo ver is gevorderd als in West-Europa en in de Ver. Staten, maar, wanneer men in aanmerking neemt, dat het geheel in Australië is verzorgd, kan toch worden gezegd, dat ook de uitgever zijn werk goed heeft gedaan.

J. Hamaker.

* * *

66.02.003.12

Fabricated Materials and Parts by Th. C. DuMond, editor of Materials and Methods. Reinhold Publishing Co., New York, 1953, V + 332 pg., 15 × 22 cm, 117 fig. (foto's) en 1 uitslaande algemene overzichtstabel, geb. \$ 6.50.

Ondanks het feit, dat dit boek in de eerste plaats geschreven is om kostenvergelijkingen te maken tussen de verschillende methodes ter fabricatie (en masse) van onderdelen van machines en apparaten, een bedrijfstak, waarmee wij chemici ons zelden bezighouden, geeft het veel en veel meer en daarbij ook zeer veel, dat bruikbaar is voor ieder, die zich bezig houdt met de constructie van apparaten, zowel in metaal (ook non-ferro metalen) als in plastic.

Iedere fabricatiemethode wordt kort, doch zeer duidelijk beschreven met haar voor- en nadelen en met duidelijke omschrijving voor welke metalen en voor welke grootte of ingewikkeldheid van onderdelen zij het meest geschikt is en of er daarna nog belangrijke bewerkingen aan het onderdeel moeten worden verricht.

Ook de veranderingen in de mechanische eigenschappen van de metalen door de bewerking worden omschreven en daardoor wordt het mogelijk gemaakt in verband met de grootte, complexiteit, mechanische eigenschappen en gewenste tolerantie voor ieder machinedeel een keuze te maken uit de ongeveer 20 methodes, die hier besproken worden, ook al liggen de kostenverhoudingen voor ons werk en in dit land anders dan in Amerika! Zodoende is dit werk tot een, ook voor bedrijfschemici, nuttig boek geworden. Een vlot en helder geschreven leerboek op een gebied, dat voor velen onder ons terra incognita is.

E. S. Levison.

* * *

547.281.1

J. Frederic Walker, Formaldehyde, second edition. New York, Reinhold Publishing Corporation, 1953, 575 blz., 40 afb., 23 × 16 cm, gebonden \$ 12.—.

Dit werk, waarvan de eerste druk in 1944 verscheen, is no. 120 van de serie wetenschappelijke en technische monografieën over chemische onderwerpen, waarvan de uitgave onder auspiciën van de American Chemical Society plaats vindt.

De bedoeling van de auteur was een systematische samenvatting te geven van de eigenschappen en de chemische reactiviteit van het formaldehyde. Om het boek ook als naslagwerk te kunnen gebruiken zijn uitvoerige literatuurlijsten achter ieder hoofdstuk opgenomen.

De inhoud is gerangschikt in 22 hoofdstukken, waarvan het eerste handelt over de productie van formaldehyde. In dit hoofdstuk zijn verscheidene bladzijden gewijd aan de bereiding van formaldehyde door oxydatie van gasvormige koolwaterstoffen. Toepassing van deze werkwijze geschiedt door de Celanese Corporation in Texas, waar de oxydatie van propaan en butaan naast formaldehyde ook acetaldehyde, methanol en vele andere „petrochemicals” oplevert.

De hoofdstukken 2—6 beschrijven de fysische eigenschappen, terwijl de hoofdstukken 7—16 zich bezig houden met de chemische eigenschappen van het formaldehyde. De analytische bepalingsmethodes vinden hun plaats in de hoofdstukken 17 en 18. Tenslotte is in de hoofdstukken 20 en 21 een beschrijving gegeven van de toepassing van het formaldehyde.

De inhoud is in vergelijking met de eerste druk belangrijk uitgebreid (met bijna 200 bladzijden) en verbeterd. Mede hierdoor kan het aan ieder, die iets te maken heeft met formaldehyde of zijn toepassingen, warm aanbevolen worden.

De uitvoering is goed.

P. L. Kooijman.

* * *

547

Walter Hückel, *Naturforschung und Medizin in Deutschland, 1939—1946. Für Deutschland bestimmte Ausgabe der Fiat Review of German Science. Band 34, Theoretische Organische Chemie, Teil I, 145 blz, Teil II, 149 blz. Verlag Chemie, G.m.b.H., Weinheim/Bergstr. 1953, 15 × 22 cm, geb. DM 10.— per deel.*

In bovengenoemde publicaties wordt een overzicht gegeven van de in Duitsland verrichte onderzoeken op het gebied van de theoretische organische chemie gedurende de jaren 1939—1946, waarbij behalve gepubliceerde mededelingen ook ongepubliceerde waarnemingen zijn verwerkt.

De inhoud leent zich niet voor een eigenlijke bespreking, zodat hier volstaan moge worden met een inhoudsopgave.

Teil I:

1. Allgemeine Strukturchemie und chemische Bindung, W. Hückel.
2. Stereochemie, W. Hückel.
3. Freie Kohlenstoffradikale und -biradikale, F. Seel.
4. Reaktionsverläufe, W. Hückel.

Teil II:

5. Assoziation, Dipolmoment und Oberflächenspannung, W. Hückel.
6. Konstitution und physikalische Eigenschaften, W. Hückel.
7. Absorptionsspektren, G. Scheibe.
8. Ramanspektren, J. Goubeau.
9. Mechanismus und Kinetik der Polymerisationsvorgänge, G. V. Schulz.

Hieruit moge blijken, dat in deze publicaties een schat van belangrijke gegevens is te vinden. Het recensie-exemplaar is geplaatst in de bibliotheek van het Laboratorium voor Organische Scheikunde der Universiteit van Amsterdam.

J. P. Wibaut.

A. Szent-Györgyi, The Institute for Muscle Research, at the Marine Biological Laboratory, Woods Hole, Massachusetts, *Chemical Physiology of Contraction in Body and Heart Muscle*. Academic Press Inc., Publishers, New York, N.Y., 1953, XXI + 135 pp., 29 fig., 16 × 23 cm, geb. \$ 4.80.

De schrijver heeft er in dit boekje niet naar gestreefd een volledig en objectief overzicht te geven. Het is zijn eigen visie op het probleem, ontwikkeld na een veertienjarig onderzoek van de spier, geschreven voor de gemiddelde bioloog. Het spreekt vanzelf, dat dit boek aansluit bij zijn eerste boek over *The Chemistry of Muscular Contraction*. Toch moet sterk betwijfeld worden of zijn laatste boek de hoogte van het eerste bereikt heeft. Zeker, de beschrijving van de feiten en de interpretatie van de waarnemingen zijn dikwijls geniaal. Na enkele notities over de histologie en de physiologie volgt het eerste deel: het moleculaire mechanisme van de beweging. Hierin vinden wij een beschrijving van de interacties tussen myosine, actine, adenosine-triphosfaat etc. Dan volgt een bespreking van de hartspier, geïllustreerd met enkele ingenieuze experimenten. Dit deel wordt besloten met een aardige „vergelijkende chemie” van de verschillende spiersoorten. Tenslotte geeft de schrijver in het laatste deel zijn interpretaties van de experimenten.

Het bezwaar tegen het boek is — afgezien van een zekere slordigheid in de opzet — dat er nogal eens iets geponoerd wordt, wat de toets van de critiek niet kan doorstaan. Zo vinden wij (blz. 35), dat de energie aan de contractiele materie discontinu toegevoerd wordt. Dit energie-quant is de 11000 cal vrije energie van ATP (!). Op blz. 114 komt de schrijver tot de conclusie, dat de spier met zijn natuurlijke milieu een concentratie-element van 118 mV vormt, terwijl dit 0 mV moet zijn (!). Aangezien zijn theorie op deze verkeerde interpretatie berust, zou deel III van het boek opnieuw geschreven moeten worden.

De conclusie is dan ook, dat dit boek niet geschikt is voor de „gemiddelde bioloog”, maar uitsluitend voor hen, die voldoende fysisch-chemische kennis bezitten om het kritisch te lezen.

H. L. Booij.

* * *

66.064 : 663.631.7

Y. Boer-Nieveland en D. Pauli, *Survey of water desalting investigations, in particular the electrodialytic method*. Rapport A. 270. A.T.A. — T.N.O., Den Haag, 1952, 20 × 29 cm, 112 blad., 17 tab., 18 grafieken, 6 fig., 10 bijl., f 12,50 (stencil).

In dit belangwekkende verslag wordt bericht omtrent een onderzoek naar de mogelijkheid water voor technische doeleinden op economisch verantwoorde wijze te ontzouten. Men meent 1 m³ water van 1650 op 500 mg/l natriumchloride te kunnen brengen voor een prijs van f 0,37 per m³ of minder. Of de ontzilting van zeewater beter met behulp van electrolytische of electrodialytische werkwijzen, dan wel door destillatie kan gebeuren, kan op het ogenblik nog niet met beslistheid worden uitgemaakt. Gezien het reeds openbaar gemaakte, mag in de toekomst nog met gespannen belangstelling worden uitgezien naar verdere ontwikkelingen op dit enigszins verwaarloosde gebied, dat door het werk van de T.N.O.-groep nieuw leven is ingeblazen.

O. Wouters.

Allerlei nieuws op chemisch en aanverwant gebied

Wynmalen & Hausmann N.V. Croeselaan Vak XII,
Stand 1201—1204.

De zware machines, die deze firma dit jaar op overzichtelijke wijze in kleurengroepen op de jaarbeurs presenteert, betreffen complete reeksen aannemersmachines, speciaal voor groot grondverzet, grondverdichting en wegebouw, zomede voor betonbouw en transport.

Voor het eerst sinds de oorlog is daarbij een product van de Amerikaanse „Bucyrus-Erie” fabrieken, nl. een zeer moderne en gestroomlijnde dragline, leverbaar op truck- of rupsonderstel, evenals de hier alom bekende Engelse „Ruston-Bucyrus” dragline.

Voorts is er een uitgebreide collectie „International” en „Hough” laadschoppen, op rups- en luchtbanden, zowel vóór- als „over de kop” ladend, met 4-wiel aandrijving en met bakken, geschikt voor het laden van klei, zand, grind, puin, sintels, beton, erts enz. Ook de bulldozer ontbreekt niet.

Op het gebied van wegebouwmachines bevindt zich naast het nieuwe, moderne type „Pegson” stamper, een 5 tal „Stothert en Pitt” speciale trilwalsen voor grondverdichting en klinkerbestreringen, benevens grondtrilmachines in sleevevorm van 1600 en 500 kg.

De Deense triplexwegwals voor het vlak afwerken van wegen verdient tevens de aandacht.

Voor de bouwrijverheid zijn er de welbekende Zweedse „Vibro” trilnaalden, verder stalen damwand- en heimachines van de „British Steel Piling”. Voor het transport zijn de snelle mobiele „Neal” kranen en „Muir-Hill” dumpers aanwezig.

Tenslotte mogen de gestroomlijnde, met lucht gekoelde, mobiele „Arpic” compressoren, een waar Benelux product van de grootste daarop gespecialiseerde fabriek in de Beneluxlanden, niet onvermeld blijven.

Atlas met röntgenfoto's uitgegeven door het Internationaal Lasinstituut.

Van de door het Internationale Lasinstituut gepubliceerde röntgenatlas, bestaande uit 13 nieuwe röntgenfoto's van typische fouten in lasnaden is thans het eerste supplement verkrijgbaar. Met de tot nu toe verkrijgbare voorbeelden bevat deze atlas totaal 63 praktijkfoto's.

Leden van de Nederlandsche Vereniging voor Lastechniek (N.V.v.L.), Stadhouderslaan 102, Den Haag, en begunstigers van het Centrum voor Lastechniek N.V.L.-T.N.O., kunnen hun bestelling aan de N.V.v.L. zenden. Niet-leden dienen rechtstreeks bij Tekniska Röntgencentralen A.B., Experimentalfältet, Zweden, te bestellen. De prijs van dit supplement bedraagt Zw.Kr. 50.— voor filmcopieën (duplicaten) en Zw.Kr. 30.— voor foto-papierafdrucken, exclusief portokosten.

Leden van de N.V.v.L. en begunstigers van het Centrum voor Lastechniek N.V.L.-T.N.O., die de eerder uitgegeven atlas alsmede het nu verschenen supplement wensen te ontvangen, kunnen bij hun Vereniging hun bestellingen opgeven en genieten op deze wijze een bepaalde korting. Voor anderen zijn de prijzen der 63 voorbeelden Zw.Kr. 255.— voor filmcopieën, Zw.Kr. 185.— voor foto-papierafdrucken, exclusief porto-kosten. Hun bestellingen dienen direct aan Tekniska Röntgencentralen te worden gericht.

Fatipec Congresboek 1953.

Bij de Vereniging van Vernis- en Verffabrikanten in Nederland, Keizersgracht 255, Amsterdam-C. is het Fatipec Congresboek 1953 verschenen, waarover binnenkort een boekbespreking in het Chemisch Weekblad zal worden afgedrukt.

In dit 312 pagina's tellende congresboek, waarin 37 verf-chemici hun jongste onderzoekingen, verduidelijkt door een groot aantal foto's en grafieken, mededelen, zijn van alle artikelen résumé's in het Frans, Engels en Duits opgenomen. Het is tegen f 15.— per stuk verkrijgbaar bij bovengenoemd adres.

Personalia

Dat wij het bericht op blz. 222 over de feestelijkheden ter ere van Prof. Debye ter gelegenheid van diens 70ste verjaardag met het daarbij afgedrukte portret tijdig konden publiceren, danken wij aan een attentie van de heer M. Dekker, president

van Interscience Publishers Inc. te New York. In een op 16 Maart uit New York verzonden brief vermeldt de heer Dekker daarover nog de volgende bijzonderheden:

I have just returned from Ithaca, N.Y., where a symposium is being given in honor of Dr. Peter Debye. The symposium began yesterday and will continue until this evening, and many important U.S. scientists are participating.

Last night there was a banquet for about 250 people at which Dr. Joel Hildebrand (president-elect of the A.C.S.) of the University of California functioned as toastmaster. A touch of the old country was added by Baron Michiels van Kessenich's son, who is studying in the U.S. and who presented Dr. Debye with the same book on Maastricht which was given to Queen Juliana. Professor Sommerfeld of Munich sent Dr. Debye a 1000-year old picture of the city of Maastricht, and I myself presented him with a leather-bound copy of his *Collected Papers* which have just been published by our firm, I wound up my little speech with a few words in Dutch.

In his answering speech, Dr. Debye said that he was very much impressed by the friendly reception he got in this country the first time he visited it, i.e. when he was in his early twenties, and that he met with nothing but friendliness when he returned to the U.S. many years later to make it his permanent home.

The banquet finished off with an amusing little skid, produced by some of Dr. Debye's colleagues, which dealt with some of the celebrated scientist's peculiarities and also referred to his chain-smoking habit.

I will probably send two autographed copies of Dr. Debye's *Collected Papers* to the mayor of Maastricht who may want to keep one with the Debye buste in the Town Hall, the other at the high school (H.B.S.).

Many papers in Dr. Debye's field (electrolytes, structure of liquids, modern methods for the determination of molecule size and weight of high polymers, etc.) were presented at the scientific symposium of yesterday and to-day.

* * *

Drs. H. J. Vos te Amsterdam is thans werkzaam als scheikundige bij het Centraal Instituut voor Voedingsonderzoek T.N.O. te Utrecht.

* * *

Aan de Universiteit van Amsterdam is bevorderd tot doctor, in de wis- en natuurkunde, op proefschrift „Reacties met magnesium en lithium uitgaande van 4-halogenopyridine en 3-broomcholine”, de heer L. G. Heeringa, geboren te Amsterdam.

* * *

Aan de Universiteit van Amsterdam is cum laude geslaagd voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak scheikunde, de heer A. Goudsmid.

* * *

Verenigingsnieuws

Mededelingen van het Secretariaat

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

Nieuwe leden.

De in het Chemisch Weekblad van 23 Januari 1954 onder 165 t/m 170 genoemde kandidaat-leden zijn thans aangenomen als gewone of buitengewone leden van de Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging.

Candidaat-leden.

226. Dorgelo (C. H.), tech. stud., Delft, Julianalaan 87; voorgesteld door Pof. Dr. Ir. H. I. Waterman en Prof. Dr. Ir. P. M. Heertjes, beiden te Delft.
227. Eijk (D. van der), cand. scheik. ing., Delft, Nassaulaan 92; voorgesteld door Prof. Drs. W. Berends te Delft en Ir. J. IJlstra te Rotterdam.
228. Eijnatten (A. L. M. van), tech. stud., Delft, Koornmarkt 71; voorgesteld door Ir. G. J. F. Stijntjes te Delft en Ir. J. J. Steggerda te ’s-Gravenhage.
229. Pateer (P. M.), chem. stud., Breukelen, Straatweg 53; voorgesteld door Dr. C. A. Salemink te Amersfoort en Drs. H. J. Wigman te Lunteren.
230. Pries (C.), chem. cand., Utrecht, Weerdsingel OZ 81 bis; voorgesteld door Dr. A. L. Th. Moesveld te Hilversum en Drs F. Jellinek te Amersfoort.

231. Straten (S. van), chem. cand., Utrecht, Dantelaan 58; voorgesteld door Prof. Dr. Ir. J. Smittenberg te Bilthoven en Drs. H. J. Wigman te Lunteren.

Adreswijzigingen, enz. aan te brengen in de ledenlijst 1953.

- Blz. 39: Breedveld (Ir. G. J. F.), 's-Gravenhage, Laan Copes van Cattenburch 79.
 „ 57: Gerris (Drs. V. J. A. M.), Oss, Molenstraat 121.
 „ 62: Hamilton-Sesseler (Mevrouw Dra. W. M.), Hilversum, Lindenlaan 13.
 „ 69: Hoolboom (Ir. M. A.), Ivorydale, Cincinnati 17, Ohio, U.S.A., M. A. & R. Building, c.o. The Procter & Gamble Company.
 „ 81: Koster (C.), chem. cand., Leeuwarden, Mr. P. J. Troelstraweg 150.
 „ 89: Looyenga (Drs. H.), Wassenaar, Storm van 's-Gravesandeweg 79.
 „ 91: Max (Drs. H. J. N.), Bussum, Meentweg 69.
 „ 98: Nunnikhoven (R.), chem. cand., Brussel, 66, Rue des Drapiers.
 „ 102: Patot (J. M. H. Tissot van), chem. cand., Toronto 5, Ontario, Canada, University of Toronto, Dept. of Chemistry.
 „ 108: Romein (A.), chem. cand., Utrecht, Kerkweg 84 bis.
 „ 114: Schouten (Drs. H.), Utrecht, Jos. Haydnlaan 83.
 „ 119: Spruit (Drs. D.), Brummen (Gld.), Burg. de Wijslaan, „Vithof“.
 „ 128: Verhaar (Dr. G.), Amsterdam-Z., Stadionkade 7.
 „ 131: Vles (Mej. Ch.), chem. cand., Amsterdam, Zwanenburgwal 84 II.
 „ 132: Vos (Drs. H. J.), Amsterdam-Z., Watteustraart 15 III.
 „ 133: Vries (J. P. C. de), pharm. cand., Utrecht, Witte Vrouwensingel 57 bis.

Examens voor Analyst

Analystexamen, tweede gedeelte, diploma B (IIB).

(Voorlopige aanmelding).

De Centrale Commissie voor het Analystexamen zou gaarne reeds nu een zo nauwkeurig mogelijk inzicht hebben in het aantal kandidaten, dat het voornemen heeft dit jaar (eind Augustus—begin September) deel te nemen aan het analystexamen IIB (wetenschappelijk chemisch analyst). Dit met het oog op de daarvoor te formeren examencommissie(s).

Zij zal het daarom zeer op prijs stellen, indien degenen, die zich in Mei/Juni a.s. voor dit examen denken aan te melden, hiervan voor 15 April a.s. schriftelijk kennis geven aan het Secretariaat der Centrale Commissie, Lange Voorhout 5, 's-Gravenhage. Het spreekt van zelf, dat deze mededeling niet als bindend wordt beschouwd.

Secties

Nederlandse Vereniging voor Biochemie

(Sectie van de Kon. Ned. Chemische Vereniging).

Vergadering op Zaterdag 3 April 1954 in de Collegezaal van het Physiologisch Laboratorium, Vondellaan 24 te Utrecht. Aanvang 10.30 h.

Agenda:

Ochtendvergadering:

Dr. J. F. Tait (Courtauld Institute of Biochemistry, The Middlesex Hospital, Medical School, London): The history of the isolation and identification of electrocortin.

Dr. S. E. Simpson (Courtauld Institute of Biochemistry, The Middlesex Hospital, Medical School, London): The relationship of the chemical structure and the effects of steroids, particularly electrocortin, on the mineral metabolism of adrenalectomized rats.

Dr. G. A. Overbeek en J. v. d. Vies (N.V. Organon, Oss): Effect of electrocortin on liverglycogen of the adrenalectomized mouse.

Toelichting op bovenstaand programma:

Dr. Simpson en Dr. Tait hebben tezamen met een groep werkers onder leiding van Prof. Reichstein uit de bijnier een nieuw corticosteroid geïsoleerd, dat in veel opzichten een aanzienlijk sterkere werking heeft dan de tot nu toe bekende. Zie *Experientia* 9, no. 9, 333 (1953).

Enkele demonstraties in het Laboratorium voor Physiologische Chemie.

Gemeenschappelijke lunch in het Laboratorium voor Physiologische Chemie.

Middagvergadering:

C. Bril (Laboratorium voor Physiologische Chemie, Utrecht): Enzymatische bepaling van barnsteenzuur en van fumaarzuur.

Dr. T. H. J. Huisman, mede namens E. Mandema en P. S. van der Schaaf (Kinderkliniek, Groningen): Onderzoekingen naar de aminozuursamenstelling van pathologische serum-eiwitten bij twee gevallen van macroglobulinaemie met behulp van de „gradient elution analysis“.

Prof. Dr. W. Radsma, mede namens B. P. van der Lande en J. H. Klauwers (Laboratorium voor Physiologische Chemie, Amsterdam): De kleurstoffen in normale urine.

Dr. P. H. Mars, mede namens J. Bark (Laboratorium voor Biochemie en Toxicologie, Amsterdam): De invloed van proteolytische inhibitoren op de thrombine-activiteit.

Bestuursverkiezing.

Aftredend: Prof. Dr. L. Seekles, Utrecht.

Bestuurscandidaat: Prof. Drs. W. Berends, Delft.

Nederlandse Vereniging voor Klinische Chemie.

(Sectie der Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging.)

Op Zaterdag 8 Mei zal te Utrecht een vergadering worden gehouden waarop de leden korte mededelingen van 15 minuten over eigen werk kunnen doen. Deze vergadering begint om 10.30 h en duurt de gehele dag.

Het ligt in de bedoeling, dat ongeveer de helft van de tijd besteed zal worden aan mededelingen over papierelectrophorese. De overige mededelingen zijn over onderwerpen naar eigen keuze.

Wanneer men een mededeling wil doen, wordt men vriendelijk verzocht zich voor 15 April bij de secretaris op te geven.

Men wordt bovendien verzocht te willen opgeven of men het binnenkort verschijnend symposium-nummer van het Chemisch Weekblad (Symposium over Fysische Meetmethodes) wenst te ontvangen tegen f 0.50 per exemplaar.

Den leden wordt vriendelijk verzocht hun contributie over 1954 ad f 5.— te willen overmaken op postrekening 596051 ten name van de penningmeester van de Nederlandse Vereniging voor Klinische Chemie te Laren (N.H.).

Dr. J. C. M. Verschure, Voorzitter.

Ir. O. Meulemans, Secretaris,

Racinelan 17, Utrecht.

Chemische Kringen

Haagse Chemische Kring. Vergadering op Dinsdag 13 April 1954 te 20.00 uur in het gebouw „Diligentia“, Lange Voorhout 5, te 's-Gravenhage.

Prof. Dr. E. Havinga (Hoogleraar-Directeur van het Organisch-Chemisch Laboratorium te Leiden) zal spreken over: *Photosynthese*.

* * *

Nijmeegse Chemische Kring. Vergadering op Woensdag 31 Maart in de ontvangstaal van de N.V. Kunstzijdespinnerij „Nyma“. Aanvang 20.00 uur.

Prof. Dr. F. E. C. Scheffer zal spreken over „*Het verleden en het heden van de fasenleer*“.

* * *

Utrechtse Chemische Kring. Vergadering op Donderdag 8 April 1954 des avonds om 8 uur in hotel „Noord-Brabant“, Vredenburg te Utrecht. De heer A. H. Ruys (Naarden) zal een voordracht houden over reukstoffenchemie en parfumerie, getiteld: „*Il est des parfums frais comme des chairs d'enfants...*“. Introductie wordt gaarne toegestaan.

Mededelingen van verwante verenigingen

Nederlandse Analysten Vereniging.

Op 13 Maart, de dag der 9e jaarvergadering van de Nederlandse Analysten Vereniging, werd door haar te Utrecht een Symposium georganiseerd over het onderwerp: De keuze der analysemethode bij de bedrijfscontrole.

Na een korte inleiding van de heer A. van Veen, de leider van het Symposium, werd in een drietal voordrachten aan de

hand van vele voorbeelden uit de praktijk, de gang van zaken bij de keuze van de analysemethode toegelicht.

De volgende voordrachten werden gehouden:

Mej. M. Bakker: Voorbeelden uit de metaalanalyse.

Mej. W. Ernst: Voorbeelden uit de bedrijfscontrole van de chloor-alkali-electrolyse.

B. J. Kleene: Voorbeelden uit de gasanalyse.

Uit de vele vragen na afloop bleek, dat dit symposium in een behoefte heeft voorzien, hetgeen ook bleek, uit de contacten, die gelegd zijn voor een nader overleg. Van verschillende kanten kwam het verzoek, een dergelijk Symposium te herhalen.

Op 15 Februari werd te Wageningen een bijeenkomst gehouden van Botanische Analysten, waar besloten werd zich in verenigingsverband te verbinden. Voorlopig heeft de vereniging de vorm gekregen van een sectie in de Ned. Anal. Ver., maar het is wel de bedoeling een organisatorisch verband te scheppen, waarbij de Botanische Analysten, weliswaar verbonden aan de Ned. Anal. Ver., toch een meer zelfstandig bestaan kunnen leiden.

Het is natuurlijk de bedoeling, dat niet alleen de Wageningse Botanische Analysten, maar alle Botanische Analysten uit het gehele land zich hierbij zullen aansluiten, om op deze wijze mede te kunnen profiteren van de Wageningse faciliteiten, als bijv. dictaten, bibliotheek, enz.

Alle Botanische Analysten kunnen van hun belangstelling blijk geven, door zich voor inlichtingen te wenden tot de secretaresse der Botanische Sectie: Mej. A. M. Kapteijn, Lawickse Allee 42, Wageningen, of bij de ledenadministratie der Ned. Anal. Ver., J. D. Bregman, Reinier Claeszenstraat 26, Amsterdam-W.

Europese Federatie voor „Chemical Engineering”.

Studiereis naar het

1e International Instrument Congress & Exposition, Philadelphia

14—24 September 1954.

De „Instrument Society of America” organiseert het bovenvermelde congres met tentoonstelling op de genoemde data. (Zie Chem. Weekblad pg. 111 en 192). Als mede-organiserend lichaam neemt hieraan ook deel de DECHEMA (Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen). Deze Vereniging zal onder de auspiciën van de Europese Federatie voor „Chemical Engineering” een ongeveer 6-daagse studiereis naar het congres in Philadelphia organiseren en bovendien een ongeveer 4-weekse studiereis, waarbij behalve het congres en de tentoonstelling te Philadelphia, laboratoria en fabrieken in andere plaatsen van Amerika zullen worden bezocht.

Leden van verenigingen, die aangesloten zijn bij de Europese Federatie voor „Chemical Engineering”, waartoe ook de Kon. Ned. Chem. Vereniging behoort, kunnen aan deze studiereizen deelnemen.

Wij ontvingen een exemplaar van een voorlopige uitnodiging tot deelneming aan dit congres benevens een circulaire met inlichtingen. Het definitieve congresprogramma zal eerst in April verschijnen.

Het definitieve programma van de studiereizen met vermelding van de te bezoeken instellingen zal eerst in Mei a.s. het licht kunnen zien.

Diegenen onder onze leden, die overwegen aan een dezer studiereizen deel te nemen, kunnen bij het Secretariaat onze Vereniging, Lange Voorhout 5, 's-Gravenhage, een exemplaar van de bovenvermelde uitnodiging en van de circulaire met inlichtingen, waarin een taxatie van de kosten van beide studiereizen is opgenomen, aanvragen. Tevens ontvangen zij dan een formulier voor voorlopige aanmelding. Eerst na ontvangst van de definitieve uitvoerige programma's behoeft men de bindende beslissing tot deelneming te nemen.

Men rekent te Philadelphia op 20 tot 25 000 bezoekers aan de tentoonstelling, van wie 1500 uit de Panamerikaanse landen en Europa.

Aan het congres wordt medewerking verleend door een aantal technisch-wetenschappelijke verenigingen, die gedeeltelijk zelf een reeks voordrachten op eigen gebied verzorgen. Ook is het de bedoeling een Symposium te organiseren op het gebied der Microanalyse en microanalytische apparaten.

Om een indruk te geven van de voor de studiereizen getaxeerde kosten diene, dat deze voor de 6-daagse reis ongeveer \$ 730—\$ 950 en voor de 4-weekse reis ongeveer \$ 1250—\$ 1500, afhankelijk van de klasse, waarin gereisd wordt, zullen bedragen.

Nederlands-Belgische Vereniging van Graan- onderzoekers.

Studiedag

op Donderdag 1 April 1954 te Utrecht
in Hotel „Noord-Brabant” (Vredenburg).

Programma:

10.30 uur: Jaarvergadering.

11.00 uur: Voordracht door Dr. W. H. van Dobben (Centraal Instituut voor Landbouwkundig Onderzoek, Wageningen): *De verspreiding van de granen over de wereld.*

12.30 uur: Gemeenschappelijke koffietafel.

14.00 uur: Voordracht door Dr. P. R. A. Maltha (Kon. Industr. Mij. Noury v. d. Lande, Deventer): *Over het vitamineren van bloem.*

ca. 15.45 uur: Sluiting van de studiedag.

Belangstellenden, ook niet-leden van de Vereniging, die de voordrachten wensen bij te wonen, zijn hartelijk welkom.

Namens het Bestuur,
BROEKHUIZEN,
Secretaris.

Mededelingen van verschillende aard

Internationale Technische Hulp.

Het Bureau voor Internationale Technische Hulp, Alexanderstraat 14, 's-Gravenhage, vermeldt in zijn maandelijks publicatie van 9 Maart 1954, no. 3, o.a. de volgende aanvragen voor beschikbaarstelling van deskundigen:

No. 1963 (TAA) Manufacture of vegetable oils and fats. Central America.

No. 1964 (TAA) Economic development. Director of an Institute for Technological Research. Central America.

No. 1965 (TAA) Economic development. Administrative assistant of an Institute for Technological Research. Central America.

No. 1971 (TAA) Industrial organization. Re-adaptation and re-organization of various industries. Iran.

No. 1978 (F.A.O.) Fisheries technologist. Chili.

No. 1979 (FAO) Fish processing technologist. Ecuador.

No. 1900 (Bilateraal) Senior Research Officer or Research Officer (Engineer-physicist). Division of food preservation and transport. Australia.

Hogeschooldagen 1954.

De Hogeschooldagen aan de Technische Hogeschool te Delft worden dit jaar gehouden op 2 en 3 April.

Voor de afdeling der Scheikundige Technologie vermeldt het programma op Vrijdag 2 April:

11.15 h: Bijeenkomst in het Gebouw voor Scheikunde, Julianalaan 136. Voordracht door Prof. Dr. J. H. de Boer over Wisselwerking tussen natuurkunde en scheikunde in de industrie.

Na afdelingslunch rondleiding en demonstraties.

Wij ontvingen:

(37) Van Instrumentenhandel A. Höfelt, Radiometer Polarographics 2, no. 6, Dec. 1953.

(38) Het verslag over 1953 van de Keuringsdienst van Waren voor het gebied 's-Gravenhage.

(39) Het verslag van de bevindingen en handelingen van de Provinciale Keuringsdienst in de Provincie Friesland over 1953.

Vraag en Aanbod

Plaatsing geschiedt alleen voor leden der Kon. Ned. 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:

* E. Merck, Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit, Aufl. 1939.

* Beijerinck, Verzamelde geschriften 1921—22.

Ter overneming aangeboden:

- * A. v. Vianen, Kwalitatieve analyse.
v. Arkel-Snijder, Scheikunde I, II.
Holleman, Org. en anorg. chemie.
E. Hauser, Anl. zum Glassblasen.
J. v. d. Burg, Scheikunde.
J. Perrin, Die Atome.
J. H. v. 't Hoff, Die chem. Grundlehre.
H. Hemmes, Anorg. Chemie.
G. Heymans, Einführ. i.d. Metaphysik.
Wüllner, Experimental Physik I, II, III (1 en 2), IV.
J. W. Gibbs, Elemt. Grundl. statist. Mechanik.
J. O. Kuener, Die Zustandsgleichung der Gase u. Flüssigkeiten u. d. Kontinuitätstheorie.
L. Boltzmann, Gas Theorie I, II.
Wiersma, Warmteleer met 62 fig.
H. J. Meeuvis, Technische warmteleer.
Faraday, 1930—1953.
v. Heel, Inleiding in de optica.
P. H. v. Cittert, Het microscoop.
A. Schierbeek, De wonderwereld van het mikroskoop.
M. v. Bohr, Ernst Abbe's Apochromate.
P. J. Bouma, Kleuren en kleurindrukken.
Natuurkundige voordrachten nos. 23 en 24.
W. L. v. d. Vorren, Theorie der electriciteit.
H. A. Lorentz, Theor. natuurkunde.
Grimshel's Lehrb. d. Physik, Materie u. Äther.
Leçon de chim. phys.: Mouvement Brownien.
De Griggiaansche logarithmen.
H. Weber, Encykl. d. element. Algebra u. Analysis. met 40 fig.
Wetenschappelijke bladen 1934 en 1939.
Symposia over: Optische analysemethoden. De theorie der sterke electrolyten I en II. Kringprocessen in de biochemie.
Het verband tussen chemische structuur en physiol. werking.
Structuur en eigenschappen van macromoleculaire stoffen.
Technologie der volledig synthetische kunststoffen.
Westenbrink, Physiologische Chemie.
E. Büchner, De leer der kolloïden.
Lijst van tabellen ten dienste van laboratoria.
C. Schouten, Kunstvezels. (Diligentia-reeks).
V. E. Yanley-Conrens, Plastics (Pelican-book).
J. Derksen, Materialen.
D. H. Cocart, Verbrandingsverschijnselen.
H. Kessler, Die Photographie (S.G.). Über phototech. Hilfsmittel im Negativ und Positivprozess.

De enige van een inzender afkomstige opgave of de eerste van een serie van eenzelfde inzender afkomstige opgaven is met een ster gemerkt.

Reflectanten kunnen daardoor volstaan met insluiting van eenmaal porto voor doorzending van brieven welke betrekking hebben op van eenzelfde inzender afkomstige opgaven.

Aangeboden betrekkingen

Zie de advertenties in no. 12.

Vooraanstaande middelgrote Plastic Fabriek vraagt een scheikundig ingenieur. Taak: Hoofd van de fabricage- en research-afdeling.

Vezelinstituut T.N.O. zoekt voor researchwerk bij zijn papier-technische afdeling een jong chemicus (Ir. of Drs.).

Op de biochemische afdeling van het Ant. van Leeuwenhoek-huis (Ned. Kankerinst.) kan direct een biochemicus (Dr. of Drs.) geplaatst worden.

Gevraagde betrekkingen

- 522: Scheikundig ingenieur, diploma 1927, met jarenlange industriële ervaring als kolloïdchemicus, bekend met analytische chemie en verfstoffen, goede talenkennis, zoekt verbetering van positie.
- 769: Scheikundig ingenieur, diploma Delft 1932, zoekt werk als adviseur. Genegen op elk terrein werkzaam te zijn.
- 821: Chem. Dra., hoofdvak organische chemie, bijvakken microbiologie en physiologische chemie, met ruim 3 jaar ervaring in literatuurstudie en research, goede talenkennis, beschikend over type- en stencilmachine, wonend in Amsterdam, zoekt thuiswerk, eventueel ook op ander gebied.

- 845: Scheikundig ingenieur, researchervaring water en bodemonderzoek, visserij-technologie, conservering e.d., met tropenervaring, zoekt werkzaamheden.
- 849: Dr. in de scheikunde, in het Zuiden van het land, wenst zijn vrije tijd (enige middagen en avonden en vacaties) productief te maken.
- 860: Chemisch doctorandus zou gaarne zijn vrije tijd productief maken, liefst in het Westen van het land.
- 867: Chemisch ingenieur, doctor in de technische wetenschap, 57 jaar, met veel binnen- en buitenlandse ervaring op verschillend gebied, zoekt functie.
- 870: Scheikundig ingenieur met jarenlange ervaring op levensmiddelengebied, meer speciaal oliën en vetten, ook werkzaam geweest op ander gebied, zoekt werkkring.
- 873: Chem. drs. met vele jaren ervaring in de vet-chemische industrie, zowel op chemisch, technisch als op commercieel terrein, zoekt een passende werkkring. Bij voorkeur voor het ontwikkelen van nieuwe projecten.
- 874: Scheikundig ingenieur, 50 jaar, diploma Delft 1929, met ervaring op verschillend gebied, zowel in bedrijf als laboratorium, zoekt werkkring, onverschillig waar.
- 875: Chem. Drs., organicus, 6 jaar werkzaam geweest bij het onderwijs, met ruim 5 jaar ervaring in literatuurstudie, met uitgebreide talenkennis, zoekt een hem passende werkkring, bij voorkeur in documentatie en literatuurrecherche.
- 876: Dr. Scheikunde, met veelzijdige twintigjarige ervaring, heeft nog een dag per week beschikbaar voor een adviserende functie.

Agenda van vergaderingen

- 31 Maart: Nijmeegse Chemische Kring (Nijmegen): Prof. Dr. F. E. C. Scheffer, Het verleden en het heden van de fasenleer. Zie Chem. Weekblad pg. 246.
- 1 April: Nederlands-Belgische Vereniging van Graanonderzoekers, (Utrecht). Zie het programma in Chem. Weekblad pg. 247.
- 2 en 3 April: Delftse Hogeschooldagen (Delft). Zie de mededeling in Chem. Weekblad pg. 247.
- 8 April: Utrechtse Chemische Kring (Utrecht): A. H. Ruys, Il est des parfums frais comme des chairs d'enfants... Zie Chem. Weekblad pg. 246.
- 13 April: Haagse Chemische Kring ('s-Gravenhage): Prof. Dr. E. Havinga, Photosynthese. Zie Chem. Weekblad pg. 246.
- 21 t/m 23 April: XVIe congres van de Organisatie van Natuur-philosophische en Technologische Faculteiten in Nederland. (Delft). Zie de aankondiging in Chem. Weekblad pg. 223—224.
- 23 April: Bond voor Materialenkennis (Utrecht). Bondsdag. Onderwerp Demping. Zie Chem. Weekblad pg. 223.
- 23, 24 en 25 April: 1e Beneluxcongres voor de geschiedenis der wetenschappen (Leiden en Haarlem). Zie Chem. Weekblad pg. 127.
- 23 t/m 28 April: Cursus op het gebied van de Chemische Techniek door Prof. Dr. E. L. Piret. Zie Chem. Weekblad pg. 223.

Agenda van later in 1954 vallende bijeenkomsten in Nederland.

- 7 Mei: Symposium over Verbranding (Velsen). Zie Chem. Weekblad pg. 111.
- 6—8 Mei: Conferentie over Oxidation Processes (Amsterdam). Zie Chem. Weekblad pg. 173.
- 20—21 Mei: Symposium over Electronenspectra van Moleculen (Leiden). Zie Chem. Weekblad pg. 186.
- 19 t/m 21 Juli: Zomervergadering van de Kon. Ned. Chem. Vereniging (Arnhem). Zie Chem. Weekblad pg. 222.
- 13—17 Sept.: Derde Internationale Voedingscongres (Amsterdam). Zie Chem. Weekblad pg. 90.
- 23—28 Sept.: Eerste Europese congres voor klinische chemie (Amsterdam). Zie Chem. Weekblad 1953, pg. 986.

Voor de agenda van belangrijke buitenlandse bijeenkomsten of bijeenkomsten met internationaal karakter zie pg. 190 t/m 192 en pg. 224.