

## CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE KONINKLIJKE NEDERLANDSE CHEMISCHE VERENIGING

## INHOUD

|                                                                                                    | Bladz. |                                                                                 | Bladz. |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|---------------------------------------------------------------------------------|--------|
| <b>Symposiumverslagen:</b>                                                                         | 769    | <b>Personalialia.</b>                                                           | 796    |
| Prof. Dr. W. van Tongeren, Algemene inleiding over polarografie.                                   |        | <b>Verenigingsnieuws.</b>                                                       | 796    |
| Dr. J. de Wael, Polarografie in de biochemie.                                                      |        | Mededelingen van het Secretariaat. — Examens voor Analyst. — Chemische Kringen. |        |
| Drs. F. Freese, Polarografie in de organische chemie.                                              |        | <b>Mededelingen van verwante verenigingen.</b>                                  | 798    |
| E. Barendrecht, Het ontstaan van een polarografisch analysevoorschrift voor een technisch product. |        | <b>Mededelingen van verschillende aard.</b>                                     | 798    |
| <b>Boekbesprekingen.</b>                                                                           | 791    | <b>Wij ontvingen.</b>                                                           | 799    |
| Ontvangen boeken.                                                                                  | 796    | <b>Vraag en Aanbod.</b>                                                         | 800    |
| Allerlei nieuws op chemisch en aanverwant gebied.                                                  | 796    | <b>Aangeboden betrekkingen</b>                                                  | 800    |
|                                                                                                    |        | <b>Gevraagde betrekkingen.</b>                                                  | 800    |
|                                                                                                    |        | <b>Agenda van vergaderingen.</b>                                                | 800    |

*Symposium over Polarografie*

georganiseerd door de Sectie voor Analytische en Microchemie  
op 23 Maart 1954 te Amsterdam

## Algemene inleiding over polarografie

door W van Tongeren.

545.33

Na een overzicht van het beginsel der polarografie en van de plaats dezer methode in de electrochemische analyse, volgt een bespreking der afzonderlijke factoren die van invloed zijn op de grootte van de diffusie-stroom. Tenslotte worden de in de polarografie gebruikelijke instrumenten behandeld.

*Inleiding.*

In 1920 werd de polarografie ontdekt door *Heyrovsky*; deze onderzoeker heeft tevens de ontwikkeling der methode in later jaren sterk bevorderd. Ook de naam polarografie is van de ontdekker afkomstig; meer *descriptief* spreekt men tegenwoordig wel van *voltammetrie*, doch deze naam wil er niet goed inkomen.

Bij de polarografische analyse bepaalt men de stroomsterkte ener electrolyse op micro-schaal, terwijl de tussen de klemmen van de cel aangelegde spanning groot genoeg is om de electrolyse voortgang te doen vinden. Het hiervoor nodige potentiaalverschil is karakteristiek voor het proces dat bij de reactie plaats heeft en de kennis ervan vervangt dus tot op zekere hoogte een kwalitatieve analyse.

De grootte van de stroomsterkte wordt bepaald door de concentratie van de stof die bij de reactie betrokken is; deze stroomsterkte is dan ook de sleutel

voor de kwantitatieve analyse. Bij de polarografie verkrijgt men derhalve steeds twee gegevens tegelijker-tijd; tezamen zijn deze in beginsel voldoende om een bij de electrochemische reactie betrokken bestanddeel kwalitatief en kwantitatief te determineren.

Uit het voorgaande blijkt al, dat de methode ogenblikkelijk resultaten geeft; het is niet nodig dat de onderzochte reactie volledig verloopt, zoals wèl het geval is bij de gewone electro-analyse en bij de coulometrie, die beiden op stoichiometrische betrekkingen berusten. Het is zelfs noodzakelijk dat de reactie nauwelijks op gang zal komen vóór het einde der meting; daardoor zou immers het te bepalen bestanddeel in hoeveelheid verminderen, waardoor een lagere stroomsterkte wordt gevonden dan de aanvankelijke, hetgeen een te lage uitkomst voor het gehalte tengevolge zou hebben. Een rekenvoorbeeld moge verduidelijken dat de zeer kleine waarde van de stroomsterkte, in de polarografie een nagenoeg verwaarloosbare invloed heeft op de concentratie van de stof.

Uitgaande van de volgende omstandigheden die representatief geacht kunnen worden voor een normale polarografische bepaling: een oplossing van ca. 0.001 molair, waarvan een volume van 10 ml gebruikt wordt en waardoor een electrolysestroom gaat van  $5 \mu\text{A}$ , komt men tot de volgende overslagsberekening:

De hoeveelheid electriciteit bedraagt  $5 \times 10^{-6}$  Coulomb per seconde, dat is per uur 3600 maal dit bedrag, gelijk aan 0.018 C, hetgeen dus — de Faraday ongeveer gelijkstellende aan 100 000 C — overeenkomt met een stofverbruik van ca.  $0.02 \times 10^{-5}$  gram-moleculen. Dit is ca. 2 % van de aanwezige hoeveelheid, groot  $0.01 \times 0.001 = 10^{-5}$  g/mol, indien bij de reactie één electron in het spel is en anders evenredig minder.

Een polarografische bepaling duurt nooit zo lang en de gemaakte fout is derhalve verwaarloosbaar klein t.o.v. de andere onzekerheden. Vaak heeft men ook meer van de oplossing beschikbaar.

Dit noodzakelijkerwijze in slechts zeer geringe mate verlopen van de onderzochte electrochemische reactie heeft deze methode gemeen met de potentiometrische titratie, de amperometrische titratie en de conductometrie. Vooral met de laatstgenoemde methode heeft de polarografie gemeen, dat er in feite minimaal weinig veranderen mag in de samenstelling van de oplossing. Bij de conductometrie wordt dit gewaarborgd door het gebruik van wisselstroom. Bij de polarografie is dat onmogelijk en daarom wordt hetzelfde doel op iets minder principiële wijze bereikt door de stroomsterkte laag te houden in vergelijking tot de aanwezige concentratie. De analyse kan daardoor zonder enig bezwaar een aantal keren herhaald worden met eenzelfde portie vloeistof en bovendien is het mogelijk na elkander een aantal verschillende bestanddelen te bepalen.

#### Beginsel van de polarografie.

Hierboven zagen we reeds dat het beginsel van de polarografie feitelijk bestaat in de principiële bereidheid tot het verlopen van een electrochemische reactie, en dat de mate waarin de reactie werkelijk verloopt van geen belang is, mits daardoor de te bepalen concentratie niet merkbaar vermindert. Het op gang komen der reactie is voldoende en men mag dan ogenblikkelijk de stroomsterkte bepalen die maatgevend is voor de gezochte concentratie.

Onder welke omstandigheden is nu het verband tussen aangelegd potentiaal-verschil en aard van de oplossing enerzijds, stroomsterkte en concentratie anderzijds, werkelijk ondubbelzinnig vastgelegd, met andere woorden: wat kunnen we concluderen uit de op te nemen stroom-spanning-curve? Om deze vraag te beantwoorden zullen we aan de hand van een principe-schema (fig. 1) eerst de polarografische opstelling bekijken.

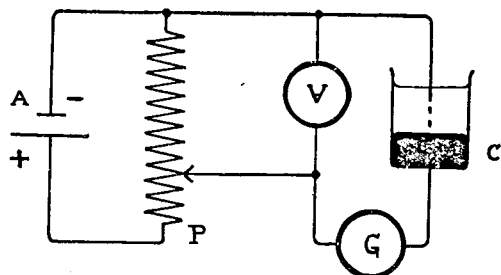


Fig. 1. Beginsel van de polarograaf.

Het electrolyse-vat C heeft als anode een voorraad kwik met een tamelijk groot oppervlak, of ook wel een calomel-electrode; de bedoeling hiervan is, dat polarisatie van deze elektrode achterwege blijft of ten minste geen noemenswaardige omvang bereikt. Zeer kenmerkend voor de opstelling is de druppelende kwik-electrode, welke oppervlak dus steeds ververscht wordt en waaraan de te onderzoeken reactie zich af kan spelen, zonder dat een eventuele stofafscheiding de kleine oppervlakte in enigszins belangrijke mate kan verontreinigen. Slechts zelden worden de rollen omgekeerd en wordt de druppel-electrode gebruikt als anode, en al vrijwel even ongebruikelijk is het, hiervoor een vast metaal te gebruiken in plaats van kwik.

De stroom van een accumulator doorloopt de potentiometer schakeling. Langs P treedt een spanningsval op. De van de potentiometer afgetakte spanning kan gemeten worden door de voltmeter V, maar meestal stelt men met behulp van een hier niet getekende serie-weerstand de stroomsterkte dóór, en dus ook de spanningsval óver P, in op een gewenste waarde en dan berekent men de klemspanning over C uit de plaats van de stroomafnemer op de uniform veronderstelde potentiometer. Dit is toelaatbaar omdat bovendien de weerstand van de zijtak verhoudingsgewijs zo groot is, dat de stroom in dit deel van de opstelling geen merkbare invloed heeft op de hoofdketen. De electrolyse-stroom leest men af op de galvanometer G.

Bij substitutie van een vaste weerstand voor het electrolysevat verkrijgt men als stroomspanning-curve een rechte lijn, voorstellende de wet van Ohm:

$$I = \frac{1}{R} \cdot E \quad \dots \quad (1)$$

Bij de polarografische analyse daarentegen, heeft de stroom-spanning-lijn een geheel ander verloop, nl. in eerste benadering volgens fig. 2. De klemspanning van de electrolysecel is als volgt samengesteld:

$$E = E_A + IR - E_K \quad \dots \quad (2)$$

Zij bestaat dus uit de anodische en kathodische polarisatiespanningen, benevens de spanningsval  $IR$ , wegens Ohm'se weerstand van de vloeistof.

De anodische polarisatie-spanning  $E_A$  is vrijwel gelijk aan nul, wegens de zeer geringe stroomdichtheid aan deze elektrode. Ten aanzien van het product  $IR$  werd reeds opgemerkt dat de stroom een kleine waarde heeft en dat de weerstand relatief hoog is t.o.v. de weerstand van de potentiometer. Deze weerstand wordt echter wel zo laag mogelijk gemaakt, om het product  $IR$  klein te houden. Om dit te bereiken voegt men een zogenaamde geleidings(vermogen)-electrolyt aan de cel toe. Deze moet voldoen aan de eis dat de hoogste aan de cel toe te passen spanningen nog geen ontleding ervan teweeg brengen. Verkrijgt men zodoende een weerstand van bijv. 2000  $\Omega$ , dan blijft de spanningsval bij  $5 \mu\text{A}$  beperkt tot 0.01 V, hetgeen meestal verwaarloosbaar is. De aan de cel gelegde spanning wordt derhalve voornamelijk teruggevonden als het bedrag  $-E_K$ , of met andere woorden: de kathodische polarisatiespanning is bij benadering gelijk aan de klemspanning van het polarografievatje.

Hetgeen we waarnemen wordt dus bijna uitsluitend bepaald door het gebeuren aan de elektrode met het kleine oppervlak, dat is dus meestal de kathode.

Indien de aangelegde spanning groot genoeg is, beoordeeld naar de formule van *Nernst*, treedt aan de kathode reductie op van in de oplossing aanwezige reduceerbare stof. Zijn er verschillende reduceerbare bestanddelen aanwezig, dan worden die achtereenvolgens in het gebeuren betrokken, naar gelang hunne respectieve reductie-spanningen bereikt worden. De afscheidings-polarisatie, de spanningssprong aan de voornaamste electrode, i.c. de kathode, wordt dus beheerst door de toefmule van *Nernst* en door de normaalpotentialen voor de desbetreffende reacties. Daarmede is reeds in zekere mate de mogelijkheid van kwalitatieve analyse gegeven. Een nadere beschouwing van de potentiaalsprong aan de kathode doet ons deze verhouding nog beter inzien, bijv. in het geval van een *metaal* dat afgescheiden wordt aan de kathode; voor andere reducties geldt een overeenkomstige afleiding.

De potentiaalsprong volgt uit de formule van *Nernst* en wordt dus bij 18° C voorgesteld door

$$E_K = E_0 + \frac{0.0577}{n} \log \frac{c_{Me^{n+}}}{c_{Me}} \quad (3)$$

De concentraties zijn respectievelijk die der metaal-ionen in de electrolyt aan het grensvlak met de kathode en van het metaal in het amalgaam, eveneens aan het grensvlak, maar nu aan de binnenzijde daarvan.

Indien de stroomsterkte nog nul is heeft men  $c_{Me^{n+}} = C$  en  $c_{Me} = 0$ , waarin  $C$  de analytische concentratie in de gehele oplossing voorstelt. Bij een voldoende hoge klemspanning begint er stroom te lopen en er worden ionen ontladen, zodat de concentratie  $c_{Me^{n+}}$  afneemt;  $c_{Me}$  daarentegen neemt toe. Beide concentratie-veranderingen worden evenwel tegengewerkt door diffusie: 1) van metaal-ionen uit de hoofdmassa van de oplossing naar het oppervlak van de electrode en 2) van metaal-atomen naar dieper gelegen delen van de kathode. De ionen kunnen bovendien door elektrische krachten versneld worden, uiteraard evenzeer kathode-waarts, maar bij een zwak elektrisch veld in de vloeistof verzinkt deze migratie in het niet vergeleken bij de diffusie, en dit is een tweede nuttige invloed van de indifferente geleidings-electrolyt.

Het ionen-transport wordt dan slechts beheerst door de diffusie en deze is weer evenredig met het concentratie-verschil,  $C - c_{Me^{n+}}$ . Het ionen-transport wordt bepaald door de deficiëntie aan het kathode-oppervlak, maar het geeft bovendien de stroomsterkte weer. In formule voorgesteld:

$$I = k(C - c_{Me^{n+}}) \quad (4)$$

Iets dergelijks geldt voor de diffusie in de electrode; in het inwendige is de metaal-concentratie gelijk nul en het concentratie-verval is dus  $c_{Me} - 0 = c_{Me}$  en dit is bij de evenwichtstoestand niet alleen bepalend voor de diffusiesnelheid maar eveneens voor de stroomsterkte die deze atomen in hun „ionisch verleden” overbrachten en men heeft dus bovendien:

$$I = Kc_{Me} \quad (4a)$$

Omwerking en substitutie in (3) levert nu

$$E_K = E_0 + \frac{0.0577}{n} \log \frac{C - \frac{I}{K}}{\frac{I}{K}} \quad (5)$$

Uit vergelijking (4) volgt een maximale waarde voor de stroomsterkte onder gegeven omstandigheden

van de electrolyse, nl. wanneer  $C_{Me^{n+}}$  door ontlading der ionen bij benadering gelijk nul wordt, waarvoor geldt:

$$I_g = kC \quad (4b)$$

Deze maximale stroomsterkte noemt men de *grensstroom*  $I_g$ . Deze wordt geheel bepaald door de concentratie  $C$  en de met de diffusieconstante evenredige waarde  $k$ . Normaal wordt de grensstroom beperkt door de snelheid van diffusie der te reduceren stof. Bij organische stoffen kan ook de reductie zelf of een andere reactie, welke langzaam verloopt, de beperkende factor zijn. Een verdere verhoging van de celspanning, dus van  $E_K$ , kan  $I_g$  niet meer beïnvloeden: de beperkende factor is immers de diffusie. Dit wordt in fig. 2 tot uitdrukking gebracht door de constante waarde (het „plateau”) van  $I_g$ .

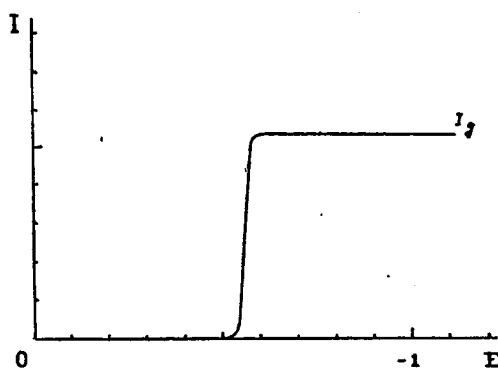


Fig. 2. Schema van een stroom-spanning-curve.

Door verdere omvorming van (5) komt men tot de formule:

$$E_K = E_0 + \frac{0.0577}{n} \log \frac{kC - I}{I} \cdot \frac{K}{k} \quad (5a)$$

en door substitutie van (4b) tot

$$E_K = E_0 + \frac{0.0577}{n} \log \frac{I_g - I}{I} \cdot \frac{K}{k} \quad (5b)$$

$k$  en  $K$  zijn, zoals reeds aangeduid werd, te herleiden tot de diffusie-constanten, respectievelijk van de ionen in de oplossing en van de atomen in het verdunde amalgaam. Hun verhouding is een constante en deze factor kan met de constante  $E_0$  gecombineerd worden tot een nieuwe constante  $E_0'$ . Dit geeft ons tenslotte:

$$E_K = E_0' + \frac{0.0577}{n} \log \frac{I_g - I}{I} \quad (6)$$

waarin  $E_0' = E_0 + 0.0577/n \log K/k$ .

Dit is derhalve de vergelijking, die de in fig. 2 zeer schematisch aangeduide curve voorstelt. We vragen nu eerst naar de fysische betekenis van  $E_0'$ . Voor een bepaald geval geeft  $E_0'$  de kathodische potentiaal-sprong geheel zelfstandig weer, indien namelijk de laatste vorm in (6) gelijk wordt aan nul, dat is, indien  $I$  de halve waarde van de grensstroom heeft, reden waarom  $E_0'$  gewoonlijk de halveringspotentiaal wordt genoemd, voorgesteld door  $E_{1/2}$ .

$$E_K = E_{1/2} + \frac{0.0577}{n} \log \frac{I_g - I}{I} \quad (6a)$$

$E_0'$  was echter een constante omdat ook  $E_0$  het is, evenzo is dit dus het geval met de daarmede identieke halveringspotentiaal  $E_{1/2}$ . Ongeacht de concentratie, zal men dus voor een bepaalde reductie steeds dezelfde

halveringspotentiaal vinden en deze is dan ook het werkelijke criterium voor de kwalitatieve analyse. Ten overvloede kan opgemerkt worden dat, bijv. bij complexvorming,  $E_{\frac{1}{2}}$  nog wél door het milieu beïnvloed wordt.

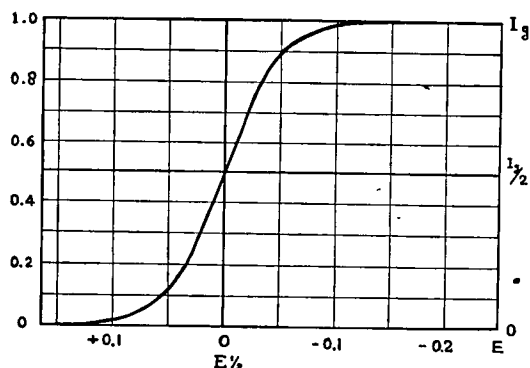


Fig. 3.  $I$  als functie van  $I_g$  in afhankelijkheid van  $E_x = E_{\frac{1}{2}} + E$  (in Volts).

Nauwkeuriger dan in fig. 2 kan men in fig. 3 aflezen de waarde die  $I$  bereikt, voorgesteld als fractie van  $I_g$ , in afhankelijkheid van  $E_x$ ; in de nabijheid ter weerszijden van  $E_{\frac{1}{2}}$ . Vrijwel het gehele verloop speelt zich af in een bereik van 0.2 V voor reducties waarbij 1 electron betrokken is. In evenredigheid tot het aantal electronen  $n$  wordt de helling van de curve steiler. Buiten dit gebied is de stroomsterkte in beginsel onveranderlijk.

Men kan ook verschillende bestanddelen achtereenvolgens bepalen, maar dan is het wel noodzakelijk dat het „plateau” van de grensstroom van het eerst afgescheiden bestanddeel gelegenheid heeft zich duidelijk af te tekenen. In het algemeen moeten daarvoor de halveringspotentialen meer dan 0.3 V uiteen liggen. Zoals we zullen zien is dit slechts één der voorwaarden voor de mogelijkheid ener bepaling van verschillende bestanddelen.

De belangrijkste punten van het tot nu toe besprokene resumerende, krijgen we dat 1) de halveringspotentiaal, i.e. de kathodische potentiaal overeenkomend met de halve waarde van de grensstroom, kenmerkend is voor de aard van het onderzochte bestanddeel, 2) dat de grensstroom onder bepaalde omstandigheden evenredig is aan de analytische concentratie in de oplossing, 3) dat de toeneming van de stroomsterkte tot de grenswaarde zich afspeelt in een gebied ter breedte van  $\sim 0.2/n$  V en 4) dat voor het na elkander bepalen van verschillende bestanddelen de halfwaardepotentialen dienovereenkomstig ver genoeg uiteen dienen te liggen.

#### Grootte van de diffusiestroom.

We zagen, dat door de reactie aan de electrode de concentratie vermindert van de stof in de oorspronkelijke, geoxydeerde vorm. Het is duidelijk dat de reductie slechts voortgang kan hebben indien en naarmate de concentratie nabij de kathode op peil kan worden gehouden. Voor deze toevoer van stof bestaan verschillende mogelijkheden; met enkele daarvan hebben we reeds oppervlakkig kennis gemaakt, nl. met I) de diffusie onder invloed van het concentratieverval nabij de electrode, II) de migratie der ionen in het elektrische veld tussen de electrodes, welk motief dus slechts geldt voor *electrolyten* die gereduceerd worden. Tenslotte heeft men de mogelijk-

heid van III) stroming in de vloeistof. We zullen deze nu achtereenvolgens bespreken.

I.- Het eerstgenoemde effect is het gewenste. Ongeacht of men met een electrolyt dan wel met een niet-electrolyt van doen heeft, treedt er diffusie op onder invloed van het door de reductie onderhouden concentratie-verval. Die diffusie wordt beheerst door de wet van *Fick*:

$$dN = DA \frac{\partial c}{\partial x} dt \quad \dots \quad (7)$$

$dN$  is daarbij de hoeveelheid stof die door een oppervlak van  $A$  cm<sup>2</sup> (loodrecht op het verval) diffundeert in het tijd-element  $dt$ , onder invloed van de concentratie-gradiënt  $\partial c/\partial x$ . Tenslotte stelt  $D$  voor, de diffusie-constante van het desbetreffende bestanddeel, een stof-constante derhalve, zij het ook dat deze slechts geldig is voor bepaalde omstandigheden.

Deze wet van *Fick* kan men, weliswaar met steeds groter wordende wiskundige complicaties, achtereenvolgens toepassen op:

- 1) lineaire diffusie
- 2) radiale (centrisch gerichte) diffusie naar een *vast* boloppervlak
- 3) radiale (concentrische) diffusie naar een *groeïend* boloppervlak

Het laatste geval is toepasselijk op de normale uitvoering van de polarografie, met kwikdruppels groeiende aan het einde van een capillair, totdat de druppel te zwaar wordt en afvalt, waarna de volgende druppel begint te groeien.

Men verkrijgt zodoende de formule van *Ilkovič* voor de stroomsterkte, in afhankelijkheid van de verschillende factoren die daarop van invloed zijn, te weten:

$$i_t = 0.732 n F D^{1/2} C m^{2/3} t^{1/6} \quad \dots \quad (8a)$$

voor de stroomsterkte van moment tot moment tijdens de groei van de druppel. Dit is de stroomsterkte  $i_t$  in Ampères voor een reductie waarbij per ion of molecule  $n$  electronen zijn betrokken.  $F$  wordt uitgedrukt in Coulombs,  $D$  in cm<sup>2</sup>/sec, de concentratie  $C$  in molen per ml;  $m$  is de hoeveelheid kwik in g waarmede de druppel per seconde aangroeit en  $t$  is de tijd in seconden gerekend van het begin van de groei van de druppel.

Door omwerking komt men tot de overeenkomstige formule:

$$i_t = 706 n D^{1/2} C m^{2/3} t^{1/6} \quad \dots \quad (8b)$$

$$\begin{array}{ll} i_t \text{ in } \mu\text{A} & C \text{ in millimol/liter} \\ D \text{ in cm}^2/\text{sec} & m \text{ in mg/seconde} \end{array}$$

De maximale stroomsterkte vindt men eenvoudig door substitutie van de levensduur der druppels:

$$i_{\max} = 706 n D^{1/2} C m^{2/3} t_{\max}^{1/6} \mu\text{A} \quad \dots \quad (8c)$$

Tenslotte komt men door integratie tot de waarde van de gemiddelde stroomsterkte

$$\bar{i} = \frac{6}{7} i_{\max}$$

$$\bar{i} = 605 n D^{1/2} C m^{2/3} t_{\max}^{1/6} \mu\text{A} \quad (8d)$$

Op de getallenfactor dezer vergelijkingen valt nog wel het een en ander af te dingen.

Zie ook de discussie-opmerking van de heer *Freese*.

Het voornaamste resultaat van de berekening is wel, dat voorzover de stofaanvulling naar het electrode-opervlak wordt beheerst door de diffusie, de stroomsterkte evenredig is aan de concentratie, c.q. aan het verschil in concentratie tussen de hoofdmassa van de vloeistof en de concentratie direct aan de oppervlakte van de electrode in de oplossing.

Men kan zich afvragen, hoe dit concentratie-verval zich instelt bij toenemende klemspanning aan het polarografie-vat. De begintoestand is er een van uniforme concentratie. Door de reductie wordt de concentratie van de stof in de oorspronkelijke vorm,  $C = [Ox]$ , steeds kleiner en nadert tot nul. Verdere verhoging van de spanning heeft dan niet meer een verdere toeneming van de stroomsterkte tengevolge: de grenswaarde van de diffusiestroom, de grensstroom, is bereikt. Deze grenswaarde wordt dus bepaald door het bedrag  $c_{opl.} - c_{electr.} = c_{opl.} - 0 = C$ . Met andere woorden: De grensstroom, voor zover deze bepaald wordt door rustige diffusie is evenredig met de concentratie. Indien men migratie en stroming weet uit te schakelen, geeft de gemiddelde stroomsterkte ons dus de concentratie van de stof die gereduceerd wordt.

Deze concentratie wordt echter zelden of nooit uit de vergelijking van *Ilkovič* berekend; door vergelijkende bepalingen met oplossingen van bekende concentratie, onder dezelfde omstandigheden, bereikt men hetzelfde doel eenvoudiger en onder uitschakeling van de invloed van factoren die wellicht niet geheel en al in de formule van *Ilkovič* tot hun recht zouden zijn gekomen.

De gereduceerde stof verdeelt zich over de gehele massa der oplossing en verdwijnt dus in hoofdzaak, ook weer door diffusie, uit de nabijheid van de electrode. Indien evenwel metaal afgescheiden en amalgam gevormd wordt, treedt in plaats van diffusie naar buiten in de oplossing de diffusie van het afgescheiden metaal naar het inwendige van de kathode.

II. Het tweede mechanisme voor de aanvulling van het stoftekort nabij de electrode, nl. de migratie der ionen in het veld tussen de electrodes is altijd ongewenst, omdat de maximale stroomsterkte daardoor mede afhankelijk zou worden van de aangelegde spanning. Een toeneming *boven* de waarde van de grensstroom ware dan ook mogelijk. Het elektrische veld moet dus zo zwak mogelijk blijven. We zagen reeds, dat dit bereikt wordt door toevoeging van de geleidings-electrolyt. Meestal gebruikt men daarvan een zeer grote overmaat, bijv. door de oplossing 0.1 N te maken aan KCl. Voor de in de polarografie gebruikelijke concentraties der te bepalen stof is dan de overmaat zeker 10-voudig en meestal nog veel groter; dit maakt de migratie verwaarloosbaar bij de andere toevormogelijkheden van, stof in de richting van de kathode. In de plaats van kaliumchloride wordt ook wel lithiumchloride genomen als geleidingselectrolyt. Men kan daarmee hogere negatieve kathode-potentiaal bereiken. Hetzelfde geldt in nog iets sterkere mate voor quaternaire alkylammonium-zouten.

III. Als laatste, eveneens ongewenste, beweegkracht voor stoftoevoer heeft men stroming in de vloeistof. Stroming heeft een slecht berekenbare en meestal ook een belangrijke verhoging van de stroomsterkte tengevolge. De vloeistof en de gehele opstelling moet dus in rust worden gehouden. Ook dan wordt soms nog wel stroming geconstateerd aan het

oppervlak van de kwikdruppel, zelfs indien deze langzaam en regelmatig aangroeit. Deze stroming wordt door *Antweiler* toegeschreven aan geometrisch verklaarbare onregelmatigheden in het elektrische veld om de druppel, die ten dele „afgeschermd" wordt door de capillair. Dit veroorzaakt een onregelmatige polarisatie van het kwik-opervlak, in het bijzonder in de ruimte nabij het aanhechtingspunt aan de capillair met als gevolg tangentiële verplaatsingen. *Heyrovsky*, daarentegen, schrijft het ontstaan der stroming toe aan adsorptie-kwesties. Dit probleem is nog niet ondubbelzinnig opgelost. Dat maxima gepaard gaan met stroming in de nabijheid van de kwikdruppel, staat echter vast en het is duidelijk dat dit de diffusie-laag verstoort. Er kan dus meer reduceerbare stof aan de kathode-opervlakte komen dan zonder stroming het geval is. De gemeten stroomsterkte is dus eveneens te hoog. Merkwaardig is wel, dat bij een hogere spanning het polarogram meestal vrij plotseling normaal wordt met een terugval van het polarografische maximum tot de waarde van de grensstroom  $I_g$  (fig. 4). Het maximum kan meestal

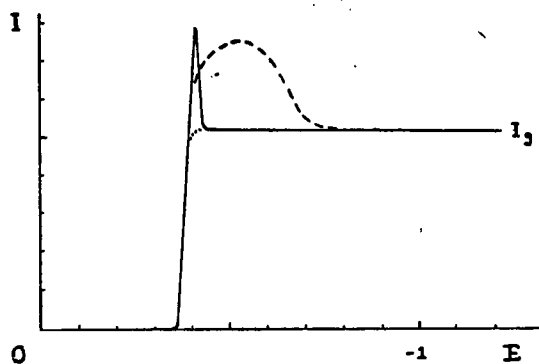


Fig. 4. Maxima in stroom-spanning-curves; gestippeld: onderdrukt maximum. De piek is ook wel veel vlakker: ———

ook weggewerkt worden door toevoeging van capillair-actieve stoffen, o.a. gelatine, in zeer geringe concentraties; soms blijft er dan weliswaar nog een steile piek over, die echter bij iets hogere spanning wegvalt.

#### Andere bijdragen tot de stroomsterkte.

Behalve de diffusiestroom van het gezochte bestanddeel dragen nog andere componenten bij tot de totale gemeten stroomsterkte:

1) De diffusiestroom van niet-essentiële bestanddelen der oplossing, o.a. van zuurstof, opgelost in de vloeistof en van kwik, dat door zuurstofhoudende vloeistoffen in oplossing gebracht wordt uit de anode, of van koper afkomstig uit het gedestilleerde water, e.d.m.

De zuurstof veroorzaakt meestal de belangrijkste storing qua grootte. Door uitspoelen van vloeistof en bovenstaande lucht met stikstof of waterstof is de zuurstof gemakkelijk te verwijderen eer men met de polarografische meting begint. De storing door kwik is te voorkomen door toepassing van een uitwendige tweede electrode, welke door middel van een zoutbrug in geleidend contact gebracht wordt met het polarografische vat.

2) De condensatorstroom, dat is de laadstroom vereist voor het opbouwen van de dubbellaag om de kwikdruppels met de daarvoor gebruikte lading. Deze

condensatorstroom neemt evenredig toe met de aangelegde E.M.K. en is daaraan ook gemakkelijk te herkennen. Het in fig. 2 en fig. 4 getekende verloop van de curve is dus geïdealiseerd en in werkelijkheid helt de stroomspanning-curve ook op de plateau's enigszins (fig. 5). Een correctie hiervoor is op eenvoudige wijze aan te brengen, hetzij door meting van

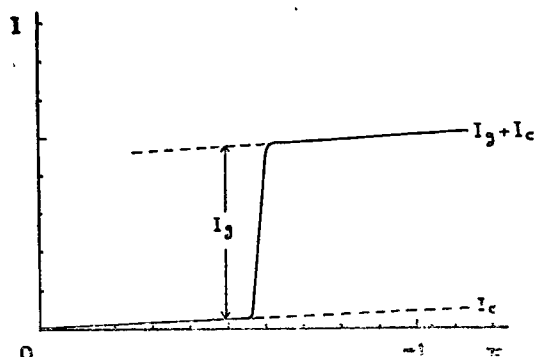


Fig. 5. Invloed van de condensatorstroom. Strikt genomen gaat deze door 0 bij een spanning van  $-0.56$  V, het electrocapillaire nulpunt van kwik.

de condensator-stroom in een oplossing die alleen de geleidings-electrolyt bevat, dan wel door extrapolatie uit de helling van het eerste deel der curve onder de grensstroom, of van de grensstroom boven het aanloopstuk (fig. 5).

Tezamen vormen deze beide de *reststroom*, vooral belangrijk in meer verdunde oplossingen.

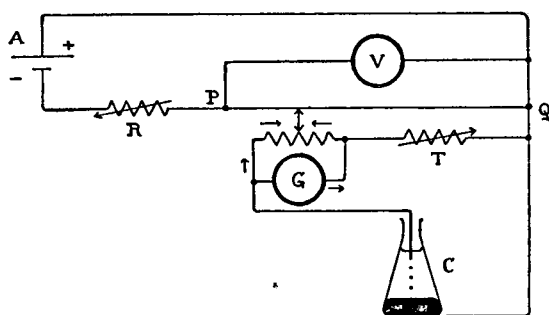


Fig. 6. Compensatie van de condensator-stroom.

De condensatorstroom is te compenseren door middel van een kunstgreep in de schakeling (fig. 6). De potentiometer PQ wordt over een voorschakelweerstand R gevoed uit de accumulator A. De galvanometer G is, ter regeling van de gevoeligheid, voorzien van een Ayrton-shunt S van zodanige grootte, dat deze tevens de vereiste demping van de galvanometer teweeg brengt. De pijltjes geven de richting van de polarografische stroom aan. Door de regelbare grote weerstand T op de voorgestelde wijze aan te brengen, zendt men door G een tegengesteld gerichte stroom, welks grootte evenredig is met de van PQ afgetakte spanning, terwijl de sterkte ervan geregeld kan worden met T. Het is duidelijk dat het door G gaande gedeelte van de compensatiestroom afhankelijk is van de stand van de Ayrton-shunt. Men stelt dus allereerst de gewenste gevoeligheid in met S, waarna men de condensatorstroom met behulp van T kan compenseren, hetgeen opnieuw dient te geschieden na elke verandering van S. Het toenemen van de condensatorstroom bij groeiende electrolyse-spanning wordt evenwel *automatisch* gecompenseerd.

Ook het andere deel van de reststroom kan gecompenseerd worden en wel door de klemmen van G via een tweede grote weerstand aan te sluiten op een onafhankelijke spanningsbron, die eveneens een stroom door G zendt, maar in tegengestelde richting van de polarograafstroom. Deze compensatie moet echter na het passeren van de reductie-potentiaal van elke aanwezige verontreiniging opnieuw ingesteld worden.

*Discussie over de vergelijking van Ilkovič.*

Uit een noodzakelijkerwijze beknopte bespreking der vergelijking van Ilkovič blijkt welke voorzorgen men bij polarografisch werk in acht moet nemen met betrekking tot de in deze vergelijking voorkomende grootheden en welke bijzonderheden men daarbij kan opmerken.

*Discussie over de vergelijking van Ilkovič.*

Uit een noodzakelijkerwijze beknopte bespreking der vergelijking van Ilkovič blijkt welke voorzorgen men bij polarografisch werk in acht moet nemen met betrekking tot de in deze vergelijking voorkomende grootheden en welke bijzonderheden men daarbij kan opmerken.

De vergelijking luidt als volgt:

$$i_t = 706 n D^{2/3} C m^{2/3} t^{1/6} \dots (8b)$$

$$\bar{i} = 605 n D^{2/3} C m^{2/3} t_{max} \dots (8d)$$

De invloed van  $n$ , het aantal electronen dat bij de reductie is betrokken blijkt zowel uit de spronghoogte van de diffusiestroom als uit de breedte van het potentiaalgebied nodig om van het ene plateau naar het volgende te komen. Onder vergelijkbare omstandigheden is de spronghoogte evenredig met  $n$  en de breedte van het gebied waarin dit zich afspeelt is omgekeerd evenredig met  $n$ , zodat de klimmende tak van de curve met toenemende  $n$  steeds steiler verloopt.

De invloed van de diffusieconstante treedt vooral naar voren omdat deze zelf afhankelijk is van de temperatuur en uiteraard van eventuele toevoegingen aan de oplossing. De diffusieconstante verloopt ongeveer 2.5 à 3 % per graad; omdat deze onder een tweedemachts wortel voorkomt is het derhalve noodzakelijk de temperatuur op iets beter dan 1° constant te houden, wil men een nauwkeurigheid van 1 % bereiken. Ook op andere factoren is de temperatuur natuurlijk nog van invloed, bijv. op de concentratie van de oplossing, op de dichtheid van het kwikzilver en op andere grootheden die  $m$  en  $t$  mede bepalen. De invloed via de diffusieconstante, 1.3 à 1.6 % per graad, overtreft echter verre de gezamenlijke invloed via andere factoren die minder dan 0.4 % per graad beloopt.

De hoeveelheid kwik,  $m$ , die per seconde uitstroomt is vooral afhankelijk van de hoogte van het kwikreservoir en van de lengte en diameter van de canillair, alsmede van de grensvlakspanning tussen vloeistof en kwikzilver. Aan gezien deze laatste mede beïnvloed wordt door de elektrische spanningsval, in de dubbellaaq, varieert  $m$  met de aangelegde spanning. Nog belangrijker is evenwel de invloed van de grensvlakspanning op de *druppelgrootte*. Bij het electrocapillaire nulpunt ( $-0.56$  V) in vloeistoffen die vrij zijn van capillair-actieve stoffen is de grensvlakspanning en dus ook de druppelgrootte maximaal. Bij andere spanningen is deze lager, dus ook de druppeltijd kleiner, zodat de druppels *relatief* langer in een juveniel stadium verkeren, waardoor de gemiddelde stroomsterkte afneemt. Een en ander volgt uit de vergelijking die men voor de waarde van  $t$  kan afleiden:

$$t = \frac{2 \pi r c \epsilon}{g} \dots (9)$$

$r_c$  = straal van de capillaire opening,  $\sigma$  is de oppervlaktespanning. De druppeltijd is in tal van opzichten een belangrijke factor. Bij een te kleine druppeltijd treedt een nogal woeste groei op, waardoor meestal vloeistofstromingen in de nabijheid van de druppel ontstaan met als gevolg een te hoge stroomsterkte. Bij een grote druppeltijd worden de oscillaties van de stroomsterkte hinderlijk, c.q. minder gemakkelijk te onderdrukken. Druppeltijden van meer dan 6 seconden en eveneens die van minder dan 1.5 à 2 seconden zijn daarom onbruikbaar. In dit verband moet ook opgemerkt worden dat de gemiddelde stroomsterkte volgens (8d) niet halverwege de maxima en de minima ligt, maar op 6/7 van het verschil. Dit onderscheid mag men eigenlijk alleen bij zeer geringe (sterk afgevlakte) oscillaties veronachtzamen.

De merkwaardige exponenten van  $m$  en  $t$  in de vergelijking van *Ilkovič* worden bij de afleiding teweeggebracht, nl. door de herleiding van bol-inhoud (bepaald door  $m$ ) op het bol-oppervlak (bepalend voor  $i_t$ ).

#### *Instrumenten voor de polarografie.*

Aanvankelijk werd de polarografie polarometrisch uitgevoerd, d.w.z. de aan te leggen spanning werd met de hand ingesteld, waarna de bijbehorende stroomsterkte wordt genoteerd. In 1925 beschreven *Heyrovsky* en *Shikata* een automatisch werkend apparaat dat door de instrumentmaker *Petak* construeerd was. De potentiometer-draad was daarbij schroefdraadvormig op een cylinder gewikkeld. De cylinder wordt om zijn as gedraaid door een gramofonmotor welke tevens een registreertrommel aandrijft, die bijna een omwenteling maakt voor het gehele bereik van de potentiometerwals. Een spiegelgalvanometer tekent met een lichtstraal de stroomsterkte aan op het fotografische papier, dat om de registreertrommel geslagen is.

De verdere ontwikkeling der polarografie is voornamelijk in twee richtingen gegaan, te weten:

- a) verdere verfraaiing en automatisering
- b) de handpolarografie (polarometrie).

De vervolmakingen van de eerste richting liggen ten dele voor de hand omdat ze het gemak dienen, bijv. automatische afschakeling aan het einde van de analyse, maar anderzijds zijn er die de gebruiksmogelijkheden vergroten en deze categorie zullen we nog enige aandacht moeten schenken. Overigens is het goed, te bedenken dat men zowel bij het onderwijs als voor routine-analyses vaak met voordeel van betrekkelijk eenvoudige opstellingen in de trant van fig. 1 en fig. 6 gebruik kan maken, in beide gevallen wegens de overzichtelijkheid, terwijl het voor tal van routine-werkzaamheden niet noodzakelijk, en soms zelfs lastig is, indien de opstelling al te veel complicaties heeft.

Het na elkander bepalen van verschillende bestanddelen is een desideratum dat aanleiding heeft gegeven tot het aanbrengen van verschillende wijzigingen in de oorspronkelijke opstelling.

Bij de compensatie van een der componenten van de reststroom, nl. die welke teweeggebracht wordt door onwillekeurige verontreinigingen, kwam ter sprake dat men dit kan bewerkstelligen met een hulpstroom in tegengestelde richting door de galvanometer te zenden. Uiteraard is het ook mogelijk, dit te doen om voorgaande trappen te compenseren,

zodat men bij volgende weer met een schone lei zou kunnen beginnen. Dit is vooral belangrijk indien een stof die in kleine concentratie aanwezig is, pas wordt gereduceerd na een bestanddeel dat in grote hoeveelheid voorkomt; zonder compensatie bepaalt dan het hoofdbestanddeel de toepasbare galvanometer-gevoeligheid, welke wel eens te laag kan zijn voor de stof die in sporen aanwezig is. Tot op zekere hoogte is dit met de hierboven genoemde compensatiestroom in tegengestelde richting te bereiken; men dient echter te bedenken dat de diffusiestroom *oscilleert*, terwijl de compensatiestroom *continu* vloeit. Derhalve bepaalt de diffusiestroom van voorgaande trappen *door zijn oscillaties* nog altijd de bruikbare galvanometer-gevoeligheid en in de practijk wordt daardoor de bepaling van een stof *na* een eerdere trap met de ongeveer tienvoudige concentratie betrekkelijk onzeker.

Er zijn twee hulpmiddelen die de meest afdoende oplossing van het probleem kunnen geven:

- 1) complexe binding van het storende bestanddeel, indien dit daardoor een meer negatieve halveringspotentiaal krijgt dan het gezochte bestanddeel.
- 2) electrolytische verwijdering van het gemakkelijker reduceerbare bestanddeel.

Het is duidelijk dat beide hulpmiddelen nog bij lange na niet universeel zijn. Indien men tot electrolytische afscheiding overgaat, dan is het zaak dit te doen met een apparatuur voor electrolyse bij constante kathodopotentiaal, omdat men anders gevaar kan lopen het kind met het badwater weg te gooien. Dit hulpmiddel is in het bijzonder in verband met de polarografie tot volledige ontwikkeling gekomen. Polarografie en electrolyse hebben elkaar wederzijds beïnvloed en ze vullen elkaar aan.

#### *Enkele nieuwere hulpmiddelen en methodes.*

In het bovenstaande is gebleken dat het oscillerende karakter van de stroom naar de druppelende electrode een van de grootste bezwaren vormt voor de nauwkeurige uitvoering van de polarografie. De meest radicale oplossingen daarvan bestaan in het werken met vaste micro-electrodes, waarbij de verontreiniging van de oppervlakte nogal een rol gaat spelen of in het toepassen van een strömende kwikelectrode die dan uit een „straalpijp” schuin opwaarts gericht wordt en waarvan de kwikstraal *buiten de vloeistof* in druppels uiteenvalt, waardoor een nagenoeg constant werkzaam oppervlak verkregen wordt, echter ten koste van een zeer veel groter kwikverbruik.

Vermeld werd al, dat de galvanometer door de Ayrton-shunt meestal ook electricch gedempt wordt, hetgeen met de mechanische traagheid van het aanwijssysteem een reeds sterke afvlakking van de oscillaties veroorzaakt.

De oscillerende gelijkstroom kan men natuurlijk ook met electriche hulpmiddelen afvlakken. Van voor de hand liggende middelen heeft men speciaal met condensatoren van zeer grote capaciteit gewerkt. Deze capaciteiten van enige duizenden microfarads zijn alleen in het zgn. electrolytische type in bruikbare afmetingen en tegen betaalbare prijzen verkrijgbaar. Ze moeten van tijd tot tijd met een gepaste gelijkspanning geformeerd worden om in goede conditie te blijven en een deel van de onregelmatigheden, die bij hun toepassing wel eens opgemerkt worden, is zeker

te herleiden tot het achterwege laten van deze onderhoudsmaatregel. De condensator wordt eenvoudig met de goede polariteit aangesloten over de klemmen van de galvanometer. De werking ervan wordt ondersteund, door de mechanische traagheid en de elektrische demping van de galvanometer groot genoeg te kiezen. Men dient er alleen voor de waken dat de traagheid van het systeem niet te groot wordt, in vergelijking tot de snelheid van de analyse, speciaal het opvoeren van de electrolyse-spanning. Zo niet, dan blijft de stroom achter bij de spanning en men vindt te hoge halveringspotentialen.

#### Verschil-polarografie.

Een meer perfecte compensatie van voorafgaande trappen wordt verkregen bij de methode van *Semerano* en *Riccoboni*, die gebruik maakt van de dubbele opstelling voor wat betreft de polarografische electrolysevatjes, en die dus ook werkt met een dubbele druppel-electrode. De kunst is dan, deze beide electrodes netjes „in de pas” te laten lopen. Het ene vat is gevuld met de te onderzoeken oplossing. In het tweede imiteert men, proefondervindelijk of naar aanleiding van de bekende samenstelling voor wat betreft de voorafgaande trappen, de gehalten aan gemakkelijker reduceerbare bestanddelen. Zodra het potentiaalverschil hoog genoeg is om het gezochte bestanddeel af te scheiden, lopen in beide takken verschillend sterke stromen. Het verschil daarvan is de gezochte stroomsterkte. Het wordt gemeten door de in fig. 7 voorgestelde schakeling die wel voor zichzelf spreekt.

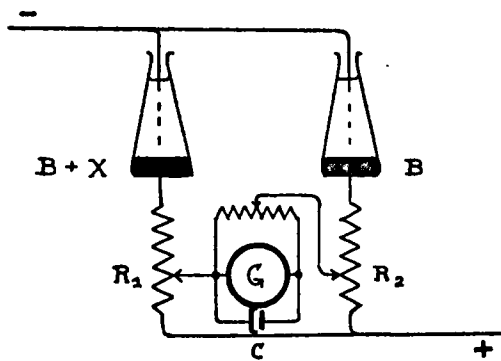


Fig. 7. Opstelling voor verschil-polarografie van *Semerano* en *Riccoboni*.

Het in de pas lopen der electrodes verkrijgt men bij nagenoeg gelijke druppeltijd het beste door de druppels tijdig voor het natuurlijk einde van hun bestaan af te tikken, hetzij door een spanningsimpuls die kortdurend de oppervlaktespanning sterk verlaagt, of door een electromechanische beweging die de naast elkaar bevestigde capillairen een „zetje” geeft.

Bij deze opstelling voor verschil-polarografie wordt de reststroom nagenoeg volledig gecompenseerd; nagenoeg, want het is uit de aard der zaak niet mogelijk om de beide kathodes geheel gelijke polarisatie-spanningen te geven, omdat de spanningsval over  $R_1$  iets groter is dan die over  $R_2$ . Zelfs de anders zo storende zuurstofgolf verdwijnt vrijwel.

Het bezwaar dat men tegen de methode van *Semerano* en *Riccoboni* kan inbrengen, is de moeilijkheid van exacte duplicatie der analyse-oplossing met de aan de gevraagde stof voorafgaande trappen.

Voor dit probleem vond *Lieneweg* een andere

oplossing, met twee electrodes, die echter beide in hetzelfde electrolysevat werken. De ene werkt juist onder, de andere even *boven* de afscheidingspotentiaal, dus aan weerszijden van de polarografische golf voor het te bepalen bestanddeel. Het verschil van beide stroomsterktes wordt overigens op dezelfde wijze gemeten als bij de vorige methode en dit geeft ons dan ook alleen de gevraagde component.

De methode van *Lieneweg* is, evenzeer als die van *Riccoboni* en *Semerano* een verschil-methode, maar zij biedt voordelen bij de uitvoering. De *apparatuur* vormt echter als het ware een overgang naar de volgende methode, de differentiële polarografie.

#### Differentiële polarografie.

Bij de differentiële polarografie bestaat er een vast, klein potentiaalverschil (5 à 10 mV) tussen twee gesynchroniseerde druppel-electrodes die in dezelfde oplossing werken. Deze beide electrodes trekken geen verschillende stroomsterkte op de plateau's, en een galvanometer die op dezelfde wijze in de keten geschakeld is als bij de voorgaande methodes het geval was, wijst dus meestentijds geen stroom aan. Bij de klimmende delen van de stroom-spanning-curve, bij de polarografische golven, lopen er verschillende stromen naar beide electrodes en het *verschil* is evenredig met de helling van de curve, zodat de stroomsterkte het grootst is bij de halveringspotentiaal. Men krijgt dus maximale uitslagen bij de halveringspotentialen der verschillende reducties en de daarbij gemeten stroomsterktes zijn maatgevend voor de concentratie die de polarografische golf veroorzaakt. Ook hier dus de beide gegevens, nodig voor de kwalitatieve en de kwantitatieve analyse. Om voor de hand liggende redenen heeft men aan deze methode de naam differentiële polarografie gegeven.

Bij de differentiële polarografie is het niet strikt noodzakelijk van *twee electrodes* gebruik te maken. Schakelt men namelijk, in een gewone polarografische opstelling volgens fig. 1, niet de galvanometer als

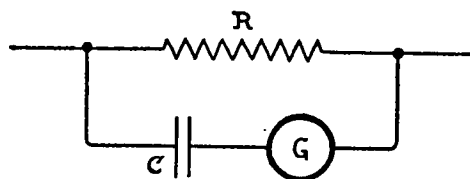


Fig. 8. Vervanging voor de galvanometer bij differentiële polarografie.

zodanig, doch in plaats daarvan de in fig. 8 voorgestelde combinatie met in serie een condensator van grote capaciteit, en over beide elementen een passende weerstand, dan zal de gelijkstroom slechts de weg van de weerstand kunnen kiezen, omdat de condensator een blokkade vormt. Over de weerstand treedt een spanningsval op, welke constant is op de plateau's en die toeneemt bij de polarografische golven, geheel als bij de voorgaande methode de differentie der beide stromen. De toenemende spanningsval over de weerstand  $R$  geeft een hogere lading van de condensator en de daarvoor nodige laadstroom passeert de galvanometer en wordt daardoor aangewezen. Het is dus zaak de beschikbare spanning volkomen *gelijkmatig* op te voeren, waarvoor men gebruik kan maken van een gewone automatische polarograaf. Na het



passeren van de halveringspotentiaal vermindert de laadstroom geleidelijk om weg te vallen als de polarografische golf voorbij is.

Het beginsel van de methode is gelijk aan dat der methode van *Delahaye* voor de uitvoering van potentiometrische titraties waarbij ook de potentiaal-sprong aan een electrode als gevolg van het verlopen ener reactie gebruikt wordt om een condensator op te laden <sup>1)</sup>.

Tenslotte moge nog vermeld worden een methode, waarbij een kleine wisselspanning gesuperponeerd wordt op de aangelegde gelijkspanning (fig. 9). Zolang men met de fluctuaties blijft binnen het gebied van een plateau, zal dit generlei invloed hebben op de grootte van de stroomsterkte in de keten. Zodra men echter in het gebied van een polarografische golf komt, zal de stroomsterkte afhankelijk zijn van de aangelegde spanning en voor het bij benadering rechte deel van de golf (fig. 9) verkrijgt men uit de ge-

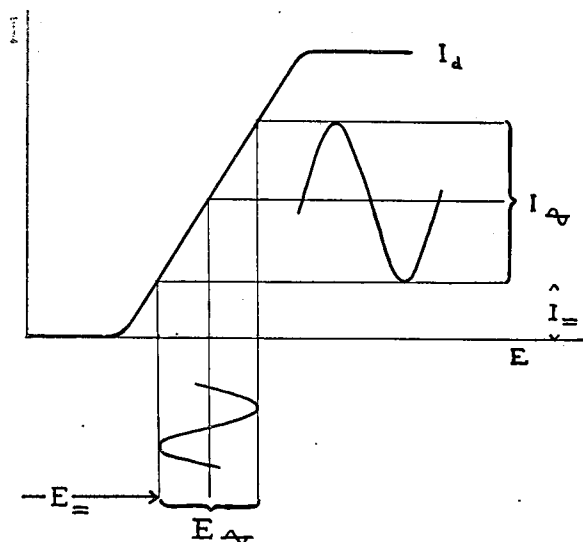


Fig. 9. Stroomspanning-curve bij wisselstroom-polarografie.

superponeerde wisselspanning een gesuperponeerde wisselstroom van dezelfde golfvorm, evenals bij een electronenbuis zolang men in het rechte deel van de karakteristiek blijft.

Deze fluctuatie van de polarografische stroom kan met behulp van geschikte schakelingen gescheiden worden van de gelijkstroom. Men houdt dan dus een wisselstroom over en deze kan, zonodig na versterking, zichtbaar gemaakt worden op het scherm van een kathodestraal-oscillograaf, of na gelijkrichting gemeten worden met een gevoelige stroommeter. Dit onderdeel valt uiteraard geheel in het gebied van de electronica.

<sup>1)</sup> *Delahaye, P. Anal. Chim. Acta 1, 19 (1947).*

### Amperometrische titratie.

In het kort worde tot slot het beginsel van de amperometrische titratie uiteengezet. De polarograaf wordt daarbij niet in z'n normale functie toegepast, maar dient hier wel degelijk om het veranderend gehalte in een oplossing van verschillende bestanddelen die een rol spelen bij titraties te registreren.

Men verkrijgt dan ook geen stroom-spanninglijnen, doch lijnen die het verband aangeven tussen de toegevoegde hoeveelheid reagens en de concentratie van een of ander bestanddeel; deze lijnen gelijken dus enigszins op die welke men bij conductometrische titraties waarneemt, met als verschil dat ze iets meer specifiek kunnen zijn.

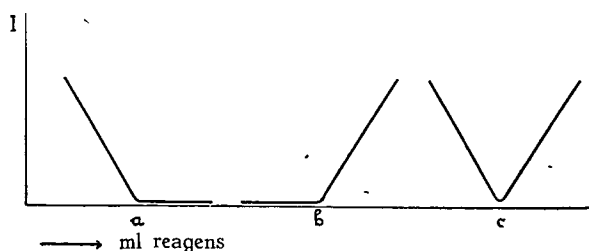


Fig. 10. Verschillende mogelijkheden voor het stroomverloop bij amperometrische titraties.

- a: een loodzout, getitreerd met sulfaat.
- b: een sulfaat, getitreerd met lood-oplossing.
- c: lood, getitreerd met chromaat.

Als voorbeeld zij verwezen naar fig. 10 waarin men curves ziet afgebeeld zoals ze kunnen ontstaan bij titratie van a) lood met sulfaat, b) sulfaat met lood en c) lood met bichromaat, alles indien de spanning zodanige waarde heeft, dat zowel lood als bichromaat daarbij een reductie ondergaan.

Laboratorium voor Analytische Scheikunde der Universiteit van Amsterdam.

### Litteratuur:

- Maas, J., De polarografische methode etc., diss. Amsterdam, 1937.*
- Heyroksky, J., Polarographisches Praktikum, Berlin, 1948.*
- Stackelberg, H. v., Polarografische Arbeitsmethoden, Berlin, 1950.*
- Müller, O. H., The polarographic method of analysis, 2e druk, Easton, Pa., 1951.*
- Kolthoff, I. M. en Lingane, J. J., Polarography, 2de druk, New York—London, 1952.*

### Discussie:

De heer *Freese* merkt op dat de factor 605 in formule (8d) berekend is met de dichtheid van kwik bij 0° C. Neemt men de dichtheid op voor 25° C, dan komt men op de waarde 607. Spreker antwoordt dat hij zelf al een slag om de arm had gehouden door te zeggen dat op deze factoren wel wat valt af te dingen. In het bijzonder is dit het geval, omdat men bij een iets vollediger afleiding nog tot een tweede term in de *Ilkovič*-vergelijking komt, waardoor de evenredigheid van de grensstroom  $i_{\frac{1}{2}}$  met de concentratie C evenwel *niet* wordt verstoord, terwijl de formule overigens wel ingrijpend verandert!

# Polarografie in de biochemie

door J. de Wael

545.33 : 577.1

Laboratorium voor Medisch-Veterinaire Chemie, Rijks Universiteit Utrecht

Allereerst wordt ingegaan op de wijze, waarop metalen in biologisch materiaal kwalitatief en kwantitatief kunnen worden bepaald, speciaal in verband met toxicologisch onderzoek. Daarna wordt in het kort de polarografie van eiwitten onder toevoeging van Co-zouten behandeld, alsmede de polarografie van ketosteroiden.

De polarografie wordt in de biochemie toegepast zowel voor het bepalen van metalen als van organische stoffen. Wij zullen als voorbeelden achtereenvolgens behandelen de polarografie van:

1. metalen bij toxicologisch onderzoek.
2. eiwitten bij aanwezigheid van cobalt-zouten.
3. hormonen, speciaal ketosteroiden.

## 1. Polarografie van metalen bij toxicologisch onderzoek.

Het gebeurt vrij vaak, dat grote of kleine huisdieren het slachtoffer worden van een vergiftiging met metalen. Er zijn nl. vrij veel mogelijkheden voor het optreden van een dergelijke vergiftiging: verblijf in een met insecticide bespoten boomgaard, opeten van verf, van rattenbestrijdingsmiddelen etc.

De metalen, waar het gewoonlijk om gaat zijn: Cu, Pb, Tl, en Zn. De polarografie is bijzonder geschikt voor het kwalitatief en kwantitatief onderzoek op deze metalen.

Gewoonlijk wordt de maaginhoud, en van dode dieren de lever, eventueel ook de nier, onderzocht. De moeilijkheid bij dit onderzoek is niet zozeer de polarografie als wel de voorbereiding, nodig om een voor de polarografie geschikte oplossing van de metaalzouten te verkrijgen. De organische stoffen moeten volledig worden gedestruerd. De vorming van onoplosbare zouten zoals  $\text{CaSO}_4$  en  $\text{PbSO}_4$  dient te worden vermeden. Het gebruik van  $\text{H}_2\text{SO}_4$  is daarom af te raden. Wij destrueren gewoonlijk 10 g vers materiaal met geconcentreerd  $\text{HNO}_3$ , waarbij druppelsgewijs 30 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  wordt gevoegd.

Na voltooide destructie worden de metalen, die slechts in zeer geringe hoeveelheden aanwezig zijn, bij een pH van ca. 8 met dithizon, opgelost in chloroform, uitgeschud. Ter voorkoming van een neerslag van Ca- en Mg-phosfaat wordt van tevoren een flinke hoeveelheid  $\text{NH}_4$ -citraat aan de oplossing toegevoegd.

Men schudt zo vaak uit, tot de dithizon-oplossing niet meer rood wordt gekleurd. Na verdampen van de chloroform wordt het residu gedestruerd met geconcentreerd  $\text{HNO}_3$  en 30 %  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Dit dient zeer zorgvuldig te geschieden, omdat geringe resten van organische verbindingen reeds een sterke storing in het polarogram veroorzaken.

Na destructie en droogdampen wordt het meestal nauwelijks zichtbare residu opgenomen in een 10-procentige  $\text{NH}_4$ -citraat oplossing, waaraan 0.01 % gelatine is toegevoegd ter onderdrukking van maxima. Na doorleiden van waterstof wordt van de verkregen oplossing een polarogram gemaakt.

Uit dit polarogram kan men aflezen of, en zo ja, welke metalen aanwezig zijn. De halveringspotentiaal voor Cu, Pb, Tl en Zn zijn resp. ongeveer:  $-0.35$ ,  $-0.5$ ,  $-0.5$  en  $-1.25$  V. Aangezien Pb en Tl bij dezelfde potentiaal worden afgescheiden wordt bovendien nog de eventuele aanwezigheid van Tl vastgesteld, door een geringe hoeveelheid van het door uitschudden verkregen dithizonaat in een elektrische vonkenboog te brengen. Bij aanwezigheid van dithizon neemt men in het spectroscop een groene lijn bij  $535 \text{ m}\mu$  waar. In fig. 1 is als voorbeeld een polarogram afgebeeld waarop de trappen behorende bij Cu, Pb en Zn voorkomen. Deze curve werd gevonden bij het onderzoek van een lever van een lama, gestorven tengevolge van loodintoxicatie (zie tabel I).

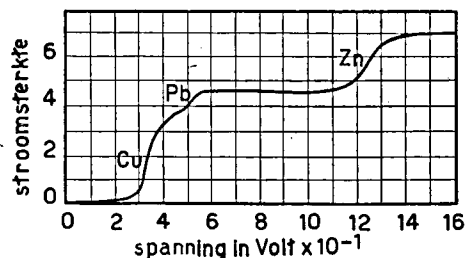


Fig. 1. Polarogram van Cu, Pb en Zn.

In tabel I vindt men enkele gevonden waarden van metaalgehalten bij vergiftigingsgevallen.

Tabel I.

| Dier   | Onderzocht materiaal | Gehalte in mg/kg vers materiaal |     |    |      | Vergiftiging met |
|--------|----------------------|---------------------------------|-----|----|------|------------------|
|        |                      | Cu                              | Pb  | Tl | Zn   |                  |
| Koe    | Lever                | 1.4                             | 12  | —  | 40   | Pb               |
| Koe    | Maaginhoud           | —                               | 260 | —  | —    | Pb               |
| Lama   | Lever                | 49                              | 25  | —  | 37   | Pb               |
| Hond   | Lever                | 36                              | —   | 16 | 62   | Tl               |
| Schaap | Lever                | 450                             | —   | —  | —    | Cu               |
| Karper | Ingewanden           | —                               | —   | —  | 3000 | Zn               |

## 2. Polarografie van eiwitten bij aanwezigheid van cobaltzouten.

Wanneer men een oplossing van 0.1 N  $\text{NH}_4\text{Cl}$  en 0.1 N  $\text{NH}_4\text{OH}$  polarografeert vindt men een polarogram als in fig. 2a.

Voegt men echter een spoor eiwit toe, dan vindt men een diagram als in fig. 2b. Er is een golf bijgekomen enkele tienden volt voordat het  $\text{NH}_4^+$ -ion wordt ontladen.

Heyrovski en Babicka<sup>1)</sup> toonden aan, dat deze

golf ontstaat doordat het eiwit een katalysator is voor de ontwikkeling van  $H_2$ . Bij afwezigheid van eiwit is de overspanning van waterstof zo groot, dat zelfs het  $NH_4^+$ -ion nog eerder wordt afgescheiden aan de kathode.

Volgens *Brdicka*<sup>2)</sup> wordt deze waterstofontwikkeling veroorzaakt door de SH-groepen in het eiwit:

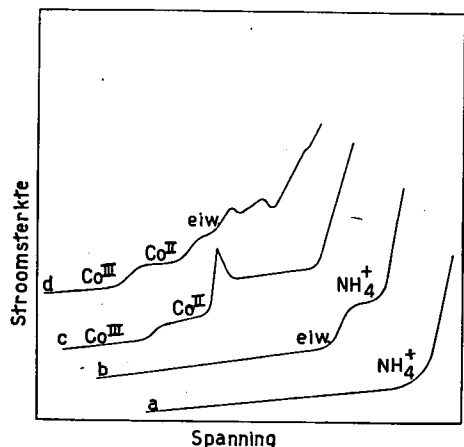
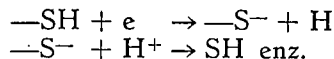


Fig. 2. Polarogrammen van  
a:  $NH_4Cl + NH_4OH$   
b: idem + eiwit  
c:  $NH_4Cl + NH_4OH + Co^{III}$   
d: idem + eiwit.

Voegt men aan een  $NH_4Cl-NH_4OH$  buffer een driewaardig cobaltzout toe, dan vindt men een polarogram als in fig. 2c. Hierin ziet men twee golven: een corresponderende met de reductie van  $Co^{+++}$  tot  $Co^{++}$ , de tweede met de reductie van  $Co^{++}$  tot  $Co$ , waarbij bovendien een maximum optreedt.

Voegt men bovendien een spoor eiwit toe, dan verkrijgt men een polarogram als dat in fig. 2d (*Brdicka*<sup>3)</sup>). Hierin treden behalve de reductietrappen van  $Co$  bovendien nog twee golven op tengevolge van de aanwezigheid van het eiwit, terwijl het maximum van curve 2c geheel onderdrukt is. Deze eiwitgolven, waarvan de aard nog niet geheel vaststaat, zijn weer katalytische H-golven. Zij houden ongetwijfeld verband met de aanwezigheid van SH-groepen in het eiwitmolecule. Zo worden ze bijv. hoger bij denatureren van het eiwit, waarbij zoals bekend is SH-groepen vrijkomen.

Aangezien de katalytische H-golf bij aanwezigheid van  $Co$ -zouten evenredig is met de hoeveelheid eiwit, tenminste bij niet te grote concentratie van dit laatste, kan men langs polarografische weg de hoeveelheid eiwit in een oplossing bepalen.

De katalytische H-golf werd door *Brdicka* in 1937<sup>4)</sup> voor het eerst toegepast voor de diagnose van kanker. Tot dit werk werd hij geïnspireerd door onderzoek van *Purr* en *Russell*<sup>5)</sup>. Deze auteurs toonden aan, dat bloed en serum de werking van verschillende enzymen bevordert. Deze stimulerende werking was echter veel sterker bij bloed van normale ratten dan bij bloed van ratten, die aan een sarcoom leden. Aangezien cystine en andere stoffen met een SH-groep eveneens een stimulerende werking bleken te hebben werd de werking van bloed en serum toegeschreven aan de in de serum-eiwitten aanwezige SH-groepen. In dat geval moest het dus mogelijk zijn

om bij normaal serum en bij serum van mensen of dieren, lijdende aan een gezwell een verschil in de hoogte van de katalytische H-golf te vinden.

Inderdaad gelukte dit aan *Brdicka*. Dit verschil in hoogte kan men nog vergroten door het serum te denatureren, alvorens een polarogram te maken.

Zoals reeds opgemerkt is wordt door het vrijkomen van SH-groepen de H-golf dan hoger. De stijging is echter bij normaal serum groter dan bij abnormaal serum, zodat het verschil groter wordt dan oorspronkelijk.

Het is gebleken, dat ook in geval van ontstekingen van verschillende aard een abnormaal lage katalytische H-golf wordt gevonden. De polarografische diagnose van kanker is dus alleen dan vrij zeker, als men ontstekingen kan uitsluiten.

Men heeft vele varianten op het polarografisch onderzoeken van serum ingevoerd, waarop wij echter niet zullen ingaan.

### 3. Polarografie van ketosteroiden.

Het onderzoek van ketosteroiden is van groot belang voor het vaststellen van afwijkende hormoonproductie van bijnierschors of gonaden, bijv. tengevolge van de aanwezigheid van gezwellen in deze organen.

Bij het onderzoek van steroid-hormonen in urine en bloed heeft men, in verband met de zeer geringe hoeveelheden, een gevoelige methode nodig. De polarografische methode voldoet aan deze eis. Een bezwaar is echter, dat de polarogrammen, die men verkrijgt, niet bijzonder nauwkeurig opgemeten kunnen worden. Bovendien veroorzaakt een geringe hoeveelheid van een of andere verontreiniging een dergelijke storing, dat het polarogram onbruikbaar wordt.

Toch hebben verschillende onderzoekers de polarografie met succes toegepast, speciaal bij de ketosteroiden.

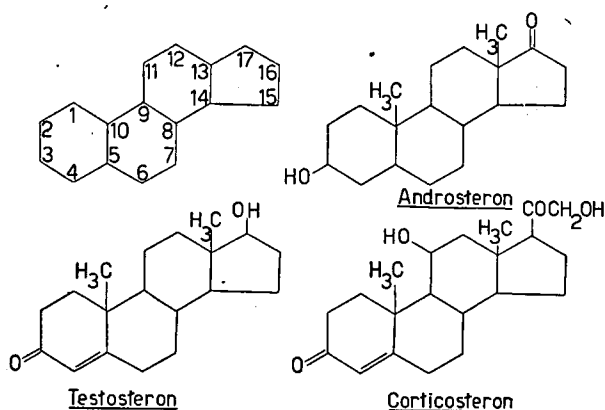
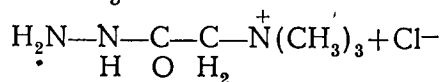


Fig. 3. Skelet van de steroiden, benevens de structuurformules van androsteron, testosteron en corticosteron.

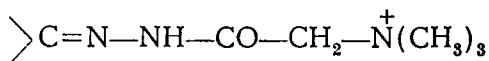
#### a) 17-ketosteroiden.

Als voorbeeld hiervan is in fig. 3 de structuur van androsteron weergegeven, naast andere ketosteroiden die in menselijke urine worden aangetroffen.

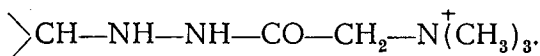
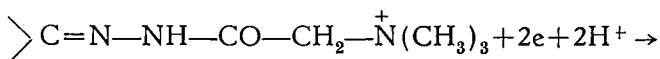
Het is niet mogelijk de 17-ketosteroiden direct te polarograferen. Men laat ze daarom eerst reageren met Girard T reagens:



waardoor een hydrazon ontstaat:



Dit laatste wordt bij ca.  $-1.4$  V gereduceerd volgens de reactie:



De polarografie van de Girard derivaten van 17-ketosteroiden is voor het eerst ingevoerd door *Wolfe* en medewerkers<sup>6)</sup>. *Morris* en medewerkers<sup>7)</sup> hebben de methode voor de bepaling van  $\Delta^4$ -ketosteroiden in urine nader uitgewerkt. De urine wordt gekookt met HCl om esters van de steroiden te hydrolyseren en geëxtraheerd met benzeen.

Oestron en andere phenolen worden verwijderd door uitschudden met NaOH. De oplossing wordt ontleurd met natriumhydrosulfiet en daarna ingedampd. Het residu bevat nog verontreinigingen, die het polarogram vrijwel onbruikbaar maken. Deze worden verwijderd door oxydatie met  $\text{KMnO}_4$ .

Men laat nu de ketosteroiden reageren met Girard T reagens in ijszijn. Daarna wordt gepolarografeerd bij alkalische reactie in een ammonia-ammoniumchloride buffer.

Een polarogram, op deze wijze verkregen is afgebeeld in fig. 4.

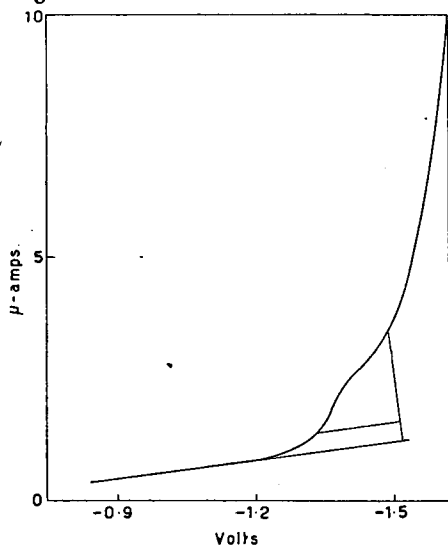


Fig. 4. Polarogram van Girard T-verbinding van ketosteroiden in urine.

Met behulp van deze methode kan men 50—100  $\mu\text{g}$  17-ketosteroiden met een redelijke nauwkeurigheid bepalen.

#### b. 3-keto- $\Delta^4$ -steroiden.

Als voorbeeld van 3-keto- $\Delta^4$ -onverzadigde steroiden zijn in fig. 3 de formules van testosteron en corticosteron weergegeven. Ook van deze steroiden maakt men de Girard T-derivaten, alvorens de polarografie toe te passen. De Girard-verbindingen geven een golf bij ca.  $-1.1$  V.

Corticosteron en aanverwante bijnierschors-hormonen hebben bovendien nog een keto-groep op de plaats 20, tengevolge waarvan er bij deze stoffen bovendien een golf bij ca.  $-1.4$  V optreedt.

*Morris* en *Williams*<sup>8)</sup> hebben een methode uitgewerkt om de corticosteroiden in bloed langs polaro-

grafische weg te bepalen. Wij volstaan hier met te vermelden, dat het na onteiwitten verkregen extract eerst aan chromatografie wordt onderworpen. In de verschillende fracties worden de corticosteroiden bepaald met behulp van de polarografische methode. Hoeveelheden van slechts enkele microgrammen kunnen worden bepaald met een nauwkeurigheid van ca. 10 %.

#### Discussie:

Dr. van Gelder vraagt:

Op welke wijze kunnen polarografisch vergiftigingen door bijv. cadmium, barium, kwik of arsenicum aangetoond worden?

Antwoord:

Met cadmium-vergiftigingen ben ik nooit in aanraking gekomen. Barium, kwik en arsenicum kunnen beter door andere methodes bepaald worden.

De heer M. L. A. Verhaart vraagt:

Kan men voor de polarografische bepaling van eiwitten de adsorptieanalyse niet toepassen? (m.a.w. gebruik maken van de eigenschap van eiwitten om polarografische maxima te onderdrukken).

Antwoord:

Dit zal waarschijnlijk geen fraaie methode zijn, omdat het te meten effect zeer gevoelig is voor allerlei invloeden.

Dr. H. W. Deinum merkt in dit verband op:

Deze methode is inderdaad te gevoelig. In colloïdvrije oplossingen (die zeer moeilijk te maken zijn) is het maximum zeer groot. Geringe sporen van bepaalde stoffen (bijv. uit filtreerpapier) kunnen echter al een vermindering van het maximum geven, zodat een kwantitatieve toepassing van dit effect mij wel zeer lastig voorkomt.

De heer G. Jongh vraagt:

Bij de polarografie van cystine wordt deze verbinding gereduceerd tot cysteïne. Dit werkt katalytisch op de waterstofafscheiding. Worden ook bij polarografie van eiwitten de SS-groepen gereduceerd, zodat men het totaal aan SS- en SH-groepen bepaalt?

Antwoord:

Dit is inderdaad het geval.

Dr. K. J. Keuning vraagt:

Bestaat er bij de zuivering van ketosteroiden volgens *Morris* en medew. niet het gevaar, dat OH-groepen tot CO-groepen worden geoxydeerd, zodat verwarring met diketosteroiden zou kunnen optreden?

Antwoord:

Blijkbaar bestaat dit gevaar niet, waarschijnlijk ten gevolge van de milde oxydatie ( $\text{KMnO}_4$  bij kamertemperatuur). Een feit is bijv., dat toegevoegd androsteron kwantitatief teruggevonden wordt.

Dr. G. J. Hoijtink vraagt:

1. Volgens Uw betoog zouden ketosteroiden niet direct polarografisch te bepalen zijn. Komt dit niet door het gebruik van  $\text{NH}_4\text{Cl}$  als indifferent electrolyt? Men kan toch ongetwijfeld wel reductie verwachten, wanneer tetrabutyl (of -methyl) ammoniumjodide als zodanig zou worden gebruikt.

2. Bij de reductie van ketonen in zwak zuur milieu (concentratie 0.001 molair) is de halveringspotentialiaal ca. 0.4 Volt positiever dan in ammoniakale omgeving. Is hiervan geen gebruik gemaakt?

Antwoord:

1. Het is mij niet bekend of men de drie genoemde ketosteroiden heeft bepaald in oplossingen, waarin tetraalkyl ammoniumjodide als indifferent electrolyt aanwezig is.

2. Metingen in zuur milieu zijn bezwaarlijk in verband met het optreden van waterstofafscheiding bij betrekkelijk lage negatieve spanning.

1) *Heyrovsky, J.* en *Babicka, J.*, Collection Czechoslov. Chem. Commun. 2, 370 (1930).

2) *Brdicka, R.*, Collection Czechoslov. Chem. Commun. 8, 366 (1936).

3) *Brdicka, R.*, Collection Czechoslov. Chem. Commun. 5, 238 (1933).

4) *Brdicka, R.*, Nature 139, 330, 1020 (1937).

5) *Purr, A.* en *Russell, M.*, Z. physiol. Chem. 228, 198 (1934).

6) *Wolfe, J. K.*, *Hershberg, E. B.* en *Fieser, L. F.*, J. Biol. Chem. 136, 653 (1940).

7) *Barnett, J.*, *Henley, A. A.* en *Morris, C. J. O. R.*, Biochem. J. 40, 445 (1946).

8) *Morris, C. J. O. R.* en *Williams, P. C.*, Biochem. J. 54, 470 (1953).

# Polarografie van organische verbindingen

door F. Freese.

545.33 : 547

(Laboratorium voor analytische scheikunde der Universiteit van Amsterdam.)

Aan de hand van een aantal voorbeelden wordt een overzicht gegeven van de verschillende factoren, die het polarografische gedrag van organische verbindingen bepalen.

Zowel de samenhang van de polarografie met de structuur van het molecule, als ook de invloed van het milieu, waarin gepolarografeerd wordt, worden in het kort besproken.

Enige bijzondere verschijnselen, als kinetisch beperkte stromen en adsorptie-effecten, die soms de interpretatie van polarogrammen kunnen bemoeilijken, komen ter sprake.

Besloten wordt met enige toepassingen van de organische polarografie buiten het terrein der analytische chemie.

De polarografie van organische verbindingen maakt op het ogenblik een snelle ontwikkeling door. Het door *Wawzonek* verzorgde jaaroverzicht in *Analytical Chemistry*<sup>1)</sup>, telt ditmaal 426 gerefereerde artikelen. Naast de uitwerking van een groot aantal analysevoorschriften, waaronder men klinische zowel als technische toepassingen vindt, houden vele onderzoekers zich bezig met de theoretische aspecten van de reactie van organische depolarisatoren aan de druppelende kwikelectrode (d.k.e.). Dit proces, dat bij de grote meerderheid van de polarografisch actieve organische stoffen een irreversibel karakter heeft, wordt nog maar zeer ten dele begrepen, hetgeen niet te verwonderen is, als men bedenkt, dat, vijftig jaar na *Tafels'* overspanningstheorie, de kathodische reductie van waterstofionen tot waterstofgas nog steeds in discussie is. De electrodeprocessen, waarmee de organische polarografie geconfronteerd wordt, zijn nog aanzienlijk gecompliceerder.

Het meten van reactiesnelheden is polarografisch dikwijls op eenvoudige wijze mogelijk; het polarografische gedrag van een verbinding kan een belangrijke aanwijzing zijn bij het oplossen van structuurproblemen. Structuurinvloeden worden systematisch onderzocht, de laatste jaren ook op basis van golfmechanische beschouwingen.

Behalve de reeds genoemde jaaroverzichten van *Wawzonek*, zijn er de laatste jaren een aantal samenvattingen verschenen in handboeken zowel als in tijdschriften, o.a. ook ter gelegenheid van het Praags Polarografisch Congres, waarvan bij het opstellen van deze voordracht een dankbaar gebruik is gemaakt (2 t/m 8).

## Reduceerbare groepen.

De volgende groepen zijn, tot nu toe, polarografisch reduceerbaar gebleken:

|                   |                                        |
|-------------------|----------------------------------------|
| >C=C<             | Aethenbinding                          |
| >C≡C<             | Aethynbinding                          |
| >C=O              | Aldehyde-, ketongroep, chinonstructuur |
| -NO <sub>2</sub>  | Nitro                                  |
| -NO               | Nitroso                                |
| -NHOH             | Hydroxylamino                          |
| -N=N-             | Azo                                    |
| -N=N-             | Azoxy                                  |
| O                 |                                        |
| -N <sub>2</sub> - | Diazonium                              |
| -N=C-             | Azomethine                             |
| -Cl, -Br, -J      | Halogeen                               |
| -S-S-             | Disulfide                              |

Toch is de aanwezigheid van een der bovenstaande groepen in het molecule niet altijd voldoende om de verbinding in het ons ter beschikking staande potentiaalbereik reduceerbaar te maken. Het is tot nu toe met behulp van tetraalkylammoniumverbindingen als geleidingselectrolyt en organische oplosmiddelen (90% dioxaan) mogelijk gebleken de potentiaal van de d.k.e. te verlagen tot ongeveer -3.0 V t.o.v. de verzadigde calomelelectrode (V.C.E.). Tot op deze negatieve potentialen is de geïsoleerde aethenbinding niet reduceerbaar. Voor men de studie van de polarografie in deze bijzondere oplosmiddelen ter hand nam, gold ook de ketongroep voor niet reduceerbaar.

De aanwezigheid van andere groepen, in het bijzonder conjugatie met dubbele bindingen, kan de reduceerbaarheid echter aanmerkelijk vergroten.

*Souchay*<sup>6)</sup> geeft hiervan een mooi voorbeeld aan de hand van de reductie van de carbonylgroep: de opgegeven halveringspotentialen zijn betrokken op de verzadigde calomelelectrode en gemeten in een milieu met pH 7.0.

|                                                                      |       |
|----------------------------------------------------------------------|-------|
| CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>                                    | -2.15 |
| CH <sub>3</sub> C(CH <sub>3</sub> )=CHCOCH <sub>3</sub>              | -1.55 |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COCH <sub>3</sub>                      | -1.55 |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>        | -1.25 |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COCH=CHCH <sub>3</sub>                 | -1.15 |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COCH=CHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>   | -0.90 |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>     | -0.90 |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COCOCH <sub>3</sub>                    | -0.70 |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COCH=CHCOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | -0.45 |

Naarmate de groepen verder van elkaar verwijderd zijn neemt het effect snel af:

|                                                                                                 |       |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COCOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                                 | -0.65 |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COCH <sub>2</sub> COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                 | -1.05 |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | -1.47 |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COCH <sub>3</sub>                                                 | -1.55 |

De aldehyden zijn veel gemakkelijker reduceerbaar dan de ketonen; een „aldehyde H” heeft een bijna even grote invloed als de phenylgroep.

|                                                               |       |
|---------------------------------------------------------------|-------|
| CH <sub>3</sub> CHO                                           | -1.60 |
| CH <sub>3</sub> COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>               | -1.54 |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHO                             | -1.32 |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | -1.25 |

Ook de reductie van de nitrogroep ondervindt invloed van de conjugatie:

|                                               |       |
|-----------------------------------------------|-------|
| CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>               | -0.89 |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> | -0.58 |

Behalve deze conjugatieregels, heeft men nog andere regels opgesteld:

$E_3$  hangt samen met de deformeerbaarheid; naar mate de deformeerbaarheid van de reduceerbare groep groter is is de halveringspotentiaal positiever.

|                        |                     |
|------------------------|---------------------|
| $\text{CH}_3\text{Cl}$ | -2.23               |
| $\text{CH}_3\text{Br}$ | -1.63               |
| $\text{CH}_3\text{I}$  | -1.46 <sup>9)</sup> |

en de z.g. electronegativiteitsregel:

Het invoeren van electronegatieve substituenten in een aromatische nitro, azo of carbonylverbinding vergemakkelijkt de reductie.

Het omvangrijke materiaal, dat in het bijzonder aan gesubstitueerde nitrobenzenen verzameld is, is in goede overeenstemming met deze regel.

Deze beïnvloeding van de  $E_3$ , die van theoretisch oogpunt uit natuurlijk van groot belang is, blijkt echter klein (ca. 200 mV) vergeleken met de boven beschreven conjugatieïnvloed.

Interessant is in dit verband de invloed van sterische hindering en waterstofbrug. Sterische hindering treedt op in nitrodureen en nitromesityleen, waarin de nitrogroep ingesloten is tussen twee methylgroepen, die naar het schijnt de conjugatie met de aromatische kern bemoeilijken en zodoende de  $E_3$  terugdringen in de richting van de waarde voor de geïsoleerde nitrogroep, zoals in de aliphatische nitroverbindingen:

|                                       |                      |
|---------------------------------------|----------------------|
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$     | -0.62                |
| 2- $\text{NO}_2$ 1,4-di $\text{CH}_3$ | -0.64                |
| 3- $\text{NO}_2$ 1,2 di $\text{CH}_3$ | -0.65                |
| $\text{NO}_2$ -mesityleen             | -0.75                |
| $\text{NO}_2$ -dureen                 | -0.75 <sup>10)</sup> |

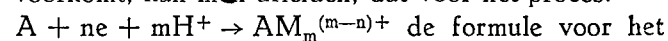
Aan o-nitrophenol heeft men het effect van de waterstofbrug kunnen demonstreren. De OH groep, die normaal als electronendonor optreedt en de reductie van de nitrogroep bemoeilijkt, verstoort de resonantie en maakt de stof toegankelijker voor reductie. In alkalisch milieu, waar het phenolaation is ontstaan, is het gedrag van ortho- en para-nitrophenol identiek geworden.<sup>11)</sup>

Ook de grootte van deze effecten is maar gering. Ondanks het vele werk dat hier reeds gedaan is, blijft er nog veel te wensen over, temeer daar het door de geheel verschillende omstandigheden, waaronder de polarogrammen opgenomen werden, dikwijls onmogelijk is, werk van verschillende auteurs te vergelijken. Het blijkt namelijk, dat het milieu, waarin gepolarografeerd wordt, grote invloed heeft op de resultaten, terwijl het gebruik maken van oudere waarnemingen, ook bemoeilijkt wordt door het feit, dat de halveringspotentiaal eerst in 1935, als theoretisch gefundeerde grootte, de tot die tijd gebruikelijke tangentialpotentiaal en ontledingspotentiaal verving.

#### Invloed van de pH.

Bij de electrolytische reductie van bijna alle organische verbindingen, spelen  $\text{H}^+$  of  $\text{OH}^-$  ionen een grote rol.

Voor het geval de reductie een reversibel verloop heeft, hetgeen overigens een grote uitzondering is, die bijna alleen bij chinonen en verwante verbindingen voorkomt, kan men afleiden, dat voor het proces:



verband tussen stroomsterkte en polarisatiespanning de vorm:

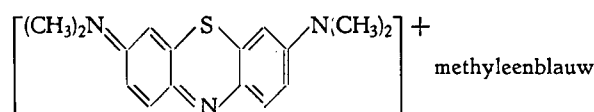
$$E = E_3 + 0.059/n \log(i_4 - i)/i - 0.059m/n \text{ pH}$$

krijgt.

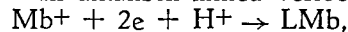
Indien  $m=n$ , dus reductie van molecule tot molecule, wordt de halveringspotentiaal per pH-eenheid 59 mV negatiever.

Dit wordt anders, als bijv. in zuur milieu de stof of ook het reactieproduct een proton opneemt. De grafiek, die het verband tussen  $E_3$  en pH aangeeft verandert dan van helling.

Een voorbeeld hiervan is het methyleenblauw, dat reversibel tot leukomethyleenblauw gereduceerd wordt:



In alkalisch milieu verloopt de reductie volgens:

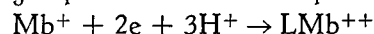


het proton hecht zich na de reductie aan de azinestikstof.

Uit de formule volgt:

$$dE_3/d\text{pH} = 29 \text{ mV}$$

In zuur milieu echter krijgen beide dimethylamino-groepen van het reductieproduct een proton:



dus:

$$dE_3/d\text{pH} = 87 \text{ mV}$$

Hoewel men, zoals reeds opgemerkt is, in de organische polarografie meestal met irreversibele processen te doen heeft, kunnen deze beschouwingen, met voorzichtigheid gehanteerd, dikwijls ook in deze gevallen van waarde zijn.

Het is dus duidelijk, dat men in een goed gebufferd milieu moet werken om interpreteerbare waarden te verkrijgen. Immers niet alleen, dat de ligging van  $E_3$  door de pH bepaald wordt, de reactie verbruikt ook  $\text{H}^+$ -ionen en derhalve zal de omgeving van de microelectrode bij onvoldoende buffering verarmen aan protonen. De gehele golf krijgt hierdoor een flauwere helling, het effect is immers bij grotere stroomsterkten ook groter. Deze verarming kan tot gevolg hebben, dat de reductiegolf in twee delen uiteenvalt.

Reduceert men bijv. chinon in een zwak zuur ongebufferd milieu, dan zal er een golf optreden, die op zeker ogenblik overgaat in een grensstroom voordat de concentratie van het chinon aan de druppel tot praktisch nul gedaald is. De beperkende factor is nu nl. de diffusie van de protonen naar de druppel geworden.

De omgeving van de druppel is nu zo alkalisch geworden, dat eerst bij negatievere potentialen de rest van het chinon gereduceerd kan worden.

Voor een exacte berekening van dergelijke gevallen moet men er rekening mee houden, dat de  $\text{H}^+$ -ionen 11 maal sneller diffunderen dan de chinon-moleculen en dus de strijd langer vol houden, dan met de concentratieverhouding overeenkomt en tevens met de dissociatie van het reactieproduct, in dit geval hydrochinon.

Zo goed als men dus voor een overmaat geleidings-electrolyt moet zorgen, moet er op gelet worden dat de buffercapaciteit groot genoeg is.

Toch is ook door de keuze van de pH de  $E_3$  niet

geheel vastgelegd. De aard van het buffersysteem kan hierbij nog een rol spelen, indien er wisselwerking optreedt tussen depolarisator of reductieproduct met de buffercomponenten.

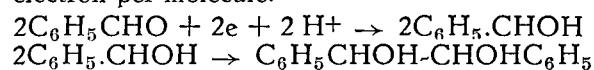
Ook heeft *Elving* er op gewezen, dat behalve pH en aard van de buffer, de ionensterkte van het milieu  $\mu = \sum cz^2$  van veel belang is.<sup>12)</sup>

Indien men bedenkt, dat het voor het in oplossing houden van de depolarisator dikwijls nodig is hoge concentraties van niet-waterige oplosmiddelen toe te voegen, die  $E_3$ , pH, de diffusiepotentiaal van de zoutbrug en, door de hoge weerstand, de correctie voor het  $iR$ -verval in de oplossing sterk beïnvloeden, dan is het duidelijk, dat het, gezien de vrij geringe grootte van bijv. de substitutie-effecten, zeer moeilijk is resultaten van verschillende auteurs te vergelijken.

Het feit, dat de halveringspotentialen, verklaarbaar of voorshands onverklaarbaar, op verschillende wijze van de pH afhankelijk zijn, maakt dat het gehele beeld van het polarogram zich bij verandering van de zuurgraad kan wijzigen. De afscheidingspotentiaal van de waterstofionen trekt zich bij verhoging van de pH snel terug naar negatievere waarden; golven, die in zuur milieu door de waterstofgolf overdekt waren, worden derhalve langzamerhand zichtbaar.

Een voorbeeld hiervan is de reductie van benzaldehyde:

Bij lage pH-waarden vindt men slechts één golf met een hoogte, die wijst op een verbruik van één electron per molecule:



Bij hogere pH-waarden wordt een tweede golf zichtbaar, de totale hoogte daarvan is twee maal die van de eerste golf, blijkbaar kan het gevormde radicaal nu doorgereduceerd worden tot  $C_6H_5CH_2OH$ .

$$C_6H_5CHO + 2e + 2H^+ \rightarrow C_6H_5CH_2OH$$

De twee golven verschuiven echter niet in dezelfde mate met de pH en versmelten bij ongeveer  $pH=6$ <sup>13)</sup>.

#### Andere complicaties:

Gaat het hier nog om golfhoogten, die geheel door diffusie bepaald en beperkt worden, en dus met behulp van de vergelijking van *Ilkovic* berekenbaar zijn, anders wordt het geval bij het voor het eerst door *Müller* en *Baumberger* beschreven pyrodruivenzuur. Ook hier vindt men in zuur en alkalisch milieu slechts een golf, daartussen twee golven, met een constante gezamenlijke hoogte. De tweede golf wordt echter langzamerhand groter t.o.v. de eerste.

*Müller* en *Baumberger* schreven dit gedrag toe aan de verschuiving van het evenwicht tussen keto- en enolvorm, de eerste golf zou dan de ketovorm vertegenwoordigen.<sup>14)</sup>

*Brdicka*<sup>15)</sup> heeft aangetoond, dat dit onmogelijk het geval kan zijn. De reactiesnelheid van de keto-enol omzetting is zeer klein en bovendien vertoonde het phenylglyoxylzuur  $C_6H_5CO-COOH$ , dat geen keto-enol tautomerie kan bezitten, hetzelfde gedrag.

Volgens *Brdicka* behoort de eerste golf bij de reductie van het vrije zuur, de tweede bij die van het ion. Het merkwaardige is nu, dat het evenwicht zich niet snel instelt, in dat geval zou men alleen de eerste golf moeten vinden; het ion zou zeer naleveren en bij dezelfde potentiaal gereduceerd worden. Zou het evenwicht zich in het geheel niet instellen, dan zou de

verhouding van de twee vormen en dus van de twee golfhoogten beschreven kunnen worden met behulp van de vergelijking van *Henderson-Hasselbach*

$$pH = pK + \log \frac{c_{ion}}{c_{mol}} = pK + \log \frac{i_{d2}}{i_{d1}}$$

Ook dit is niet zo; past men deze vergelijking toe, dan vindt men een pK, die vele eenheden te hoog uitvalt.

Het zuur wordt dus uit het ion nageleverd, echter met beperkte snelheid. Dientengevolge is de eerste golf evenveel te hoog, als de tweede te laag is; het deel van de stroom, dat door de nalevering bepaald wordt, noemt men de *kinetische stroom*. Een ander voorbeeld hiervan vinden wij bij de reductie van het formaldehyde, de golfhoogte wordt hier bijna geheel beperkt door de reactiesnelheid van de dehydratering van het formaldehydehydraat tot het reduceerbare aldehyde.

Dergelijke kinetische golven zijn geheel onafhankelijk van de vergelijking van *Ilkovic* en derhalve ook van de hoogte van het kwikniveau. Zoals bekend is de hoogte van een door diffusie beïnvloede golf evenredig met  $m^{2/3} t^{1/6}$  of, omgewerkt, met  $h^{1/2}$ .

De temperatuurcoëfficiënt is veel groter, dan die van diffusiegolven.

Een ander merkwaardig verschijnsel is eveneens door *Brdicka* onderzocht.<sup>16)</sup> Bij het polarograferen van verdunde oplossingen met methyleenblauw treedt een abnormaal golfje op, voordat de normale golf bij de met de redoxpotentiaal overeenkomende  $E_3$  begint. Verdunnen van de oplossing heeft alleen invloed op de hoogte van de normale golf, deze is bij een zekere verdunning geheel verdwenen, eerst daarna neemt ook de hoogte van het abnormale golfje af. Men kan deze verschijnselen als volgt verklaren: Het reductieproduct, leukomethyleenblauw, wordt aan de d.k.e. geadsorbeerd, dit vergemakkelijkt de reductie. Men kan dit effect vergelijken met het effect van de amalgaamvorming op de reductie van de alkalimetalen. De plaats aan het druppeloppervlak is echter beperkt, zodat slechts een deel van het methyleenblauw bij een positievere potentiaal gereduceerd kan worden, de rest volgt eerst later.

Ook adsorptie van niet reduceerbare bestanddelen van de oplossing kan optreden, kamfer bijv. wordt aan de d.k.e. geadsorbeerd; bij een spanning van ca.  $-1.3$  V echter plotseling gedesorbeerd. De capaciteit van de dubbellaag verandert hierdoor en de kleine „non-faradaic current”, die hiervan het gevolg is, veroorzaakt een klein golfje.

Adsorptie kan bovendien tot gevolg hebben, dat de normale reductiegolf van een depolarisator uitgesteld wordt tot na de desorptie. Ook dit verschijnsel kan bij kleine concentraties aanleiding geven tot een splitsing in twee golven.

#### Interpretatie van polarogrammen.

De eerste stap, die gedaan moet worden bij de interpretatie van een polarografische golf is de bepaling van het aantal electronen, dat per molecule verbruikt wordt. Hierbij gaat men uit van de vergelijking van *Ilkovic*. De waarden van de diffusiecoëfficiënten, die men gebruiken moet zijn meestal zeer slecht bekend; zij worden ontleend aan die van ongeveer even grote moleculen, waarvan het polarografische gedrag bekend is, of aan die van verwante ionen, waarvan de loopsnelheden bepaald kunnen worden. Ook kan men

de vergelijking van *Stokes-Einstein* gebruiken, om de diffusiecoëfficiënt van niet al te kleine moleculen te berekenen. Daar men er zeker van is, dat in het geval van een diffusiegolf en slechts één verlopend electrodeproces, het aantal electronen per molecule een geheel getal moet zijn, is de onnauwkeurigheid van de bovenstaande methodes geen groot bezwaar.

Al deze methodes falen echter, indien  $n$  groot wordt. Het bekende voorbeeld hiervan is de reductie van pikrinezuur. In zuur milieu werd een golf gevonden, overeenkomende met ongeveer 16 à 18 electronen per molecule.

In dergelijke gevallen kan men zijn toevlucht nemen tot coulometrische methodes. Men reduceert de stof in grotere hoeveelheid aan een grote kwikkathode. Gedurende het gehele experiment houdt men de kathodepotentiaal op een vaste waarde, die men aan een vooraf opgenomen polarogram kan ontlenen. Met behulp van een coulometer in de stroomkring, gaat men na hoeveel electriciteit er voor het geheel reduceren van de stof nodig geweest is. *Lingane*<sup>17)</sup> vond met deze methode in het boven aangehaalde geval een hoeveelheid van 17 electronen per molecule pikrinezuur. Daar de volledige reductie van alle  $\text{NO}_2$ -groepen tot  $\text{NH}_2$  18 electronen vereist, zou dit kunnen betekenen, dat er koppeling tot een hydrazoverbinding optreedt. Men moet natuurlijk wel voorzichtig zijn met het trekken van conclusies uit experimenten, die genomen zijn onder zo geheel verschillende omstandigheden, als de polarografische.

Op praeparatieve schaal heeft o.a. *Stracke*<sup>9)</sup> de coulometrie toegepast, ter bevestiging van zijn conclusies uit polarogrammen van organische halogeenvbindingen.

Naast de bepaling van het aantal verbruikte electronen uit de golfhoogte, kan men trachten deze grootheid uit de helling van de golf te vinden. Een grafiek van  $E$  tegen  $\log(i_r - i)/i$  moet immers een rechte met een helling van  $0.059/n$  opleveren. Inderdaad vindt men in de meeste gevallen een rechte, de hieruit berekende waarde voor  $n$  wijkt echter meestal sterk af van de uit de vergelijking van *Ilkovic* gevondene. Het verband geldt dan ook slechts voor reversibele processen. Het feit, dat men dikwijls op deze wijze  $n=1$  vindt, gevoegd bij de afhankelijkheid van de pH, die voor vele irreversibel gereduceerde verbindingen toch een verandering van ongeveer 60 mV per pH eenheid bedraagt, wijst er op, dat de eerste stap in dergelijke reducties een overgang van één electron en de aanhechting van één proton is. Dit proces is dan reversibel en bepalend voor de potentiaal.

Voor de interpretatie is dus na het bepalen van  $n$ , de afhankelijkheid van de pH van groot belang.

Ook het verband tussen golfhoogte en concentratie, moet men niet slechts voor analytische doeleinden nagaan. Het niet evenredig zijn van  $i_d$  en  $C$  kan er op wijzen, dat het electrodeproces concurrentie ondervindt van een chemische nevenreactie. Dit werd aangetoond door *Stocesova*<sup>18)</sup> bij de tweede reductietrap van het nitrobenzeen. Bij de eerste trap ontstaat hier onder opneming van 4 electronen, phenylhydroxylamine, bij de tweede trap gaat de reductie door tot aniline. Deze tweede trap verloopt vermoedelijk over het radicaal  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}^\cdot$ . Het blijkt nu, dat alleen bij concentraties beneden  $10^{-4}$  M, de tweede golf half zo groot is als de eerste. Bij hogere concen-

tratie neemt de tweede golf niet meer evenredig met de concentratie toe; de reactie:

$2 \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NH-NHC}_6\text{H}_5$ , onttrekt een steeds groter deel der radicalen aan verdere reductie tot aniline.

Ook de omzetting:

$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHOH} \rightarrow \text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{OH}$ , zou een deel van het nitrobenzeen aan volledige reductie kunnen onttrekken. Invloed op de vorm van het polarogram kan een dergelijke reactie echter slechts dan hebben, als de reactiesnelheid zo groot is, dat een merkbare hoeveelheid stof, gedurende het leven van een druppel, omgezet wordt.

Voor het nagaan van de mogelijkheid van kinetische begrenzing, is het aan te raden, zowel de temperatuurscoëfficiënt van de golfhoogte, als de afhankelijkheid van het kwikniveau te onderzoeken.

#### Toepassingen:

De voornaamste toepassing van de polarografie van organische verbindingen ligt ongetwijfeld op analytisch terrein. Bij het kiezen van het milieu, waarin men de polarogrammen wil opnemen, spelen de hierboven besproken invloeden een grote rol; de moeilijkheden, die men ontmoet, liggen echter voornamelijk bij het voorbereiden van het monster. De problemen zijn dus meer van algemeen analytische aard en liggen buiten het bestek van deze voordracht.

#### Reactiesnelheden:

Voor het meten van reactiesnelheden kan de polarografie dikwijls met vrucht gebruikt worden. Zo werd bijvoorbeeld de snelheid van de overgang van nitroaethaan en andere aliphatische nitroverbindingen in de niet-reduceerbare aci-vorm polarografisch vervolgd.<sup>19)</sup>

Een ander voorbeeld is de additie van aromatische aldehyden met derivaten van acetophenon tot chalconen.<sup>20)</sup>

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} + \text{H}_3\text{CCOC}_6\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOC}_6\text{H}_5$   
De halveringspotentialen bij  $\text{pH}=7$  zijn resp. 1.32, 1.54 en 0.92.

De reactiesnelheid wordt bepaald door het meten van de in hoogte toenemende chalkongolf.

#### Redoxpotentialen:

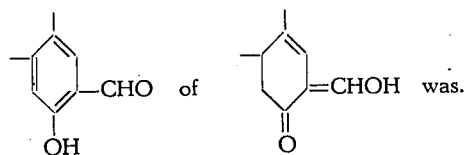
Het meten van redoxpotentialen is polarografisch zeer eenvoudig uit te voeren. Een nadeel is, dat de meting niet zo nauwkeurig is, als de potentiometrische. Hier staat echter tegenover, dat men slechts een van de beide componenten in handen behoeft te hebben; het electrodeproces levert de andere en bij de halveringspotentiaal zijn beiden aan het druppeloppervlak in gelijke hoeveelheid aanwezig. Het systeem blijft voor meting toegankelijk, ook indien een van beide vormen weinig stabiel is.

#### Constitutiebepaling:

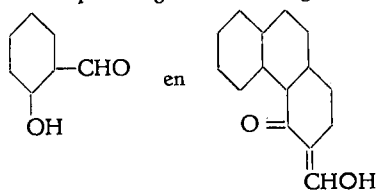
Bij twijfel tussen twee mogelijke structuren kan het polarografische gedrag vergeleken worden met dat van modelstoffen, een methode, die dikwijls tot succes voert.

Zo polarografeerde *Santavy* colchiceïne, waarbij twijfel bestond of de structuur van de ring, die de carbonylgroep bevatte:





De stof werd polarografisch vergeleken met



De polarogrammen bleken bijna identiek met die van het salicylaldehyde, hetgeen dus een sterke aanwijzing ten gunste van de eerste structuur was. <sup>21)</sup>

Kan men op deze wijze tot goede resultaten komen, in het algemeen moet toch de hulp van de polarografie bij de structuurbevestiging niet overschat worden. De optische methodes zijn zeker veel gevoeliger voor kleine structuurverschillen, dan de weinig gedetailleerde polarogrammen.

Amsterdam, 22 Maart 1954.

- 1) Wawzonek, S., *Anal. Chem.* **26**, 65 (1954).
- 2) Müller, O. H., in *Phys. Methods of Organic Chemistry*, Ed. Weissberger, A., Vol. II, 1115, Interscience Publ. New York 1946.
- 3) Kolthoff, I. M. & Lingane, J. J., *Polarography*, Interscience Publ. New York, London, 2nd Edition 1952.
- 4) Stackelberg, M. van, *Polarographische Arbeitsmethoden*, Walter de Gruyter & Co, Berlin 1950.
- 5) Page, J. E., *Quart. Revs.* **6**, 262, (1952).
- 6) Souchay, M. P., *Chim. anal.* **34**, 241, 275 (1952).
- 7) Hanus, V., *Proc. I Intern. Polarograph. Congress Prague*, Part III, 132 (1952).
- 8) Zuman, P., *Proc. I Intern. Polarograph. Congress Prague*, Part III, 177 (1952).
- 9) Stackelberg, M. von & Stracke, W., *Z. Elektrochem.* **53**, 118 (1949).
- 10) Fields, M., Valle Jr, C. & Kane, M., *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 421 (1949).
- 11) Pearson, J., *Trans. Faraday Soc.* **44**, 692 (1948).
- 12) Elving, Ph. J., en medew., *Anal. Chem.* **23**, 1218 (1951).
- 13) Tokuyoka, M., *Collection Czechoslov. Chem. Commun.* **7**, 392 (1935).
- 14) Müller, O. H., & Baumberger, J. P., *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 590 (1939).
- 15) Brdicka, R., *Collection Czechoslov. Chem. Commun.* **12**, 212 (1947).
- 16) Brdicka, R., *Z. Elektrochem.* **48**, 278 (1942).
- 17) Lingane, J. J., *J. Am. Chem. Soc.* **67**, 1916 (1945).
- 18) Stocesova, D., *Collection Czechoslov. Chem. Commun.* **14**, 615 (1949).
- 19) Miller, E. W., Arnold, A. P., Astle, M. J., *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 3971 (1948).
- 20) Schraufstatter, E., *Experientia* **4**, 192 (1948).
- 21) Santavy, F., *Collection Czechoslov. Chem. Commun.* **12**, 422 (1947).

## Het ontstaan van een polarografisch analysevoorschrift voor een technisch product

### (Bepaling van maleïnezuuranhydride en naphtochinon 1-4 in phtaalzuuranhydride)

door E. Barendrecht, 545.33(083.133) : 547.462.3 : 547.655.6

Staatsmijnen in Limburg, Centraal Laboratorium Geleen

An exposition is given of the preparation of a polarographic procedure for the determination of maleic anhydride and naphthoquinone 1-4 in phthalic anhydride.

The curious behavior of maleic acid at different pH was a reason to execute an analogous research of the fumaric acid.

Suggestions are given for an interpretation of the phenomena observed.

#### 1. Inleiding.

Een van de belangrijkste facetten van de polarografie is haar toepassing in de analyse. Als zodanig vormt ze een welkome aanvulling op reeds bekende methodes. Hoewel haar betekenis door sommige analytici wel eens wordt overschat (en, uit reactie door anderen wordt onderschat!), kan toch wel gezegd worden, dat haar plaats in het arsenaal van analysemethodes definitief is. Op de vraag, *wanneer* deze methode kan worden toegepast, zal hier niet worden ingegaan.

Een feit is, dat dikwijls het antwoord op deze vraag beheerst wordt door de persoonlijke smaak. Dit is het typische gevaar van toenemende specialisatie.

Wel zal worden ingegaan op de vraag, *hoe* deze methode aan een gesteld doel het beste beantwoordt.

Het antwoord op deze vraag kan natuurlijk niet resulteren in een „methodiek voor het oplossen van een analyseprobleem”, maar zal moeten worden gezocht in een logische aanpak van het probleem. Als voorbeeld is gekozen de polarografische bepaling van maleïnezuuranhydride en naphtochinon 1-4 in phtaalzuuranhydride (technisch product).

Phtaalzuuranhydride kan worden verkregen door katalytische oxydatie van naphhtaleen. Als tussenproduct treedt op het naphtochinon 1,4, waaruit bij voortgezette oxydatie ook een weinig maleïnezuuranhydride wordt gevormd. Beide componenten zijn reduceerbaar aan de D.K.E.

Gemakshalve zullen de volgende afkortingen worden gebruikt:

D.K.E. = druppelende kwikelectrode,  
V.C.E. = verzadigde calomelelectrode.

Tabel I. Maleïnezuur.  $i_d = f(\text{pH})$  en  $E_{1/2} = f(\text{pH})$ .

| pH           | 1.88  | 2.69  | 4.33  | 5.26  | 5.86  | 6.60  | 7.58  | 8.98  | 9.41  | 10.48 |               |
|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---------------|
| $i'_d$       | 3.34  | 3.36  | 3.29  | 2.59  | 1.58  | 0.21  |       |       |       |       | $\mu\text{A}$ |
| $-E'_{1/2}$  | 0.665 | 0.775 | 1.090 | 1.155 | 1.165 | 1.185 |       |       |       |       | V.V.C.E.      |
| $i''_d$      |       |       |       | 0.50  | 1.52  | 2.44  | 2.30  | 0.84  | 0.34  | 0.0   | $\mu\text{A}$ |
| $-E''_{1/2}$ |       |       |       | 1.42  | 1.390 | 1.390 | 1.435 | 1.540 | 1.570 |       | V.V.C.E.      |
| 3e golf      |       |       |       |       |       | ?     | ?     |       |       |       |               |

Maleïnezuur (maleïnezuuranhydride hydrolyseert in water snel tot maleïnezuur) is immers zeer reactief, omdat de dubbele binding geconjugeerd is met de carboxylgroep en van chinonen is bekend, dat zij aan de D.K.E. reversibel reageren. Om evenwel de gunstigste analyse-omstandigheden vast te leggen, werd de invloed van het milieu, in het bijzonder van de pH op de diffusiestroom ( $i_d$ ) en de halveringspotentiaal ( $E_{1/2}$ ) van beide componenten nagegaan. De trans-vorm, fumaarzuur, werd eveneens in het onderzoek betrokken, omdat het gedrag van de cis-vorm, maleïnezuur, hiertoe aanleiding gaf.

De betekenis van een buffer bij de electroreductie van organische verbindingen is bekend. Wij zouden in ons geval een geschikte buffer kunnen creëren, door het monster in loog op te lossen en door toevoegen van een zuur de pH in te stellen (biphtalaatbuffer). Deze methode heeft echter het bezwaar, dat niet alle naphthochinon 1-4 oplost (waardoor ook maleïnezuur blijft geocludeerd); bovendien vinden in alkalisch milieu allerlei irreversibele omleggingen van het naphthochinon 1-4 plaats. Vandaar, dat het monster vooraf wordt opgelost in een met water mengbaar organisch oplosmiddel, bijv. aceton. Verder zal blijken, dat de reductie van maleïnezuur gestoord wordt door die van naphthochinon 1-4. Het is dus noodzakelijk beide componenten te scheiden.

## 2. Polarografie van maleïnezuur en fumaarzuur.

Het gedrag van maleïnezuur en fumaarzuur werd reeds uitvoerig bestudeerd door Elving c.s. 1), 2), 3).

Toch konden hun resultaten door ons niet direct worden overgenomen, omdat het analysemateriaal noodzakelijk een andere grondoplossing eiste.

Bovendien kon de door hen gegeven interpretatie van het polarografische gedrag van maleïnezuur en fumaarzuur ons niet bevredigen (zie Discussie).

### Experimenten en resultaten.

De polarogrammen werden opgenomen met een door ons geconstrueerd apparaat. Een 5 mV Brown Electronik Potentiometer fungeerde als recorder. De D.K.E. werd gecommandeerd („knock-off“). Bij een constante druppeltijd van ca. 2,0 sec bedroeg het product  $m^{2/3} \times t^{1/6}$  over het gehele potentiaalgebied  $0.947 \text{ mg}^{2/3} \times \text{sec}^{-1/2}$ . Een V.C.E (tegenelectrode) werd door middel van een agarnitratbrug met de cel verbonden.

De grondoplossingen bevatten 40 ml Britton-Robinsonbuffer (0.1 M aan fosforzuur, azijnzuur en boorzuur elk) per 100 ml. De pH kan worden gevarieerd van 1.8—12 door toevoegen van natronloog. Bovendien bevat de grondoplossing 5 volume-% aceton.

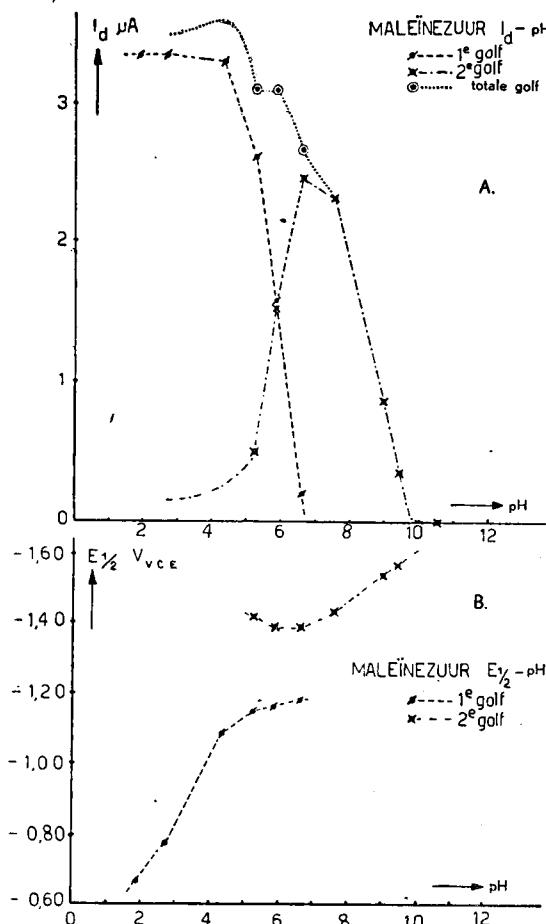
De oplossing werd zuurstofvrij gemaakt door gedurende minstens 15 min stikstof (vooraf geleid door

water met 5 volume-% aceton) door de oplossing te leiden.

Het polarografisch gedrag van maleïnezuur en fumaarzuur (beide  $10^{-3} \text{ M}$ ) werd nagegaan van pH ca. 2 af tot 10 à 12. Evenzo werd voor maleïnezuur het concentratiegebied  $2 \times 10^{-5}$  tot  $2 \times 10^{-3} \text{ M}$  bij pH ca. 2 onderzocht. De temperatuur bedroeg bij al deze metingen  $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$ . Na afloop van de bepaling werd de pH bepaald.

### Maleïnezuur.

$i_d = f(\text{pH})$  — tabel I en figuur 1a —. De reductie van maleïnezuur aan de D.K.E. verloopt tot pH ca. 7 in twee trappen (zie bijv. fig. 3) in diè zin, dat de eerste trap, welke bij lage pH praktisch samenvalt met de totale trap, bij stijgende pH geleidelijk kleiner wordt en tenslotte bij pH ca. 7 onherkenbaar is. Tot deze pH is de daling van de totale diffusiestroom met stijgende pH betrekkelijk gering. Bij grotere pH neemt de totale trap (= oorspronkelijk de tweede trap) snel

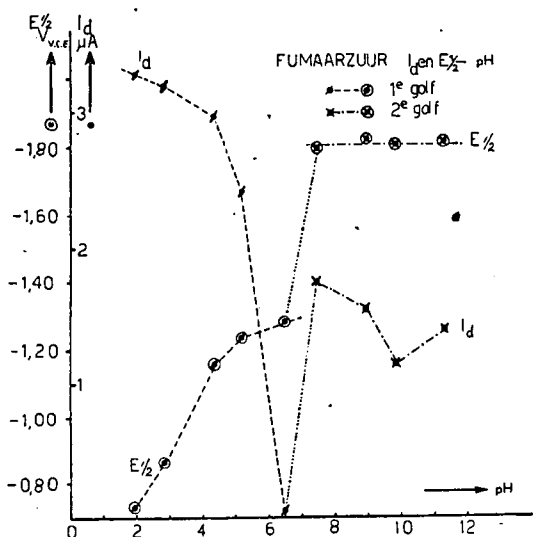


1a. Maleïnezuur. Verband tussen  $i_d$  en pH.

1b. Maleïnezuur. Verband tussen  $E_{1/2}$  en pH.

Tabel II. Fumaarzuur.  $i_d = f(\text{pH})$  en  $E_{1/2} = f(\text{pH})$ .

| pH           | 1.93  | 2.82  | 4.34  | 5.20  | 6.49  | 7.42 | 8.92 | 9.82 | 11.3 |               |
|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|------|---------------|
| $i'_d$       | 3.30  | 3.19  | 2.97  | 2.43  | 0.05  |      |      |      |      | $\mu\text{A}$ |
| $-E'_{1/2}$  | 0.730 | 0.865 | 1.160 | 1.240 | 1.285 |      |      |      |      | V.V.C.E.      |
| 2e golf      |       |       |       | ?     | ?     |      |      |      |      |               |
| $i''_d$      |       |       |       |       |       | 1.74 | 1.54 | 1.15 | 1.4  | $\mu\text{A}$ |
| $-E''_{1/2}$ |       |       |       |       |       | 1.80 | 1.82 | 1.81 | 1.82 | V.V.C.E.      |



2. Fumaarzuur. Verband tussen  $i_d$  en pH en tussen  $E_{1/2}$  en pH.

Evenzo is het verloop van de halveringspotentiaal van de tweede trap met de pH boven pH ca. 6.5 lineair. De daling bedraagt nu slechts ongeveer 73 mV per pH-eenheid.

$i_d = f([C])$ . — Uit fig. 1a volgt, dat voor analytische doeleinden het beste een golf, opgenomen bij  $\text{pH} \leq 2$  kan worden benut. Bij pH 2 is de verhouding  $i'_d/[\text{maleïnezuur}]$  in het concentratiegebied  $2 \times 10^{-5}$  tot  $2 \times 10^{-3}$  M vrijwel constant.

Toevoeging van phtalaat tot ongeveer 0.05 M wijzigd het bovenvermelde beeld niet principieel.

#### Fumaarzuur.

$i_d = f(\text{pH})$  — tabel II en figuur 2 —. Aanwijzingen voor een tweede golf zijn alleen gevonden in het pH gebied 4.5 tot 6.5. Bij pH ca. 6.5 treedt een scherp minimum op. De fumaarzuurgolf blijft evenwel ook in alkalisch milieu bestaan.

$E_{1/2} = f(\text{pH})$  — tabel II en figuur 2 —. Tot pH ca. 4.5 daalt de halveringspotentiaal lineair met ongeveer 180 mV per pH-eenheid, daalt daarna langzamer, maar springt bij pH 6.5 plotseling over op de constante waarde  $-1.8 \text{ V.V.C.E.}$

#### Discussie.

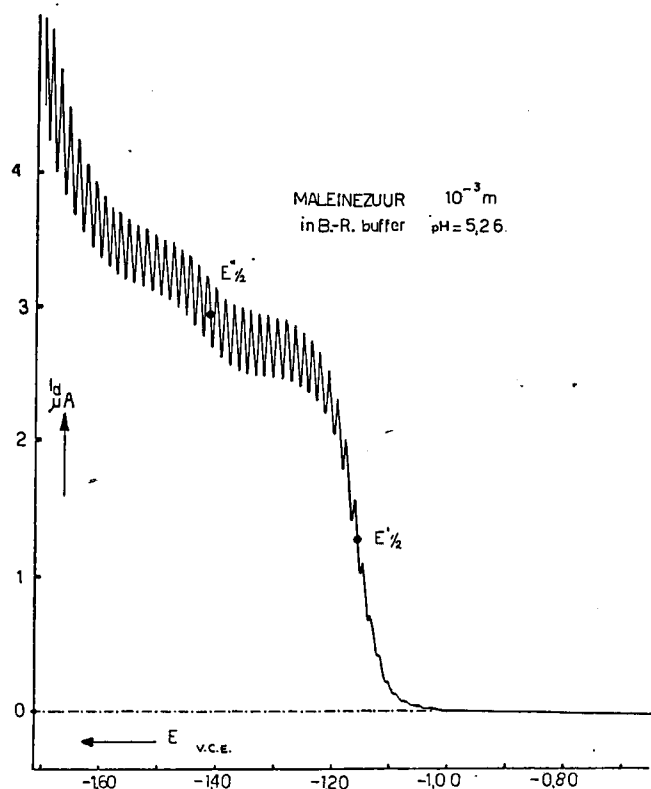
Vatten we de resultaten samen, dan krijgen we het volgende beeld:

In het met de D.K.E. toegankelijke potentiaalgebied is de reductie van maleïnezuur slechts mogelijk tot pH ca. 10, terwijl reductie van fumaarzuur zowel in zuur als in alkalisch milieu mogelijk is, echter met uitzondering van een klein gebied rondom pH 6.5. Onverwachte wijzigingen in het diffusiestroomverloop vinden hun duidelijke weerslag op de halveringspotentiaal.

Wij kunnen nu de volgende veronderstellingen maken:

1. De reductie verloopt over twee stadia; vandaar het optreden van twee golven bij maleïnezuur. Dit is de opvatting van *Elving* c.s.<sup>3)</sup>. Zij kwamen hiertoe op grond van een concentratie-effect van de buffer en in mindere mate ook van het indifferent electrolyt op de maleïnezuurgolf bij  $\text{pH} = 5.9$ . Bij kleine bufferconcentratie (0.1 M) verschijnen nl. twee golven, welke bij grote bufferconcentratie (1 M) in elkaar overgaan. Daalt de pH, dan blijven echter ook bij grote bufferconcentratie de beide golven bestaan. Zoals zij zelf toegeven, strijdt dit verschijnsel met genoemde opvatting. Immers, juist bij een kleinere pH is de concentratie van de protonen-vormende-component van de buffer groter en zou men dus een ineensmelten van de twee golven mogen verwachten.

Echter kunnen nog meer contra-argumenten worden aangevoerd. Spelen kinetische effecten geen rol, dan zouden de golven zich ongeveer moeten ver-

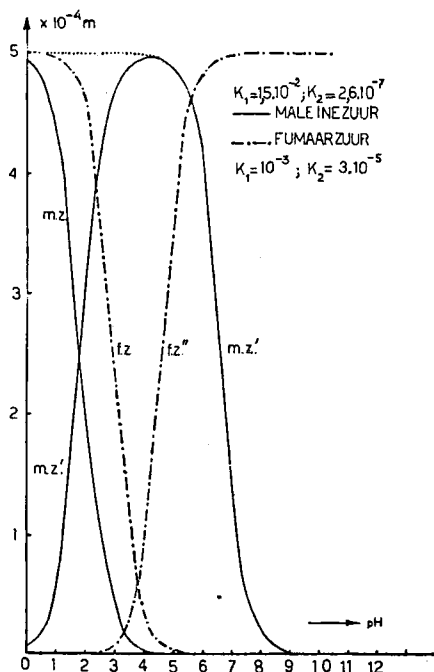


3. Maleïnezuur. Optreden van twee golven.

in grootte af om bij pH ca. 10 geheel te verdwijnen.

$E_{1/2} = f(\text{pH})$  — tabel I en figuur 1b —. Tot pH ca. 5 vallen de halveringspotentialen van de eerste en de totale trap vrijwel samen. De daling bedraagt ongeveer 180 mV per pH-eenheid.

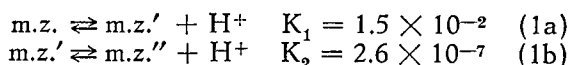
houden als 1 : 1. Dit is echter niet het geval. Treden wel kinetische effecten op, dan kunnen wij niet inzien, hoe het gedrag van maleïnezuur en fumaarzuur in zuur en alkalisch milieu moet worden verklaard.



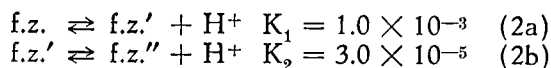
4. Verloop van [m.z.] en [m.z.' resp. van [f.z.] en [f.z.''] met de pH bij een totale zuurconcentratie van  $5 \times 10^{-4}$  M.

2. Het is daarom eenvoudiger het gedrag van maleïnezuur en fumaarzuur te beschrijven als de resultante van de reductie van het niet-, half- en geheel gedissocieerde zuur.

**Maleïnezuur:**



**Fumaarzuur:**



Deze opvatting, door Elving c.s. wel genoemd, maar voor onmogelijk gehouden vanwege het concentratie-effect, is in staat het gedrag goed te beschrijven. Inderdaad is het verschijnsel van het concentratie-effect moeilijk te verklaren, maar een feit is, dat wijzigingen in het milieu reeds grote verschuivingen kunnen veroorzaken van de halveringspotentiaal van organische verbindingen. Merkwaardig genoeg negeren zij — ook de door hen geconstateerde — anomalieën in het  $i_d$ -pH verloop.

Nemen wij nu verder aan, dat m.z.'' en f.z.' in het toegankelijk potentiaalgebied niet reduceerbaar zijn, dan is hiermee in grote trekken het  $i_d$ -pH verloop te verklaren.

Berekenen we nl. aan de hand van de dissociatieconstanten van m.z. en f.z. de concentraties van m.z. en m.z.', evenzo die van f.z. en f.z.'' bij een totale zuurconcentratie van  $5 \times 10^{-4}$  M, dan zien we, dat er kwalitatieve overeenstemming is met de gevonden resultaten (figuur 4). Dat de afwijkingen in werkelijkheid bij hogere pH optreden, kan eenvoudig verklaard worden uit het optreden van kinetische effecten (tabel III). Immers zal bijv. het door reductie weggenomen m.z. worden nageleverd uit m.z.', zodat de schijnbare [m.z.] groter is dan de reële bij een bepaalde, con-

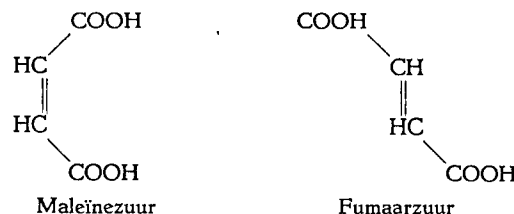
stante pH (oplossing gebufferd). Afwijkingen van de tweede orde kunnen veroorzaakt worden door een verandering van de dissociatieconstanten bij toevoegen van aceton.

Tabel III.

Maleïnezuur  $10^{-3}$  M; pH 5.82; temp. 25° C; geen „knock off". Invloed van de kwikdruk (h) op de grootte van  $i_d'$  en  $i_d''$ . Illustratie van het kinetische effect op  $i_d'$ .

| h in cm | $\sqrt{h}$ | $i_d'$ in $\mu A$ | $i_d' : \sqrt{h}$ | $i_d''$ in $\mu A$ | $i_d'' : \sqrt{h}$ | $i_d$ totaal in $\mu A$ | $(i_d) : \sqrt{h}$ totaal |
|---------|------------|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|-------------------------|---------------------------|
| 50      | 7.07       | 2.21              | 0.313             | 1.18               | 0.167              | 3.39                    | 0.48                      |
| 60      | 7.75       | 2.35              | 0.303             | 1.23               | 0.159              | 3.58                    | 0.46                      |
| 70      | 8.37       | 2.46              | 0.294             | 1.58               | 0.189              | 4.04                    | 0.48                      |
| 80      | 8.94       | 2.56              | 0.286             | 1.82               | 0.204              | 4.38                    | 0.49                      |
| 90      | 9.49       | 2.65              | 0.279             | 1.97               | 0.208              | 4.62                    | 0.49                      |
| 100     | 10.00      | 2.74              | 0.274             | 2.18               | 0.218              | 4.92                    | 0.49                      |

Er rest ons nog een verklaring te zoeken voor de veronderstelling dat m.z.'' en f.z.' in het toegankelijke potentiaalgebied niet reduceerbaar zijn aan de D.K.E. Wij kunnen slechts een suggestie doen.



De electronendichtheid ter plaatse van de dubbele band zal tenslotte beslissen over het moeilijk of gemakkelijk reduceerbaar zijn van de verbinding. Vergelijken wij m.z.' en f.z.' met elkaar, dan zien wij, dat beiden een -I effect van de electrophiele COOH-groep en een +I effect van de COO<sup>-</sup>-groep onder vinden. Bij f.z.' zal dit resulteren in een grotere electronendichtheid ter plaatse van de dubbele band. Bij m.z.' zal dit in mindere mate het geval zijn door optredende protomerie (waterstofbrug), zodat de electronendichtheid ter plaatse van de dubbele band geringer is: m.z.' is dus gemakkelijker reduceerbaar dan f.z.' Dit komt ook tot uiting in de geringe waarde van  $K_2$  van maleïnezuur:  $2.6 \times 10^{-7}$ ; het proton is dus stevig gebonden. Vergelijken we m.z.'' en f.z.'' met elkaar, dan mogen we verwachten, dat tengevolge van de inductieve effecten van de beide COO<sup>-</sup>-groepen de electronendichtheid ter plaatse van de dubbele band betrekkelijk groot is. Bij m.z.'' zal dit effect nog versterkt worden door het veldeffect. Dit klopt met de feiten: f.z.'' is moeilijk reduceerbaar ( $E_{\frac{1}{2}} = -1.8$  V<sub>V.C.E.</sub>); m.z.'' is niet meer reduceerbaar. De vraag rijst, waarom f.z.'' wel en f.z.' niet reduceerbaar is.

„Reduceerbaar" betekent echter steeds: reduceerbaar in het bij een bepaalde pH toegankelijke potentiaalgebied.

Waarschijnlijk is f.z.' gemakkelijker reduceerbaar dan f.z'', maar dit is bij pH 6.5 niet na te gaan: de f.z.'-golf is blijkbaar de waterstofgolf reeds gepasseerd!

Naast het „waarom" van het al of niet reduceerbaar zijn van een bepaalde vorm, blijft de vraag naar het „hoe" van de reductie. Een n-bepaling met behulp van de Ilkovič-vergelijking levert de waarde  $n = 2.08$  op ( $D_{\frac{1}{2}} = 2.82 \times 10^{-3}$  cm. sec<sup>-1/2</sup>; berekend volgens formule blz. 58, lit. 6). De reductie gaat dus tot barn-

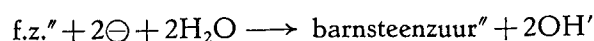
steenzuur ( $n = 2$ ). De vorming van atomaire waterstof door reductie van protonen kan moeilijk als de potentiaal bepalende eerste stap worden aangemonen<sup>7</sup>), afgezien nog van het feit, dat dan de  $E_{1/2}$ 's (bij gelijke pH) voor maleïnezuur en fumaarzuur identiek zouden moeten zijn. Aangezien echter de totaal reductie irreversibel verloopt en de  $E_{1/2}$  kennelijk van de pH afhankelijk is, moet in de eerste stap een reversibele opname van een proton plaats vinden. De reductie van m.z., m.z.' en f.z. verloopt dus waarschijnlijk als volgt:

1e stap: de geactiveerde dubbele binding neemt reversibel een electron en een proton op; deze stap is bepalend voor de potentiaal;

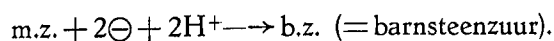
2e stap: het gevormde radicaal neemt irreversibel een electron en een proton op.

De reductie van f.z." is kennelijk onafhankelijk van de pH. ( $E_{1/2}$  constant).

Waarschijnlijk verloopt de reductie hier aldus:



Een bevestiging van het hierboven voorgestelde reductiemechanisme is de fraaie overeenstemming tussen de hieronder berekende en de experimenteel gevonden daling van 180 mV per pH-eenheid voor maleïnezuur. De brutovergelijking luidt:



Nemen we aan — zoals we boven voorgesteld hebben — dat de eerste, de potentiaal bepalende stap reversibel verloopt, dan geldt: <sup>8)</sup>

$$E = \varepsilon_0 + \frac{0.060}{1} \log \frac{[\text{m.z.}]_0 \times [\text{H}^+]^2}{[\text{b.z.}]_0} \quad (3)$$

Immers voor de eerste, de potentiaal bepalende stap is  $n = 1$  bij  $n$  totaal = 2;  $[\dots]_0$  is het symbool voor de concentratie aan het oppervlak van de D.K.E. en  $[\text{H}^+] = [\text{H}^+]_0$ , omdat de oplossing gebufferd is.

We kunnen (3) ook schrijven als

$$E = \varepsilon_0 + 0.060 \log \frac{[\text{m.z.}]_0 \times [\text{H}^+]^2 \times K}{i} \quad (4)$$

immers  $i = K \cdot [\text{b.z.}]_0$ , waarin  $K =$  diffusiestroom constante.

Verder is

$$[\text{m.z.}]_0 = [\text{M.Z.}]_0 \cdot \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1K_2} \quad (5)$$

$K_1$  en  $K_2$  zijn de dissociatieconstanten van maleïnezuur.

De totale zuurconcentratie aan het oppervlak van de D.K.E. =  $[\text{M.Z.}]_0$  is in zuur milieu bij benadering evenredig met  $(i_d - i)$ .

We vinden dus:

$$E = \varepsilon_0' + 0.060 \log \frac{i_d - i}{i} + 0.060 \log \frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1K_2} \quad (6)$$

of:

$$E_{1/2} = \varepsilon_0' + 0.060 \log \frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1K_2} \quad (7)$$

In tabel IV zijn de bij pH 0, 1, 2, 3, 4, 5 en 6 behorende  $E_{1/2}$ -waarden berekend. Inderdaad vinden we tussen pH 3 en 6 een daling van ca. 180 mV per pH-eenheid. Kinetische effecten zijn ook hier weer verantwoordelijk voor optredende verschuivingen.

Tabel IV.

Berekende waarden (form. (7)) van  $E_{1/2}$  bij verschillende pH voor m.z. ongedissocieerd.

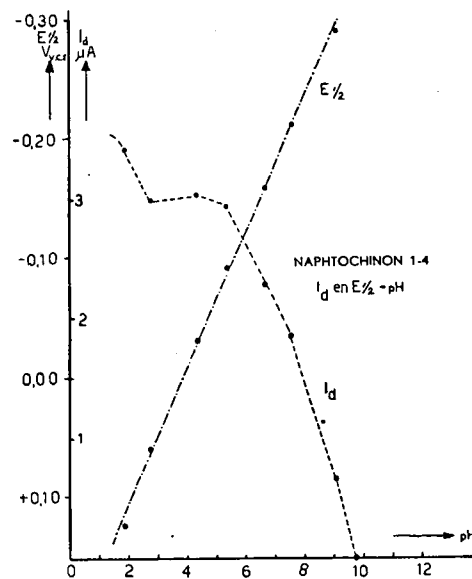
| pH | $E_{1/2}$ mV tegen V.C.E. | $\Delta E_{1/2}$ |
|----|---------------------------|------------------|
| 0  | $\varepsilon_0' - 0$      | 121              |
| 1  | $\varepsilon_0' - 121$    | 143              |
| 2  | $\varepsilon_0' - 264$    | 168              |
| 3  | $\varepsilon_0' - 432$    | 179              |
| 4  | $\varepsilon_0' - 611$    | 180              |
| 5  | $\varepsilon_0' - 791$    | 186              |
| 6  | $\varepsilon_0' - 977$    |                  |

### 3. Polarografie van naphtochinon 1-4.

Over de reductie van chinonen aan de D.K.E. is vrij veel gepubliceerd <sup>9)</sup>. De reductie verloopt reversibel. Over de reductie van naphtochinon 1-4 in het bijzonder is echter weinig gepubliceerd. De schaarse literatuur hierover is echter niet verkrijgbaar (zie: Leybold Polarografische Berichte 1, no. 74 en 459 (1952/3)).

Experimenten en resultaten.

De experimenten werden uitgevoerd zoals beschreven onder 2. De gecommandeerde druppeltijd bedroeg ca. 2.1 sec;  $m^{2/3}t^{1/6}$  bedroeg 0.964 mg  $^{2/3} \times \text{sec}^{-1/2}$ .



5. - Naphtochinon 1-4. Verband tussen  $i_d$  en pH en tussen  $E_{1/2}$  en pH.

$i_d = f(\text{pH})$  — (tabel V en figuur 5). Bij  $\text{pH} < 2.5$  vinden we slechts één reductiegolf. Boven  $\text{pH} 2.5$  ontstaan in toenemende mate nagolven, welke zich ten koste van de hoofdgolf ontwikkelen (fig. 6). Chloride doet de reststroom verdwijnen: de anodische chloridegolf gaat vrijwel zonder onderbreking over in de chinonreductiegolf. Vandaar de voorkeur voor een chloridevrije buffer en het gebruik van een agar-nitratbrug. Bij  $\text{pH} 10$  is de hoofdgolf verdwenen. Toevoeging van phtalaat veroorzaakt in hoge mate een snellere vorming van nagolven. Bij een phtalaatconcentratie van ongeveer 0.05 M is de hoofdgolf reeds bij  $\text{pH} 6$  ver-

Tabel V.  
Naphtochinon 1-4.  $i_d = f(\text{pH})$  en  $E_{1/2} = f(\text{pH})$ .

| pH        | 1.89   | 2.76   | 4.35   | 5.33   | 6.65   | 7.55   | 9.06   | 9.75 |               |
|-----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|------|---------------|
| $i_d$     | 3.43   | 3.01   | 3.05   | 2.95   | 2.28   | 1.85   | 0.65   | 0.0  | $\mu\text{A}$ |
| $E_{1/2}$ | +0.125 | +0.060 | -0.030 | -0.090 | -0.160 | -0.210 | -0.290 |      | V.V.C.E.      |

← nagolven →

dwenen! Eenzelfde effect maar in mindere mate, ver-  
toont aethanol. Vandaar de voorkeur voor aceton als  
oplosmiddel.

$E_{1/2} = f(\text{pH})$  — (tabel V en figuur 5). De halve-  
ringspotentiala van de hoofdgolf verloopt vrijwel  
lineair met de pH. De daling bedraagt ca. 56 mV per  
pH-eenheid.

$i_d = f([\text{naphtochinon 1-4}])$ . Het is duidelijk, dat  
voor analytische doeleinden de golf moet worden op-  
genomen bij een  $\text{pH} \leq 2$ , in tegenstelling tot een in  
de literatuur vermeld voorschift<sup>4)</sup>. Bij pH 2 is de  
diffusiestroom vrijwel een lineaire functie van de con-  
centratie in het gebied  $2 \times 10^{-5}$  tot  $2 \times 10^{-3}$  M.

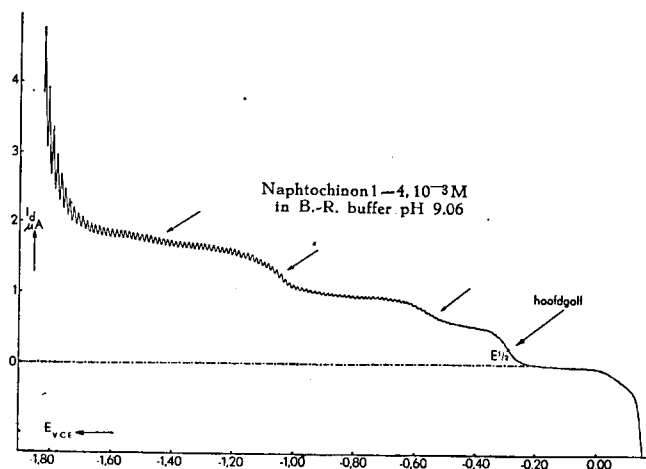
#### Discussie.

Het gedrag van chinonen is reeds uitvoerig bestu-  
deerd. Het  $E_{1/2}$ -pH verloop is in overeenstemming met  
de theorie. Berekenen we voor  $D_{1/2}$   $2.63 \times 10^{-3}$  cm  $\times$   
sec $^{-1/2}$ , dan vinden we volgens de vergelijking van Ilko-  
vič voor  $n$  2.07. De reductie verloopt dus tot het hydro-  
chinon ( $n = 2$ ).

#### 4. De bepaling van maleïnezuur (anhydride) en naphtochinon 1-4 in phtaalzuuranhydride.

Onderlinge beïnvloeding van maleïnezuur en naph-  
tochinon 1-4.

De halveringspotentialen van naphtochinon 1-4 en  
maleïnezuur zijn bij pH 2 resp. +0.12 en -0.7 V ten  
opzichte van de V.C.E. Het is dus duidelijk, dat de  
naphtochinon 1-4-reductie niet gestoord zal worden  
door aanwezig maleïnezuur. Omgekeerd is er specia-  
al in ons geval een zeer hinderlijke storing te ver-  
wachten, omdat het phtaalzuuranhydride dikwijls meer



6. Naphtochinon 1-4. Optreden van nagolven.

dan 10x zoveel chinon als maleïnezuur bevat. Immers  
is de relatief kleine maleïnezuurgolf gesuperponeerd  
op een relatief grote naphtochinon 1-4 golf. Bovendien  
kunnen kleine nagolven van naphtochinon 1-4 het beeld  
eveneens vertroebelen. Het is dus gewenst bij de be-

paling van maleïnezuur het chinon vooraf te verwijde-  
ren. Een fysieke scheidingsmethode (extractie)  
bood hier goede perspectieven. Gordon<sup>5)</sup> c.s. noem-  
den deze combinatie (nl. extractie + polarografie):  
partition polarography (verdelings-polarografie).

De methode is gebaseerd op verschillen in verde-  
ling van twee of meer componenten tussen twee niet  
mengbare oplosmiddelen, bijv. benzeen en water. Ne-  
men we bijv. gelijke volumina benzeen en 0.1 N zout-  
zuur, dan blijft alle maleïnezuur in de waterlaag, terwijl  
van het naphtochinon 1-4 97% in de benzeenlaag over-  
gaat. Bevindt het naphtochinon zich in de waterlaag,  
dan blijft dus na 2x extraheren met benzeen minder  
dan 1% achter.

Toepassing op het analyseprobleem.

#### 1. De bepaling van naphtochinon 1-4.

Los een afgewogen hoeveelheid van het analyse-  
materiaal op in 100 ml aceton (maatkolf); pipetteer  
hiervan 5 ml in een maatkolf van 100 ml en voeg hier-  
aan 40 ml Britton-Robinson-buffer toe. Vul aan tot  
streep met water. Polarografeer de oplossing:  $E_{1/2} =$   
+ 0.12 V.V.C.E.

De hoeveelheid analysemateriaal wordt zodanig ge-  
kozen, dat de uiteindelijke naphtochinon 1-4-concen-  
tratie niet groter is dan  $2 \times 10^{-3}$  M.

#### 2. De bepaling van maleïnezuur.

Los een afgewogen hoeveelheid analysemateriaal  
op in zo weinig mogelijk aceton (20 ml per g). Voeg  
50 ml 0.2 N zoutzuur toe en kook de aceton op het  
stoombad volledig uit, eventueel door enige minuten  
nakoken met gasvlam.

Dit uitkoken moet volledig gebeuren, omdat anders bovenver-  
meld verdelingsevenwicht niet geldt!

Hierbij precipiteren gedeelten van het phtaalzuur-  
anhydride en naphtochinon 1-4. Filtreer na afkoelen  
de oplossing af in een maatkolf van 100 ml, spoel het  
filter na en vul de kolf aan met water. Extraheer de  
oplossing tweemaal met ca. 25 ml benzeen in een  
scheidrecther door beide keren enige minuten te  
schudden. Polarografeer de waterige onderlaag:  
 $E_{1/2} = -0.68$  V.V.C.E.. De hoeveelheid analysemate-  
riaal wordt weer zodanig gekozen, dat de uiteinde-  
lijke maleïnezuurconcentratie niet groter is dan  $2 \times$   
 $10^{-3}$  M.

Tabel VI.

Analyse van een tweetal synthetische phtaalzuuranhydride-  
monsters.

| Bepaling van naphtochinon 1-4<br>in monster met 0.5% maleïne-<br>zuur | Bepaling van maleïnezuur in<br>monster met 5% naphtochinon<br>1-4 |
|-----------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| Aanwezig: 5.00%<br>Gezonden: 5.02, 5.00,<br>5.03%                     | Aanwezig: 0.943%<br>Gezonden: 0.93%, 0.95%                        |
| $E_{1/2} = +0.12$ V.V.C.E.                                            | $E_{1/2} = -0.69$ V.V.C.E.                                        |

## Resultaten.

Maak gebruik van ijkoplossingen, die dezelfde grondoplossing bevatten als boven vermeld. Voeg steeds zoveel ijkoplossing toe, dat ongeveer verdubbeling van de golf optreedt.

In tabel VI zijn de analyse resultaten weergegeven van een aantal synthetische monsters. De nauwkeurigheid en reproduceerbaarheid zijn bevredigend.

Gaarne dank ik Dr. H. W. Deinum en Drs. L. Blom voor hun waardevolle opmerkingen, alsmede de heer W. Martens voor het uitvoeren van de experimenten.

Geleen, Maart, 1954.

- 1) *Warshowsky, B., Elving, Ph. J. and Mandel, J.* in *Anal. Chem.* **19**, 161-4 (1947).
- 2) *Whitnack, G. C.* in *Anal. Chem.* **20**, 658-61 (1948).
- 3) *Elving, Ph. J. and Teitelbaum, C.* in *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 3916-21 (1949).
- 4) U.S. Patent Office 2, 510, 852 (Process for purifying phthalic anhydride), June 1950.
- 5) *Gordon, B. E., and Jones, L. C.* in *Anal. Chem.* **22**, 981-7 (1950).
- 6) *Polarography I and II* (second edition 1952) — *I. M. Kolthoff and J. J. Lingane.*
- 7) *Stackelberg, M. von und Weber, P.* in *Z. Elektrochem.* **56**, 806-14 (1952).
- 8) *Gauguin, R.* in *Anal. Chim. Acta* **7**, 172-184 (1952).

## Boekbesprekingen

678.5/8(083)

*H. Saechtling und W. Zebrowski, Kunststoff-Taschenbuch*, 10. Ausgabe. Carl Hanser Verlag, München, 1954, 11 × 17 cm, 378 pp., geb. DM. 10.80.

Van het in 1936 voor het eerst door F. Pabst samengestelde Kunststoff-Taschenbuch is thans de 10e druk verschenen. De laatste drukken zijn bewerkt door de bovengenoemde auteurs, van wie vooral de eerste geen onbekende is op kunststoffengebied.

In vogelvlucht bestrijkt het werkje het zeer uitgebreide en zich nog steeds uitbreidende terrein van de moderne kunststoffen. Het spreekt vanzelf, dat de bewerkers zich hierbij grote beperkingen hebben moeten opleggen. Het boekje is echter bestemd voor practici, die met kunststoffen op enigerlei wijze bemoeiing hebben en die snel georiënteerd willen worden over een bepaalde kunststof of over een bepaalde groep.

Aan de hand van de volgende indeling kan men zich reeds enigszins een begrip vormen, van hetgeen dit verzamelwerkje behandelt: Einleitung; Lieferformen der Kunststoffe; Verarbeitung und Bearbeitung; Die einzelnen Kunststoffe; Sonder- und Grenzgebiete; Neue Kunststoffe; Typisierung, Normung und Prüfung; Richtwerttafeln; Handelsnahmen für Kunststoffe; Sachregister.

Zeer nuttig zijn de verschillende tabellen, waarin de mechanische en andere eigenschappen van de kunststoffen zijn verzameld. Ook komen er verschillende gegevens in voor over houtvezelplaten en over verschillende veredelde houtproducten (bijv. over lignostone en over gelamineerde, al of niet zwaar samengeperste houtproducten). De normalisatiegegevens hebben uitsluitend betrekking op Duitsland.

De talrijke handelsnamen met de handelsadressen zijn in drie secties verdeeld, die betrekking hebben op Duitsland, op de overige landen behalve de U.S.A. en op de U.S.A. zelf. Ook worden verscheidene Nederlandse kunststofproducten en kunststofproducenten genoemd.

Druk en uitvoering zijn goed verzorgd en de prijs kan niet hoog worden genoemd.

A. J. de Kok.

54(022) : 615

*K. Bodendorf, Kurzes Lehrbuch der Pharmazeutischen Chemie auch zum Gebrauch für Mediziner*, vierte Auflage. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1954, 18 × 25 cm, VII + 482 pp., geb. DM. 31.50.

Een uiteraard kort-bestek-boek (hetgeen de schrijver imperatief beperking in de behandelde stof oplegt!) met vele gecompliceerde gegevens, waarbij speciaal de mo-

derne atoom- en bindingstheorie zeer overzichtelijk inleidend vertolkt is. De analytische problemen zijn practisch geheel vermeden, hetgeen bijv. blijkt uit het niet vermelden van chelaatverbindingen, alsmede het ontbreken van notities over azeotropie. Pharmacologische en physische addities ontbreken practisch geheel. Het boekwerk is m.i. voor de pharmaceutische propadeuse hier te lande in vele opzichten te summier, doch heeft als algemeen overzichts-werk goede verdiensten, alsmede als „opfrissingswerk” voor de man uit de practijk, die veelal geen gelegenheid meer heeft de grondslagen van de moderne chemie-inzichten ten voeten uit te bestuderen. Het geheel is wel wat erg op de Duitse opleiding ingesteld. De Nederlandse opleiding is meer physisch en chemisch georiënteerd.

De gegevens over Antibiotica, Vitamines, Hormonen, Fermenten en Alkaloiden zijn zeer overzichtelijk weergegeven.

Enige kleine opmerkingen mogen hier volgen:

Voor de Acetylen-homologen wordt op pag. 211 de benaming Butin ingevoerd, terwijl wij hier te lande volgens de internationale nomenclatuur Butyn gebruiken.

Op pag. 387 wordt een „smeltpunt” van para-amino-salicylzuur genoemd (!), terwijl de therapeutische parenterale belangrijkheid van de natriumverbinding in het geheel niet aangehaald wordt.

De opmerking op pag. 386, dat salicylzuur met ferri-chloride blauw kleurt en niet violet, is verwarrend.

Bij de tegengiften voor Iodium (pag. 70) wordt slechts zetmeelstijfsel genoemd, terwijl uiteraard thiosulfaat eveneens geïndiceerd is.

Als inleidend leerboek voor de pharmaceutische chemie en als oriëntatiegids voor de medicus, die chemische interessen heeft, is deze uitgave aanbevelenswaardig. Formules e.d. zijn zeer duidelijk opgesteld. Uitvoering en druk zijn uitstekend verzorgd.

J. A. Klaassen.

\* \* \*

538(091)

*J. van den Handel, Enige aspecten uit de ontwikkeling van de leer van het magnetisme.* Openbare les gegeven ter gelegenheid van de aanvaarding van het ambt van lector in de natuurkunde aan de Rijksuniversiteit te Leiden op Dinsdag 21 April 1953. Universitaire Pers Leiden, 1953, 15 × 24 cm, 16 pp., f 1,—.

Chronologisch overzicht over de vorderingen, die men op het gebied van het magnetisme s.s. gemaakt heeft, waarbij de belangrijkheid van uitkomsten der onderzoekingen, verricht in het Leidse Kamerlingh Onnes Laboratorium, naar voren treden. Immers bij de daar te realiseren lage-temperatuur-werkcondities wordt de warmte-

beweging, welke uiteraard de magnetische karakteristiek camoufleert, buiten spel gezet.

Indeling in de typische periode van vóór 1925, waarin men feiten verzamelde, „hypotheses non fingo”, en die na 1925, waarbij men dan mede dank zij de hulp van de moderne techniek — later met radargolven — een door het experiment gefundeerd inzicht in de verschijnselen heeft verkregen, zodat men nu niet slechts het collectieve beeld kent, doch de individuele deeltjes als specimen van het onderzoek kan gaan bestuderen.

Een werkgebied, dat hoopvolle perspectieven biedt, al geldt ook hier wel in het bijzonder: „Die Theorie leitet, das Experiment entscheidet”.

J. A. Klaassen.

\* \* \*

54(03)

The van Nostrand Chemists Dictionary. Board of editors: J. M. Honig, Ph.D., M. B. Jacobs, Ph.D., S. Z. Lewin, Ph.D., W. R. Minradt, Ch.E., G. Murphy, Ph.D. D. van Nostrand Company Inc., Toronto, New York, London, 1953, IV + 761 blz., 16 × 24 cm, prijs geb. \$ 15.—

Onwillekeurig zoekt men in een woordenboek altijd iets, dat in wezen thuis behoort in een encyclopaedie nl. informatie, die direct toegepast kan worden in de praktijk. Dit kan slechts zelden mogelijk zijn, eigenlijk mag men slechts definities en omschrijvingen verwachten en toch, men hoopt steeds op meer en wel op gegevens, die zo volledig zijn, dat men er direct gebruik van kan maken in zijn werk. Wij moeten het daarom prijzen, dat het hier besproken boek in dit opzicht niet erg consequent is en naast de vele verantwoorden en wel overwogen definities ook vele woorden bevat, waarachter méér staat dan dat alleen (o.a. chemische nomenclatuur, een voorbeeld voor onze „tabellen”!).

Naast de beperking, hierboven genoemd, is er nog een tweede begrenzing. Deze wordt gevormd door het terrein, waarbinnen de besproken woorden liggen. Voor dit boek is de keuze zeer sterk ten gunste van de laboratoriumscheikundige en niet van de bedrijfschemicus uitgevallen, waarbij de organische chemie bovendien nog sterk voorrecht is. Vooral de anorganisch-chemische techniek is er slecht afgekomen. Enkele voorbeelden: Héroult is niet te vinden, wel Hall en Hall-Héroult, de hardheidschaal van Vickers wordt niet genoemd, wel Brinell en Rockwell. Ik heb altijd gedacht, dat de schaal die de mineralogen gebruiken van Mohs was en niet van Moh (zoals hier vele malen geschreven is). Duraluminium wordt niet genoemd, evenmin als de meeste alliages en metaalprocédés. Zo wordt bij Germanium geen erts ( $\text{Cu}_3(\text{Fe}, \text{Ge})\text{S}_4$  of zinkerts) of transistor genoemd. Deze laatste trouwens nergens. Dit valt temeer op tegenover de grote rijkdom op andere gebieden (speciaal organisch-chemisch). Waarbij de schrijvers nog ruimte vinden voor het omschrijven van tamelijk onnozele zaken, zoals „bottle”! Doch over het geheel is er veel meer te loven dan te critiseren. Talloze woorden uit de chemie en uit de natuurkunde, vele woorden uit de vocabulaire van de chemicus (in totaal ongeveer 15000) zijn met grote zorg bijeengebracht en kort en helder verklaard; soms wel eens iets te kort voor het begrip of liever gebrek aan begrip, want dit is toch meestal de reden, dat men een term opzoekt. Een enkele keer mag het voorkomen, dat men een bepaalde term ergens leest en door een kort woord zich weer herinnert wat deze omvat, doch nog vaker is daar meer voor nodig. Nemen we als voorbeeld op bladzijde 419 de term „Langevin Formula” dan zal de verklaring „een uitdrukking, die het verband geeft tussen paramagnetische susceptibiliteit en temperatuur” voor het laatste geval onvoldoende zijn. Maar zoals ik in de aanvang schreef, deze soort definities zijn verre in de minderheid. Wel kan men soms van opvatting verschillen over de bewoordingen zelf, zo zou ik de omschrijving van het Reynolds getal (blz. 605) iets anders genomen heb-

ben, die van detergent (blz. 218) zeker niet zonder te wijzen op de oppervlakte-activiteit (vermindering van de oppervlaktespanning in oplossing), op blz. 129 zou bij de reacties van isobutyleen (carbonium-ion) gewezen kunnen worden op het verschil in reactie-warmte, enz. Doch deze critiek valt in het niet tegen het vele, dat in alle opzichten te prijzen is. Als enige werkelijke tekortkoming zou ik alleen een bezwaar van het, met opzet (gezien het voorbericht) gekozen systeem kunnen noemen. Dit systeem is het opzoeken van reacties, formules, enz. waar mogelijk met de naam van de auteur(s). De schrijvers beweren, dat wij, chemici, de reacties, enz. alleen of het beste kennen onder de auteursnaam. Volgens mij geldt dit alleen voor de standaardonderwerpen (dus in ieder leerboek genoemd) en op ons eigen speciale terrein. Maar juist voor een ander terrein zal men behoefte gevoelen aan het raadplegen van een woordenboek en dan kan het gevolgde systeem wel eens onpractisch blijken.

Een uitbreiding op het gebied van de anorganische techniek zou gewenst zijn, zelfs als men het boek beschouwt als in hoofdzaak bestemd voor de laboratoriums of voor de meer theoretische scheikundigen. Met dat al een zeer modern en uitstekend werk, dat ik gaarne aanbeveel. Het is ook wat druk en papier betreft zeer goed uitgevoerd.

E. S. Levison.

\* \* \*

621-611

Dr. Ing. Franz Spausta, Treibstoffe für Verbrennungsmotoren. Zweite, vollständig umgearbeitete und vermehrte Auflage in zwei Bänden. Zweiter Band: Eigenschaften und Untersuchung der flüssigen Treibstoffen. Die gasförmigen Treibstoffe. Wien, Springer-Verlag, 1953, 17 × 25 cm, VIII + 482 blz., mit 290 Textabbildungen und 94 Tabellen, geb. \$ 12.70.

In aansluiting op het eerste deel van dit werk, dat werd besproken in het Chem. Weekblad 49, 856 (1953) valt over dit tweede deel het volgende op te merken:

De schrijver heeft dit boek verdeeld in twee gedeelten, de vloeibare en de gasvormige brandstoffen. Van de vloeibare brandstoffen wordt het grootste deel ingenomen door de bespreking van het klopperschijnsel en alles, wat daarmee annex is, welk onderwerp door de schrijver als het belangrijkste deel van de vloeibare brandstoffen wordt beschouwd. Voor het bespreken van de vloeibare brandstoffen heeft hij 320 bladzijden nodig, waarvan ruim 200 voor het kloppen; de gasvormige brandstoffen worden in 135 bladzijden besproken, waarna de rest wordt ingenomen door litteratuurverwijzingen, gesplitst in die voor het eerste en tweede gedeelte en een alfabetisch register.

Zoals reeds is opgemerkt, vormt het kloppen de hoofdschotel van dit boek. Eerst wordt duidelijk gemaakt, hoe kloppen het motorrendement vermindert, daarna worden verschillende theorieën voor het kloppen gegeven, waarbij de schrijver niet voldoende laat uitkomen, dat al deze theorieën zó nauw met elkaar samenhangen, dat hij beter van één gecombineerde theorie zou kunnen spreken dan van meer, min of meer los van elkaar staande theorieën.

Bij de bespreking van de factoren, welke het kloppen beïnvloeden, wordt veel cijfermateriaal, zowel in tabel-, als in graphiekvorm gegeven. Ook het meten van de mate van kloppen wordt uitvoerig besproken (40 bladzijden). Hierbij passeren de octaanwaarden van verschillende koolwaterstoffen en benzinesoorten de revue met vele tabellen en graphieken. Hetzelfde geldt ook voor het tetraäthyllood.

De schrijver verklaart de werking van het tetraäthyllood met het vormen van loodoxyden, welke zijn aangevoerd, waardoor aan de organische peroxyden in het gasmengsel zuurstof wordt onttrokken en hierdoor deze peroxyden, welke het kloppen bevorderen, weinig of geen kans tot vorming en uitwerking krijgen. Een bespreking



van het tricresylphosfaat en de uitwerking van deze benzine „dope” op kortsluiting in de bougies en op koolafzetting is in het boek niet te vinden.

Na de door middel van een vonk te ontsteken brandstoffen komt de ontbranding van de dieselbrandstoffen aan de beurt, waarbij aan de cetaan- en cetaangetallen een grote ruimte is toegekend. Ook hier is de schrijver duidelijk en uitvoerig. Bij de bespreking van de proefmotoren worden verschillende Duitse modellen gegeven, evenals dit bij het octaangetal het geval is, waarna het verband tussen cetaan- en octaangetal wordt besproken met daarna vele tabellen over cetaangetallen van koolwaterstoffen.

Als volgend onderwerp neemt de schrijver het brandstofgebruik, waarbij met een aardig figuurtje wordt aangegeven, hoe bij een snelheid van 130 km/uur ca. 65% van de energie van de motor nodig is om de luchtweerstand te overwinnen.

Na de opslagmogelijkheden, corrosieverschijnselen, verbrandingswarmten en andere belangrijke gegevens worden de verschillende overige fysische en chemische eigenschappen met hun bepalingen besproken, waarna de Duitse specificaties en keuringseisen volgen.

Bij de gasvormige brandstoffen, waar eerst de fysisch-chemische verbrandingseigenschappen worden vermeld, komen de bereidingen, verdere eigenschappen en de gebruiksmogelijkheden, waarbij uit de aard der zaak de motorische toepassingen, zowel met vonkontsteking als in dieselmotoren, het leeuwenaandeel opeisen.

Hierna worden de afzonderlijke gassen besproken, waarbij zowel de aardgassen als het lichtgas uitvoerig worden behandeld.

Resumerende kan worden opgemerkt, dat dit werk zeer veel goeds bevat, doch het gaat mank aan „les défauts de ses qualités”. De schrijver is op vele punten zó uitvoerig ingegaan, dat de kans niet denkbeeldig is, dat men door de bomen het bos niet meer kan zien; het werk is praktisch uitsluitend op Duitse omstandigheden gericht, waarbij de zeer vele Amerikaanse onderzoekingen óf in het geheel niet, óf slechts sporadisch zijn genoemd. Wel is hier aan de bekende Nederlandse onderzoekers het volle pond gegeven.

Omtrent het literatuuroverzicht dient dezelfde verzuchting te worden geslaakt als bij het eerste deel; het is namelijk geheel op continentale Europese leest geschoeid.

Overigens is het een voortreffelijk werk, dat in elke desbetreffende boekenkast een goede plaats zal innemen. Hoewel de overzichtelijkheid wat te wensen overlaat, geeft het zeer veel gedetailleerd cijfermateriaal.

De druk en de uitvoering van het boek zijn goed.

H. A. W. Scheuer

\*\*\*

544.83

*Fundamentals of Semimicro Analysis*, Erwin B. Kelsey (Assoc. Prof. in Chemistry) and Harold G. Dietrich (Assist. Prof. in Chemistry), Yale University Revised edition. The Macmillan Company, New York, 1951, VIII + 328 pp., 1 foto + 13 fig., 14 × 21,5 cm, geb. 4 \$.

Dit leerboek voor studenten is een aanpassing op semi-micro-schaal van de klassieke kwalitatieve minerale analyse. Buiten dit aspect biedt het niets nieuws. Het vertegenwoordigt dus uitsluitend een der beide richtingen, die thans opgang maken, de semimicro-uitvoering. Het nut om zich aan de H<sub>2</sub>S-methode, met zijn onaangenaamheden, te blijven hechten, is overigens nog een omstrede vraag. Het streven naar specifieke reacties met een minimum van scheidingen komt hier nergens tot uitdrukking.

Voor wie zich echter aan de klassieke werkwijze met hare onbetwistbare paedagogische hoedanigheden wenst te houden, moge dit werkje warm worden aanbevolen. Zonder breedvoerigheid, is het vooral helder en duidelijk;

en het wil in de eerste plaats, aan beginnende studenten, het „waarom” en „hoe” verklaren. Zonder twijfel is het daarin geslaagd. In een theoretisch deel van 140 p. worden de grondslagen uiteengezet, waarna in een praktische leidraad van 160 p. de analysegang, zowel voor kationen als anionen, wordt beschreven.

Zeer lezenswaardig zijn de beknopte maar heldere paragrafen over de samenstelling van het atoom, de bindingswijze en de valentie, gevolgd door ideale en electrolytisch gedissocieerde oplossingen, waarbij aansluiten de protolytevenwichten plus pH, de complexe ionen, de neerslagen en de oxydatie-reductie evenwichten. Een reeks van vraagstukken en aanbevolen literatuur besluit elke paragraaf.

De eigenlijke analysegang, die beperkt blijft tot de meest voorkomende ionen, wordt ingeleid door enkele technische gegevens. Voor de kationen wordt de H<sub>2</sub>S-methode in zijn afzonderlijke groepen beschreven; voor de anionen is het de indeling in zilvergroep, bariumgroep en groep der oplosbare anionen. Terwijl elk dezer groepen als volgt is onderverdeeld: de analytische reacties der besproken ionen, toegepast in voorproefjes; het systematisch uitvoeringsschema voor de groep, met verklarende en ook praktische opmerkingen; de theorie van analyse en scheiding; en tot slot een reeks van opgaven. Het in bewerking nemen van vaste stoffen vormt een afronding van dit tweede deel. In een aanhangsel vindt men de nodige tabellen, het vereiste materiaal en de reagentia vermeld, terwijl een handige index het geheel besluit.

Al met al een aan te bevelen leerboekje voor wie het H<sub>2</sub>S-systeem verkiest en niet in de eerste plaats een snelle analyse verlangt. Uitvoering en typografische verzorging zijn zeer degelijk.

R. De Vlieghere.

\* \* \*

541.515

*The Reactivity of Free Radicals*. A general Discussion of the Faraday Society, no. 14, 1953. The Faraday Society Agents for the Society's Publications: The Aberdeen University Press Ltd., 6 Upper Kirkgate, Aberdeen, 16 × 25 cm, 256 pp., prijs 35 s. net.

De bovengenoemde publicatie over vrije radicalen is ontstaan naar aanleiding van de „General Discussion”, door de Faraday Society in September 1952 te Canada gehouden.

In dit werk wordt een overzicht gegeven van de lezingen en discussies op dit congres gehouden.

Het valt de lezer op, dat hoewel in de vloeistofphase de problemen veel ingewikkelder zijn, men er echter vaak veel verder mee gevorderd is dan in de gasphase. Een grote verscheidenheid van problemen, zoals oxydatie, polymerisatie, substitutie, enz. werd op dit congres besproken. De inhoud leent zich niet voor een gedetailleerde bespreking, zodat ref. hier volstaan moge met opgave der belangrijkste punten.

1. *Reacties in de gasphase, o.a.*  
Absorptiespectrum van vrije NH<sub>2</sub>-radicalen. Vrije radicalen bij explosies. Reacties van waterstofatomen met koolwaterstoffen enz. enz.
2. *Reacties in vloeistofphase o.a.*  
Photochemie van anthraceen. Oxydatie van benzeen door waterstofperoxyde en ijzerzouten. Vrije radicaal-reacties in oplossing, ingeleid door ionen van zware metalen. Hydroperoxyde-ontleding in verband met de inleiding van kettingreacties van vrije radicalen enz. enz.

Hieruit blijkt wel de grote verscheidenheid van onderwerpen. Elke bespreking is voorzien van vele tabellen en grafieken.

S. Herzberg.

The equilibrium properties of solutions of non-electrolytes. A General Discussion of The Faraday Society, no. 15. The Aberdeen University Press Ltd., Aberdeen, 16 × 25 cm, ill., 292 p., geen prijs.

De „General Discussions” van de „Faraday Society” zijn steeds uitermate goed voorbereid en bestaan uit bijdragen van de meest gezaghebbende autoriteiten uit de betrokken werkgebieden. Verschillende „General Discussions” zijn belangrijk geworden als mijlpaal in de ontwikkeling van de behandelde problemen. De beoefenaars van de fysische chemie hebben tevens gelegenheid hun publicaties in de Transactions opgenomen te zien.

De honderdste bijeenkomst van de „Faraday Society” gehouden in de Royal Institution te London in aansluiting aan de viering van het 50-jarige bestaan van de „Faraday Society”, is geheel gewijd aan de solutions of non-electrolytes en de thermodynamische beschouwingen hiervan. Het boekje bevat de verslagen van de gehouden voordrachten, benevens de hierop gevolgde discussies.

In de „Seventh Spiers Memorial Lecture”, getiteld „Models and Molecules”, welke als inleiding door Hildebrand werd gehouden, geeft deze een overzicht over de problemen van 1924 af tot heden.

Deze „Lecture” is door haar sterk filosofische inslag en door de formulering van de bescheidenheid van de wetenschapsmens in contradictio tot het veelal van andere zijde geïntrigeerde bezit van het absolute weten, tot een magistrale rede geworden. „The Scientist does not seek the ultimate but the proximate. He does not speak of the last analysis but rather of the next approximation!”

Hierna volgt „General Theory” ingeleid door Guggenheim, terwijl de hierop volgende lezingen belichten:

The statistical mechanical theory of molecular distribution functions in liquids; The statistical mechanics of systems with non-central force fields; Theoretical models and real solutions; Lattice theories of liquids and solutions of low temperatures; The vapour pressures of athermal mixtures; Athermal mixtures; Solutions of chain molecules; A new statistical theory. Statistical thermodynamics of solutions of molecules with spherical field of forces; Statistical thermodynamics of r-mers and r-mer solutions, gevolgd door de „General Discussion”.

Het tweede gedeelte, „Experimental Work”, ingeleid door Everett, behelst de volgende onderwerpen: „The heat capacities and other thermodynamic properties of some binary liquid mixtures; Thermodynamic properties of alcohol solutions; Chemical statics of the methyl halides in water; Thermodynamic and other properties of solutions involving hydrogen bonding; The thermodynamic properties of dilute solutions of pyridine bases in water. Thermodynamics of binary mixtures containing amines; Theory of upper and lower critical solution temperatures; A forgotten theory; The „Negative saturation curve”; Equilibria between solid, liquid and gaseous phases at low temperatures. Generalization of brønsted's Principle of congruent mixtures; The interfacial tension and other properties of the cyclohexane + aniline system near the critical solution temperature; Ultrasonic absorption in binary liquid systems near the critical solution temperature. Association in polar vapours and binary vapour mixtures. Solubility in compressed gases. The solubility of solids in gases; Theoretical aspects of the effect of pressure on gas + condensed phase equilibria. Tot besluit de „General Discussion”.

Het gehele symposium geeft een duidelijk beeld van de coöperatieve science, zoals Hildebrand het formuleert: „This Society has been the world leader in providing a forum for free, fruitful discussion of timely topics”.

J. A. Klaassen.

\* \* \*

L. J. Paige and O. Taussky, Simultaneous linear equations and the determination of eigenvalues. Proceedings of a symposium held August 23—25, 1951, in Los Angeles, California under the sponsorship of the National Bureau of Standards, in cooperation with the Office of Naval Research. NBS Applied Mathematics Series 29. For U.S. Department of Commerce and The National Bureau of Standards by U.S. Government Printing Office, Washington-25, D.C., 1953, 20 × 26 cm, IV + 126 pp., 10 fig., geb. \$ 1.50.

Vele problemen uit de physica vinden hun mathematische uitdrukking in een systeem van lineaire vergelijkingen met matrix-coëfficiënten. Bovendien spelen deze vergelijkingen een grote rol bij het benaderend berekenen van continue problemen, zoals die bij de quantummechanische behandeling van atoom- en molecuulbouw optreden.

De voordrachten in dit symposiumverslag verzameld, laten zien, hoever men gevorderd is met het oplossen van deze vergelijkingen door middel van moderne rekenmachines en hoe men daartoe oude oplossingsmethodes heeft moeten herzien en nieuwe heeft ontwikkeld.

Voor degenen, die in deze materie belang stellen, is dit symposiumverslag onmisbaar, o.a. door het eerste artikel, dat een classificatie van oplossingsmethodes van lineaire vergelijkingen bevat, benevens een uitgebreide bibliographie over numerieke berekeningen met behulp van matrices.

E. J. Harmsen.

\* \* \*

663.1

F. G. Walter, The manufacture of compressed yeast, second edition. Uitgave Chapman and Hall, Ltd., London, 1953, 14 × 22 cm, 318 pp., geb. 37 sh. 6 d.

In dit boek wordt na een inleiding van 40 pp. over de microbiologische en biochemische basis van de gistbereiding, een beschrijving gegeven van de technische uitvoering daarvan. Ook wordt nog in enkele pagina's de fabricatie van gedroogde bakkergist en van moutextract kort beschreven.

Aangezien over gistbereiding weinig samenvattende literatuur bestaat en deze bovendien sterk verouderd is, is men geneigd elke nieuwe aanwinst met vreugde te begroeten.

In het gegeven geval is deze vreugde niet onverdeeld. Men zou dit boek, ook na deze recente 2e druk, het best kunnen karakteriseren als „herinneringen van een gistfabrikant”, en dan nog uit vrij lang vervlogen tijden onder blijkbaar bijzondere omstandigheden (Australië).

Zowel buitenstaanders als deskundigen vinden dus wel gegevens, die voor beiden van waarde zijn, zoals de uitvoerige beschrijving van het zgn. toeloopprocédé, waarover weinig literatuur bestaat.

Een indruk van de tegenwoordige stand van techniek en wetenschap der gistbereiding geeft het boek evenwel zeker niet.

Litteratuur wordt in het geheel niet vermeld en hoewel toegegeven moet worden, dat er op dit gebied relatief weinig wordt gepubliceerd, zijn er toch de laatste twintig jaren verschillende belangrijke artikelen verschenen.

Walter heeft zelfs geen poging gedaan deze in zijn boek te verwerken.

Hetzelfde geldt voor de octrooi-litteratuur.

Als een voorbeeld kan gelden, dat het probleem der vitamines en groeistoffen zelfs niet wordt genoemd.

Ook de theoretische inleiding is niet in overeenstemming gebracht met de huidige stand der wetenschap, welk wat betreft de microbiologie als de biochemie.

B. Elema.

Nothing A11. Inzicht in de vierde dimensie, met een voorwoord van Prof. Dr. Ch. H. van Os. P. Noordhoff N.V., Groningen—Djakarta, 1954, 127 blz., 66 figuren, 13 tabellen, 17 × 25 cm, f 6,25, geb. f 7,50.

Tot nu toe bestond er geen Nederlands boek, waarin, op een voor minder wiskundig geschoolden geschikte manier, een poging werd gedaan de vierde dimensie begrijpelijk te maken. Men moest volstaan met het uit het Engels vertaalde „Platland” (geschreven onder het pseudoniem „A Square”), dat letterlijk en figuurlijk, op overigens charmante wijze, aan de oppervlakte bleef, of zijn toevlucht zoeken tot „De Vierde Dimensie” van Prof. Dr. H. de Vries, dat veel wiskundige kennis vereiste.

Het eveneens onder pseudoniem geschreven bovenstaande boekje (de auteur blijkt Kapitein der Genie J. G. G. Nottrot te zijn) heeft de grote verdienste, de gaping tussen beide genoemde werken op te vullen door voortbouwend op het reeds in „Platland” aangegeven schema der analogie de vierde dimensie te introduceren na een grondige inleiding van 25 bladzijden. Dan wordt de achtcel (projectie, doorsneden, uitslagen) als eerste van de maatfiguren uitvoerig behandeld, daarna snijding, evenwijdigheid en loodrechte stand en via de simplexen en de asfiguren bereikt men de hypersfeer (de chemicus meer bekend uit de statistische aftelling van de entropie).

Enige hoofdstukken, aan de regelmatige figuren gewijd, tonen duidelijk aan, dat de auteur zich de uiterste moeite getroost heeft, de dan zich ophopende moeilijkheden zo helder mogelijk uiteen te zetten.

Een verdienste van de schrijver is bovendien nog de zakelijkheid, waarmee de problemen worden besproken: het onderwerp leent zich toch bij uitstek voor verkenningen, die gemakkelijk kunnen leiden tot het verlaten der exacte paden.

Voor iemand, die iets meer van de meerdimensionale meetkunde weten wil, zonder dat een uitgebreide bestudering ervan gewenst wordt, is dit boekje van zeer groot nut. De uitvoering laat niets te wensen over, storende drukfouten zijn niet aan te wijzen en de prijs is niet hoog.

L. A. van Dijk

\* \* \*

621.56(021)

Handbuch der Kältetechnik, herausgegeben von R. Plank in zwölf Bänden. Zweiter Band: Thermodynamische Grundlagen, bearbeitet von Dr.-Ing. Dr. phil. nat. h. c. Rudolf Plank, o. Professor an der Technischen Hochschule Karlsruhe. Springer-Verlag, Berlin—Göttingen—Heidelberg, 1953, 17 × 25 cm, XII + 384 pp., 169 Abb., geb. intekenprijs DM. 76,80, na verschijnen DM. 96.—

Na het verschijnen van de negende band van bovengenoemd handboek is thans Band II gereed gekomen. Hierin wordt niet slechts de theorie van de koeltechniek uiteengezet, maar tevens worden alle onderwerpen, die direct of ook maar zijdelings daarmee te maken hebben, uitvoerig besproken met uitzondering van de warmteoverdracht en van de verschillende koelmedia. Deze worden in afzonderlijke banden behandeld.

In tegenstelling met de inhoud van Band IX, waarin de biochemische grondslagen der levensmiddelenconservering door toepassing van lage temperaturen werden beschreven en waaraan verschillende deskundigen hun medewerking verleenden, wat vaak aanleiding gaf enerzijds tot te grote beknoptheid wegens het groot aantal onderwerpen en anderzijds tot onnodige herhalingen, vertoont de thans verschenen band een grote mate van overzichtelijkheid, zodat men dit werk zou kunnen kwalificeren als een uitstekend leerboek over technische thermodynamica.

In het eerste hoofdstuk behandelt de schrijver de ideale

gassen en de beide hoofdwetten der thermodynamica, waarbij uit de aard der zaak grote aandacht wordt besteed aan de verschillende thermodynamische kringprocessen, daar het economische aspect van een koelinstallatie in niet geringe mate afhankelijk is van de keuze van het kringproces.

In het tweede hoofdstuk volgt een uiteenzetting van de reële gassen en de verandering van de aggregatietoestanden. Het derde hoofdstuk geeft de fasenleer der binaire mengsels.

Het werk maakt een zeer gedegen, misschien te gedegen indruk. Men zou zich kunnen afvragen of, gezien het feit dat dit boek voor de koeltechnicus is geschreven, het zwaartepunt niet te veel naar de theorie is verlegd. Voorlopig moet men het oordeel hierover opschorten tot het gehele werk compleet is.

De uitvoering is zeer goed; de prijs vrij hoog.

W. J. Hoppenbrouwers.

\* \* \*

545[547]

Dr. Wilhelm Prodingner, Chemisches Laboratorium der Geologischen Bundesanstalt, Wien, Organische Fällungsmittel in der quantitativen Analyse. Dritte, völlig umgearbeitete und vermehrte Auflage. XVI + 232 pp., 3 fig., 9 tab., 16,5 × 24,5 cm, DM. 32,—, gebonden DM. 34.—

De tweede Duitse uitgave van dit werk verscheen ongeveer 15 jaar geleden, een Engelse vertaling kwam in 1940 tot stand. Vergeleken met deze laatste, die zelf reeds vollediger is dan de oorspronkelijke, is het werk aanmerkelijk uitgebreid; nieuw ongenomen zijn bijv. natrium-tetraphenylboraat en amandelzuur.

Aan de andere kant is dithizon geschrapt „weil für die Gravimetrie bedeutungslos”. Zulks in overeenstemming ook met de titel „Fällungsmittel” (de Engelse titel luidt: organic reagents). Men kan de vraag stellen of het dan niet inconsequent is om sulfosalicylzuur wel op te nemen; maar deze inconsequentie betekent voor de gebruiker van het boek alleen maar grotere bruikbaarheid.

Daar de schrijver bewust het algemene theoretische deel zo beknopt mogelijk heeft gehouden, is het werk een soort recentenboek geworden; door zijn uitvoerige documentatie (citaten tot 1952) is het tevens een gids naar de oorspronkelijke literatuur.

In afzonderlijke hoofdstukken (jes) worden vele toepassingen van een organisch reagens in de anorganische analyse met vermelding van scheidingsmethodes en werkvoorschriften gegeven.

De inleidingen aan het begin van een hoofdstuk zijn uitermate belangrijk; men vindt hier allerlei algemene analytisch-chemische gegevens over het reagens compact bijeen.

Ieder, die zich met de anorganische analyse bezighoudt en, zij het af en toe, een nieuwe weg moet zoeken, kan het werk van Prodingner niet ontberen.

Een bezwaar is, dat het boek wel critisch de bekende werkwijzen met een bepaald reagens beziet, maar de onderzoeker niet helpt bij het doen van een keuze tussen de bepalingsmethode met reagens A of reagens B.

Enkele opmerkingen nog vallende onder de rubriek „Mängel und Unrichtigkeiten”: met de opmerking op pag. 52, dat de complexen met Kupferron niet in aanmerking komen als weegvorm, zal Duval het t.a.v. ijzer wel niet eens zijn (Thermo-gravimetric analysis). Wanneer op ruimer schaal schema's worden toegepast, waarin het periodieke systeem wordt afgedrukt en die elementen, welke neerslaan met een bepaald reagens omlijst staan, zou het overzicht vergemakkelijkt worden.

Grote tabellen (7 en 8) kunnen beter alfabetisch zijn. In de „Sachverzeichnis” ontbreekt Oxin.

G. J. van Kolmeschate.

# Ontvangen Boeken

- A. R. Bailey, Text-book of metallurgie. Macmillan and Co., Ltd., London, 1954, 14 × 22 cm, VIII + 560 pp., 401 ills., geb. 30 s. net.
- R. Belcher and A. L. Godbert, Semi-micro quantitative organic analysis, new edition. Longmans, Green and Co., Ltd., 1954, 14 × 23 cm, X + 222 pp., geb. 21 s. net.
- G. Charlot, Qualitative Schnellanalyse. Walter de Gruyter & Co., Berlin W 35, 1954, 1954, 13 × 19 cm, VI + 82 pp., geen prijs.
- N. D. Cheronis, Micro and semimicro methods. Technique of organic chemistry volume VI: Editor A. Weissberger. Interscience Publishers. New York—London, 1954, 15 × 24 cm, XXIII + 628 pp., 221 fig., geb. \$ 12.00.
- V. Connell, The application of results of research. London, Butterworths scientific publications, 1954, 14 × 22 cm, VII + 212 pp., 21 s. net.
- P. Cor, Emulsions, mousses, détersion, Les phénomènes de surface. Dunod, Paris, 1955, 14 × 22 cm, XVI + 130 pp., 22 fig., geen prijs.
- P. Delahay, New instrumental methods in electrochemistry. Theory, instrumentation, and applications to analytical and physical chemistry. Interscience Publishers, New York—London, 1954, 16 × 24 cm, XVII + 437 pp., ills., geb. \$ 11.50.
- A. K. Doolittle, The technology of solvents and plasticizers. New York, J. Wiley & Sons, Inc., London, Chapman & Hall, Ltd., 1954, 15 × 24 cm, XV + 1056 pp., ills., geb. \$ 18.50.
- D. van Duijn, Beginselen der kwantitatieve chemische analyse, tweede druk. Waltman, Delft, 1954, 17 × 24 cm, 187 pp., 83 fig., geb. f 8,90.
- M. Ehrlich, Photographic dosimetry of X- and Gamma Rays. NBS Handbook 57. For U.S. Department of Commerce and the National Bureau of Standards by U.S. Government Printing Office, Washington-25, D.C., 1954, 13 × 20 cm, IV + 28 pp., 12 fig., \$ 0.15.
- Fortschritte der Verfahrenstechnik 1952/53. Verlag Chemie, G. m.b.H., Weinheim/Bergstr., 1954, 16 × 23 cm, XIX + 496 pp., 18 Abb., geb. DM 39.—
- F. A. Henglein, Grundriss der chemischen Technik. Verlag Chemie G.m.b.H., Weinheim/Bergstr. 1954, 19 × 28 cm, XII + 762 pp., 460 Abb., 223 Tab. 4 Tafeln, geb. DM 49.80.
- T. W. Lashof and L. B. Macurdy, Precision laboratory standards of mass and laboratory weights. NBS Circular 547, Section 1. (Supersedes Circular 3. in part.) For U.S. Department of Commerce and the National Bureau of Standards by U.S. Government Printing Office, Washington-25, D.C., 1954, 20 × 26 cm, III + 24 pp., \$ 0.25.
- R. E. Marshall, Cherries and cherry products. Economic corps volume V. A series of monographs on the chemistry, physiology, and technology of food and food products. Interscience Publishers Inc. New York—London, 1954, 14 × 22 cm, XIV + 283 pp., 41 Fig., geb. \$ 8.50.
- E. Ott and H. M. Spurlin, Cellulose and cellulose derivatives (in three parts) Part I, second edition. High Polymers Volume V. A series of monographs on the chemistry, physics and technology of high polymeric substances. Interscience Publishers, New York 1954, XVI + 509 pp., 16 × 24 cm, ills., geb. 12.—
- I. Prigogine and R. Defay, Chemical thermodynamics. Longmans Green and Co., London—New York, Toronto, 1954, 16 × 24 cm, XXXII + 543 pp., ills., 63 s. net.
- Protection against radiations from Radium, Cobalt-60 and Casium-137. NBS Handbook 54 (Supersedes H. 23). For U.S. Department of Commerce and the National Bureau of Standards by U.S. Government Printing Office, Washington-25, D.C., 13 × 20 cm, VI + 60 pp., ills., \$ 0.25.
- Radioactive-waste disposal in the ocean. Recommendations of the National Committee on radiation protection. NBS Handbook 58. For U.S. Department of Commerce and the National Bureau of Standards by U.S. Government Printing Office, Washington-25, D.C., 1954, 13 × 20 cm, IV + 31 pp., \$ 0.20.
- P. Reboux, Phénomènes de fluidisation. Documentation générale. Association Française de Fluidisation, Paris, 1954, 22 × 28 cm, 165 pp., 105 fig., 11 planches, frs. 1800.
- W. Schottky, Halbleiterprobleme I. Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1954, 16 × 24 cm, V + 387 pp., 111 Abb., DM. 22.80.—
- C. Snow, Formulas for computing capacitance and inductance. NBS Circular 544. For U.S. Department of Commerce and the National Bureau of Standards by U.S. Government Printing Office, Washington-25, D.C., 20 × 26 cm, II + 69 pp., \$ 0.40. Standards samples and reference standards issued by the National Bureau of Standards. NBS Circular 552. Supersedes circular 398 and its supplements. For U.S. Department of Commerce and the National Bureau of Standards by U.S. Government Printing Office, Washington-25, D.C., 20 × 26 cm, II + 23 pp., \$ 0.25.
- P. A. Veldheer, Inleiding tot de scheikunde en behandeling van de belangrijkste chemische processen, tweede druk. N.V. Uitgeverij Argus, Amsterdam, 1954, 16 × 24 cm, 224 pp., f 6.90.
- G. S. Whitby, Synthetic rubber. Prepared under the auspices of the Division of Rubber Chemistry, American Chemical Society. John Wiley & Sons, Inc. New York, Chapman & Hall Ltd., London, 1954, 15 × 24 cm, XII + 1044 pp., ills., geb. \$ 18.00.
- T. I. Williams, The elements of chromatography. Blackie & Son, Ltd., London and Glasgow, 1954, 13 × 19 cm, 90 pp., 36 fig., geb. 9 s. 6 d. net.
- C. Wilson, Geschiedenis van Unilever. Een beeld van economische groei en maatschappelijke verandering. I en II. Martinus Nijhoff, 's-Gravenhage, 1954, 16 × 25 cm, XVI + 357, VIII + 531 pp., geb. tezamen f 25.

## Allerlei nieuws

### op chemisch en aanverwant gebied

#### Bepalen van de houdbaarheid van voedingsmiddelen.

Door de N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken te Eindhoven is een elektronische methode ontwikkeld voor het bepalen van de houdbaarheid van voedings- en genotmiddelen.

In een gesloten thermostaat, waarin naast een vochtigheidsopnemer plaats is voor ca. 200 cm<sup>3</sup> van het te onderzoeken product, wordt het dauwpunt van de het product omringende lucht zeer nauwkeurig bepaald door de vochtigheidsopnemer waarvan de werking is gebaseerd op de hygroscopische eigenschappen van een oplossing van lithiumchloride. Met behulp van de gegevens over de houdbaarheid van verschillende voedingsmiddelen als functie van de evenwichtsvochtigheid kan dan een prognose van de houdbaarheid van het onderzochte product gesteld worden.

## Personalia

Ir. S. M. H. van der Krogt te Rotterdam is sinds 22 October 1954 als scheikundige in dienst getreden bij de N.V. Electrozuur en Waterstoffabriek te Amsterdam.

Ir. P. L. Dupain, vroeger te Hengelo, is thans werkzaam als ingenieur bij de Kon. Fabriek van Cacao- en Chocolade C. J. van Houten en Zoon N.V. te Weesp.

Aan de Universiteit van Amsterdam zijn geslaagd voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak scheikunde, de heren H. B. van Leeuwen en J. A. Losekoot.

## Verenigingonieuws

### Mededelingen van het Secretariaat

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

#### Nieuw lid.

Het in het Chemisch Weekblad van Zaterdag 4 September 1954 onder 295 voorgestelde candidaat-lid is thans aangenomen als buitengewoon lid van de Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging.

#### Candidaat-leden per 1 Januari 1955.

1. Ballieux (R. E. P. A.), chem. stud., Utrecht, Emmalaan 25; voorgesteld door Prof. Dr. Ir. J. Smittenberg te Utrecht en Drs. H. J. Wigman te Lunteren.
2. Besten (W. den), chem. stud., Utrecht, Flamingostraat

- 18 bis; voorgesteld door Dr. C. A. Salemink te Amersfoort en Drs. H. Schouten te Utrecht.
3. Bik (Ir. R.), i.i., Wageningen, Diedenweg 71, assistent landbouwk. lab. L.H.S.; voorgesteld door Prof. Dr. A. C. Schuffelen en Ir. J. W. van Dijk, beiden te Wageningen.
  4. Bobeldijk (C.), chem. stud., Amsterdam-W., Marnixstraat, A.T.V.A.; voorgesteld door Drs. J. J. Engelsman en Drs. A. N. Balk, beiden te Amsterdam.
  5. Buck (Drs. H. M.), Dordrecht, Bleeckersdijk 12 rood; voorgesteld door Drs. H. Looyenga en Drs. J. H. Lupinsky, beiden te Leiden.
  6. Buuren (J. W. H. van), chem. cand., Amsterdam-Z., Westerscheldeplein 19 I; voorgesteld door Prof. Dr. W. van Tongeren te Velsen en Drs. F. Freese te Amsterdam.
  7. Dikötter (G. P.), tech. stud., 's-Gravenhage, Leyweg 516; voorgesteld door Ir. J. R. A. Baas en Drs. H. F. W. Kleyn, beiden te Delft.
  8. Dorst Jr. (W.), chem. cand., Overveen, Bloemendaalseweg 168; voorgesteld door Dr. G. J. Tiessens en Dr. W. E. Walles, beiden te Haarlem.
  9. Haak (W. F.), chem. cand., Amsterdam-C., Nieuwe Herengracht 33; voorgesteld door Prof. Dr. H. Gerding en Dr. P. C. Nobel, beiden te Amsterdam.
  10. Hoogerbrugge (A. P.), chem. stud., Leiden, Plantsoen 93; voorgesteld door Dr. C. Koningsberger en Drs. S. J. Roorda, beiden te Leiden.
  11. Lyengar (Dr. B. R. Y.), Los Angeles, Cal., U.S.A., 3518 University Avenue, lecturer and research associate Dept. of chemistry, Un. of Southern Cal.; voorgesteld door Dr. T. van der Linden te Voorburg en Ir. J. P. F. Huese te 's-Gravenhage.
  12. Jong (D. de), Hilversum, Rossinilaan 11, directeur Koninklijke Zwavelzuurfabrieken v.h. Ketjen; voorgesteld door Prof. Dr. J. H. de Boer en Dr. G. Berkhoff, beiden te Geleen.
  13. Kammen (A. van), chem. cand., Amsterdam-O., Archimedesplantsoen 21; voorgesteld door Prof. Dr. J. A. A. Ketelaar en Drs. F. N. Hooge, beiden te Amsterdam.
  14. Kienhuis (H.), chem. cand., 's-Gravenhage, Malakkastraat 38; voorgesteld door Prof. Dr. E. Havinga en Dr. C. Koningsberger, beiden te Leiden.
  15. Ligterink (J. H.), ap., arts, Amsterdam-C., N. Z. Voorburgwal 137; voorgesteld door Prof. Dr. J. Kok en Dr. P. H. Mars, beiden te Amsterdam.
  16. Loriaux (H.), chem. stud., Utrecht, Leistraat 4; voorgesteld door Dr. H. A. Cysouw te Utrecht en Drs. H. J. Wigman te Lunteren.
  17. Muskens (Ir. G.), Delft, Oostsingel 151, chef service-afdeling Ferro Enamels N.V.; voorgesteld door Ir. A. W. Bruins te Schiedam en Ir. J. Trentelman te Rotterdam.
  18. Orthel (F. W.), chem. cand., Utrecht, Korte Jansstraat 16 bis; voorgesteld door Dr. C. A. Salemink te Amersfoort en Drs. H. J. Wigman te Lunteren.
  19. Smits (Dr. G.), Amsterdam-Z., Amstelkade 154 II, conservator histologisch lab. Universiteit van Amsterdam; voorgesteld door Dr. B. S. J. Wöstmann te Amsterdam en Drs. J. van der Sluis te Gorinchem.
  20. Speyer (Drs. N. B.), Amsterdam-Z., Mauvestraat 34 II; voorgesteld door Dr. J. Kooy te Amsterdam en Drs. H. R. Gersmann te Leiden.
  21. Streef (J. W.), chem. stud., Utrecht, Stadhouderslaan 73; voorgesteld door Dr. C. A. Salemink te Amersfoort en Drs. M. J. D. van Dam te Utrecht.
  22. Veeger (C.), chem. cand., Weesp, Korte Muiderweg 49 B; voorgesteld door Dr. O. A. de Bruin en Drs. L. W. de Zoeten, beiden te Weesp.
  23. Vries (B. de), chem. cand., Amsterdam-O., Newtonstraat 14; voorgesteld door Prof. Dr. J. A. A. Ketelaar en Dr. J. Kooy, beiden te Amsterdam.
  24. Feil (D.), chem. stud., Zeist, Arnhemse Bovenweg 15 b;
  25. Voorde (H. H. ten), chem. stud., Utrecht, P. Nieuwlandstraat 58; beiden voorgesteld door Dr. H. A. Cysouw te Utrecht en Drs. H. J. Wigman te Lunteren.
  26. Arwert (J. A. H.), chem. cand., Amsterdam-Z., Koningslaan 22;
  27. Brons (F.), chem. stud., Amsterdam-N., Zwaluwstraat 1;
  28. Vegting (P.), chem. cand., Amsterdam-Z., Herculesstraat 55 A II; allen voorgesteld door Prof. Dr. Ir. J. Coops te Amsterdam en Dr. T. van der Linden te Voorburg.
  29. The Wie Bing, pharm. cand., Amsterdam-Z., Harmoniehof 27 II;
  30. Turnhout (J. J. M. van), pharm. cand., Amsterdam-Z., Waldeck Pymontlaan 4;
  31. Vries (Mej. E. H. M. de), pharm. cand., Aerdenhout, T. van Berkhoutlaan 35; allen voorgesteld door Mevrouw Prof. Dr. C. G. van Arkel te Amsterdam en Dr. T. van der Linden te Voorburg.
  32. Helm (H. J. van der), chem. cand., Groningen, Star Numanstraat 31;
  33. Hermans (J.), chem. cand., Haren (Gr.), Molenweg 20;
  34. Katerberg (G. J.), chem. cand., Groningen, Nassaulaan 33 a;
  35. Planta (R. J.), chem. cand., Groningen, Graaf Adolfstraat 53 b; allen voorgesteld door Prof. Dr. J. M. van der Zanden te Groningen en Dr. T. van der Linden te Voorburg.
  36. Valk (F. van der), chem. cand., Amsterdam-W., Postjeskade 185 I;
  37. Wijnberg (A. C.), chem. stud., Z.O. Beemster (post Purmerend), Burg. Koopmansingel 11; beiden voorgesteld door Drs. J. Agterdenbos en Drs. F. Freese, beiden te Amsterdam.
  38. Betel (I.), chem. stud., Amsterdam-Z., Michel Angelostraat 107 huis;
  39. Buijs (K.), chem. stud., Amsterdam-C., Amstelstraat 330 boven;
  40. Dirx (I. P.), chem. stud., Amsterdam-Z., Alblasstraat 43 I;
  41. Gülpen (N. J. H.), chem. stud., Amsterdam-Z., Nic. Maestraat 79 boven;
  42. Groenendaal (Mej. G. W. J. M.), chem. stud., Amsterdam-N., Mosplein 22;
  43. Hespe (W.), chem. stud., Amsterdam, Orteliuskade 25 I;
  44. Herschberg (I. S.), chem. stud., Amsterdam-Z., Slaakstraat 5 II;
  45. Heykoop (A.), chem. stud., Zaandam, Prins Hendrik-kade 57;
  46. Koot (R. F. H.), chem. stud., Amsterdam-Z., van Woustraat 165 I;
  47. Kuyt (J.), chem. stud., Zaandijk, Lage Dijk 76;
  48. Loos (J. A.), Amsterdam-Z., Wouwermanstraat 25 II;
  49. Plas (H. C. van der), chem. stud., Haarlem, de Clercqstraat 154;
  50. Polak (H.), chem. stud., Amsterdam-W., Ringdijk 29 boven;
  51. Schoo (W.), chem. stud., Amsterdam-W., Marnixstr. 182;
  52. Sluysen (M.), chem. stud., Bussum, Gabriëllaan 1;
  53. Spoon (W. A.), chem. stud., Amsterdam-W., Sloterweg 18 III.
  54. Verstegen (J. M. P. J.), chem. stud., Amsterdam-Z., Cliostraat 42;
  55. Vogel (D. L.), chem. stud., Zaandam, Vermeerstraat 1;
  56. Worm (E. R. van der), chem. stud., Halfweg, Iepenlaan 66; allen voorgesteld door Dr. F. L. J. Sixma en Dr. Th. J. de Boer, beiden te Amsterdam.

**Adreswijzigingen, enz. aan te brengen in de ledenlijst 1954.**

- Blz. 36: Boer (A. A. de), chem. cand., Deventer, Hoge Hondstraat 95.
- " 40: Breedveld (Ir. G. J. F.), Breda, Cimborgalaan 39.
- " 52: Dupain (Ir. P. L.), Weesp, Gr. v. Gronsfield Diepenbroickpark 14.
- " 53: Duyn (Dr. Ir. D. van), Berkel-Rodenrijs, Rodenrijseweg 185.
- " „: Dijck (Drs. L. A. van), Oss, Ruwaardstraat 21 D.
- " 62: Graaf (Ir. W. N. de), Pretoria, Z. Afr., Belvedere Street, c.o. Dept. of Agriculture Division of Chemical Services.
- " 64: Haan (Ir. J. S. de), 's-Gravenhage, van der Houvenstraat 9.
- " 67: Hazenberg (Drs. J. F. A.), Groningen, Nw. Ebbingestraat 98 A.
- " 72: Hoog (Dr. Ir. H.), 's-Gravenhage, Waalsdorperweg 79.
- " 73: Houten (F. W. van), chem. stud., Leiden Middelste Gracht 143.
- " 77: Janssen (R.), chem. stud., Antwerpen, Kolonielaan 44.
- " 80: Kateman (G.), chem. cand., Delft, Molslaan 9a.
- " 91: Lehr (Drs. C. F. G.), Utrecht, Anemoonstraat 1 bis.
- " 96: Martini (J. E. P.), chem. cand., Groningen, Florakade 192.
- " 108: Petersen (Mej. E.), chem. cand., Utrecht, W. Barentszstraat 7.
- " 115: Rossum (Drs. J. M. van), Nijmegen, Heselaan 470.
- " 119: Schoenmaker (Ir. W. H.), Velsen-N., post Beverwijk, Wenckebachstraat 32.
- " 136: Vermast (Prof. Dr. F. A. F.), Haarlem, Wilhelminastraat 61.
- " 138: Visser (J. W.), chem. cand., Amsterdam-Z., van T. van Serooskerkenweg 18 I.
- " 140: Vries (J. P. C. de), pharm. cand., Utrecht, J. van Effenstraat 1.
- " 144: Wessels (E. C.), chem. stud., Leiden, Rapenburg 4.

- Blz. 145: Westrate (J.), tech. stud., Amersfoort, Spoorstraat 1.  
 „ : Weyland (W. P.), chem. stud., Amsterdam-C., Westermarkt 6.  
 „ 147: Wit (N. P. M. de), chem. cand., Delft, Julianalaan 159.  
 „ 149: Ypma (S.), chem. stud., Groningen, Kraneweg 4.

#### Catalogus van de Historische Bibliotheek.

De nieuwe bijgewerkte catalogus van de Historische Bibliotheek der Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging, in bruikleen geplaatst in het Rijksmuseum voor de Geschiedenis der Natuurwetenschappen, Steenstraat 1 A te Leiden, zal binnenkort verschijnen. De leden van de Kon. Ned. Chem. Ver. die prijs stellen op toezending van een exemplaar van deze catalogus, wordt verzocht daarvan voor 15 November per briefkaart mededeling aan het Secretariaat te doen.

Wij maken van deze gelegenheid gaarne gebruik onze, voor het navorsen van op de geschiedenis der chemie betrekking hebbende onderwerpen zo belangrijke Historische Bibliotheek, onder de aandacht van onze leden te brengen en hen op te wekken indien zij overwegen werken van historische waarde op te ruimen, daarmede onze bibliotheek te gedenken, zoals reeds door menig lid voorheen is gedaan.

#### Examens voor Analyst

Examen voor leerling-analyst (chemische richting).

Examen voor leerling-analyst (medische richting).

Voor de oproepen voor bovenstaande examens wordt verwezen naar het Chemisch Weekblad van 18 September 1954, blz. 656 en volgende.

Examens voor Klinisch Analyst, eerste gedeelte (I C)  
 en Klinisch Analyst, tweede gedeelte (II C).

Voor de oproep voor bovengenoemde examens zie het Chemisch Weekblad van 2 October 1954, bladzijde 692 en 693.

Eisen voor de nieuwe rubriek *Qualitatieve Analyse van het examen voor chemisch bedrijfsanalyst, diploma A*.

Zoals reeds in het Chemisch Weekblad van 25 September jl. blz. 669 is medegedeeld kunnen kandidaten, die in 1955 aan het analysetexamen, tweede gedeelte, diploma A deelnemen, als een der voor het examen mogelijke rubrieken de nieuwe rubriek *Qualitatieve Analyse* (rubriek 37 van het over enige maanden verschijnende nieuwe programma A) kiezen.

De eisen voor deze rubriek luiden:

„Bepaling van de voornaamste kationen volgens het H<sub>2</sub>S-schema en één in het schema passende bevestigende reactie per kation in mengsels van ten hoogste 4 kationen, waarbij in het algemeen de bestanddelen in niet geringere concentratie dan 10% zullen voorkomen.

Als de voornaamste kationen gelden die van de volgende elementen: Ag, Pb, Hg, As, Sn, Sb, Cu, Cd, Bi, Fe, Ni, Co, Al, Zn, Mn, Cr, Mg, Ca, Sr, Ba, K, Na, NH<sub>4</sub>.

Onderzoek van hetzelfde mengsel op de aanwezigheid van de volgende anionen: S<sup>2-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>. Het te analyseren mengsel mag geen storende anionen bevatten, evenmin als complexe zouten.

Onoplosbare resten worden afzonderlijk gegeven onder aanduiding van de soort (bijv. silicaat). Qualitatieve analyse van een metaal of een metaalleging mag eveneens gevraagd worden. Vooronderzoek met blaaspijp of parelreacties wordt niet gevraagd.

De Centrale Commissie  
 voor het Analysetexamen.

#### Chemische Kringen

*Amsterdamse Chemische Kring.* Op Vrijdag 26 November des avonds om 8 uur, zal in het Gebouw van de Amsterdamse Keuringsdienst van Waren, Keizersgracht 732 de heer A. H. Ruys (scheikundige bij de Chemische Fabriek Naarden) spreken over *Parfums*.

\* \* \*

*Haarlemse Chemische Kring.* Vergadering op Woensdag 24 November om 8.00 uur des avonds in het Kennemer Lyceum te Overveen. Dr. E. C. Kooyman (Kon./Shell-Laboratorium) spreekt over: *Het ruimtelijke verloop van chemische reacties*. Introductie is toegestaan.

#### Mededelingen van verwante verenigingen

##### Bond voor Materialenkennis.

(Kring Verf, Rubber, Asphalt en andere plastische materialen).

Bijeenkomst op Donderdagmiddag 25 November a.s. van 2—5 uur in Restaurant Esplanade te Utrecht.

De heer H. A. Arens van de firma Goldschmidt te Essen zal spreken over *Siliconen*: hun bereiding, chemie en toepassing in het gebied der kunststoffen, lakken, electro-industrie en metaalconstructie.

De heer J. A. Pleysier van de Kunsttharsfabriek Synres te Hoek van Holland spreekt over de *Waasvorming in en aan het oppervlak van verflagen*.

#### Mededelingen van verschillende aard

##### British Council Scholarships.

Applications are invited for British Council Scholarships tenable at Universities and other educational institutions in the United Kingdom for the academic year beginning in October 1955. Applicants should normally have a minimum academic status of Candidaat or equivalent professional qualifications. Preference is given to applicants who are between 25 and 35 years of age.

Application forms and full information may be obtained from the British Council, Heeregracht 268, Amsterdam. Forms will not be issued after November 20th and the closing date for applications is November 30th.

##### Vierde Wereld Petroleum Congres.

6—15 Juni 1955, Rome.

Het Algemeen Organisatiecomité van het Vierde Wereld Petroleum Congres heeft onder voorzitterschap van Prof. Marcello Boldrini thans een attractief programma ontworpen. De plenaire zittingen en bijeenkomsten van de secties zullen worden gehouden in het Congresgebouw van het Universele Tentoonstellingscentrum, gelegen op enkele kilometers afstand van Rome aan de nieuwe weg naar zee.

De President van de Italiaanse Republiek heeft het beschermheerschap aangenomen. Binnenkort zullen gedetailleerde gegevens betreffende het wetenschappelijke en technische programma worden gepubliceerd.

Het uitgebreide programma over de excursies naar de Italiaanse industriële, artistieke en touristencentra ligt op het Redactie bureau ter inzage.

Inlichtingen worden ook steeds gaarne verstrekt door het Secretariaat van het Nationale Comité voor het Vierde Wereld Petroleum Congres, Carel van Bylandtlaan 30, 's-Gravenhage, tel. 180080.

##### Landbouwproefstation en Bodemkundig

##### Instituut T.N.O. Groningen.

(van Hallstraat 3).

Lijst No. 8 (Sept. 1953—Sept. 1954) van op aanvraag verkrijgbare publicaties.

Bovengenoemde instantie heeft van een 25-tal publicaties nog een beperkt aantal exemplaren beschikbaar, welke aan belangstellenden op hun verzoek gaarne zullen worden toegezonden.

De lijst van de titels van de beschikbare publicaties ligt op het Redactie bureau ter inzage.

##### Hoofdcmissie voor de Normalisatie in Nederland.

##### Normalisatie van het Textielonderzoek.

De Hoofdcmissie voor de Normalisatie in Nederland (HCNN) heeft gepubliceerd de definitieve norm:

N 979 Textielonderzoek. Bepaling van de treksterkte en de rek bij breuk van een garenmonster (4 blz. — formaat A4).

##### Toelichting.

Deze norm, samengesteld door commissie 45-b *Onderzoekingsmethodes op textielgebied*, is in Mei 1951 als ontwerpnorm ter critiek gepubliceerd. Bij het omwerken tot definitieve norm bleek, dat de ontwerpnorm op een aantal punten moest worden gewijzigd.

In hoofdzaak is het streven er op gericht, duidelijker te doen uitkomen hoe noodzakelijk het is monster en partij ook in gedachten goed gescheiden te houden. Van vele zijden wordt er de laatste tijd op gewezen, dat bij de interpretatie van waar-

nemingsresultaten de denkwijze van de statistiek niet kan worden gemist. Normcommissie 45-b heeft getracht haar bijdrage te leveren bij de invoering van deze, voor velen nog niet voldoende bekende, soms nieuwe begrippen.

De commissie zal het steeds op prijs stellen opmerkingen of mededelingen uit ervaringen te ontvangen.

Intussen hopen de opstellers van N 979 gaarne dat vele gebruikers bij hun dagelijks werk veel nut van deze norm zullen ondervinden.

Deze norm kan worden besteld bij de hoekhandel of rechtstreeks bij Uitgeverij Waltman, Hippolytusbuurt 4, Delft.

De prijs van N 979 bedraagt f 1.— voor leden van de Stichting voor de Normalisatie in Nederland en f 1.50 voor niet-leden. Ook aan daarvoor in aanmerking komende onderwijsinstellingen, alsmede aan hen die aantonen het onderwijs daaraan te volgen, wordt de norm tegen ledenprijs beschikbaar gesteld.

### Natuurfilosofische Faculteitsvereniging aan de Vrije Universiteit.

Het Bestuur van de Natuurfilosofische Faculteitsvereniging aan de Vrije Universiteit te Amsterdam heeft zich voor het studiejaar 1954—1955 als volgt samengesteld:

P. H. Bikker, praeses;

P. H. Broerse, ab-actis, de Lairessestraat 174;

P. H. van der Mey, fiscus, giro no. 273014;

A. N. Habermann, assessor I.

Mej. E. J. W. Fopma, assessor II.

### IIIe Salon de la chimie et des matières plastiques.

Parijs, 3—12 December 1954.

Journées techniques de Paris.

Wij ontvingen als aanvulling op de op blz. 331 en 547 reeds vermelde voorlopige gegevens thans van bovengenoemde Technische Dagen het volgende

#### Programma.

##### Vrijdag 3 Dec.

Symposium A. Technique du vide.

10 h: F. Prevot, Les principes généraux et la physique du vide.

15 h: J. Stohr, Utilisation du vide en métallurgie.

R. Henry, Les dépôts minces sous vide.

J. M. Dunoyer, La lyophilisation et ses applications industrielles.

##### Zaterdag 4 en Zondag 5 December.

Journées de la parfumerie et de la cosmétologie.

##### Zondag 5 December.

Présentation de films documentaires aux visiteurs du salon.

##### Maandag 6 December.

Symposium B. Chromatographie et échangeurs d'ions.

10 h: A. J. P. Martin, La chromatographie Gaz-liquide.

P. Boulanger, Quelques applications de la chromatographie de partage en chimie biologique.

O. Samuelson, Séparation avec les résines échangeuses d'ions.

R. Munier, L'électrophorèse sur support inerte.

##### Dinsdag 7 September.

Symposium C. Applications de la microscopie à la chimie.

10 h: R. Barer, Les applications de la microscopie et de la microspectroscopie en chimie biologique.

Mme A. Kofler, La détermination d'une espèce chimique au microscope.

15 h: G. Nomarski, La microréfractométrie.

M. Françon, La microspectrophotométrie.

R. Courtel, Applications de la microscopie de phase et interférentielle: graisses lubrifiantes à base de savon, préparées avec l'aide d'huiles dérivées du pétrole.

##### Woensdag 8 December.

Symposium D. Peintures sous-marines.

10 h: H. C. Fletcher et A. Partington, Conférence.

15 h: H. W. Talen, Etudes collectives des peintures sous-marines.

V. Romanovsky, Les stations de corrosion et de salissures marines du C.R.E.O.

G. Dechaux et E. Segol, Corrosion et inhibition de l'acier peint, immergé dans l'eau de mer.

##### Donderdag 9 December.

Symposium E. Techniques électroniques au service de la chimie.

10 h: C. A. Boutry, Quelques techniques nouvelles apportées par l'électronique à la chimie.

D. Taylor et A. A. Smates, Quelques applications d'appareils électroniques en chimie analytique et dans le contrôle industriel.

F. Orsag, L'analyse spectrographique rapide.

15 h: R. Freymann, La spectrographie hertzienne et quelques-unes de ses applications à la chimie.

J. Gueron, Les radio-isotopes en chimie.

##### Donderdag 9 December.

Journée des aciers fins et spéciaux.

13 h: Soixante-septième déjeuner-débat de la Société de Chimie Industrielle.

M. Morizot, Comment resserrer les liens entre la chimie et la sidérurgie fine?

##### Vrijdag 10 December.

Symposium F. Contrôle et régulation en sucrerie.

10 h: G. F. Bottoni, Applications particulières aux diffusions continues.

Ing. Genotel et R. Michel, La conduite automatique de la première carbonatation.

15 h: Prof. Pochan, Densimétrie et tiométrie de précision en sucrerie.

B. Broida, Amélioration du fonctionnement des sucreries par la régulation automatique.

P. Froger, L'importance de la mesure de la densité des jus en sucrerie.

Symposium G. Procédés de lutte contre la corrosion par action sur le milieu.

1re Journée: Les inhibiteurs.

10h: J. Frasch, Inhibition en milieu aqueux et passivation en résultant.

R. Jenny, Etude du mécanisme de la protection des métaux par les inhibiteurs organiques.

15 h: Prof. Hugel, Un nouvel inhibiteur de corrosion, l'I.F.P. 550.

##### Zaterdag 11 December.

2e Journée: Procédés autres que les inhibiteurs.

10 h: M. Deschamps, Traitement pour la protection des bois immergés.

M. Cailame, Traitement pour la protection contre l'action corrodante des salissures et de la faune marine sur les métaux immergés.

J. Kauffmann, Action antibactérienne sur les pierres calcaires en vue de la protection des monuments.

15 h: P. M. Delaunay, Lutte contre la corrosion par action sur les émissaires de gaz, fumées, vapeurs comportant des agents agressifs. Principes à respecter.

M. Colas, Correction des eaux résiduaires dans la lutte contre la corrosion.

J. Senez, Action antibactérienne sur les sols pour la protection des installations enterrées.

J. P. Louis, Les nouveaux procédés de protection provisoire.

Symposium H. Progrès récents des plastiques.

10 h: Prof. H. Staudinger, L'inertie chimique des plastiques en fonction de leur composition et de leur structure.

P. Piganiol, Méthodes nouvelles d'investigation et progrès techniques.

15 h: Dr. R. Judet, L'apport récent des plastiques à la médecine et à la chirurgie.

Weil B. Galuzzo, Les récents emplois des plastiques dans les industries agricoles.

### Wij ontvingen:

(121) 17th Annual report of the Rubber-Stichting covering the year 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 insluit.

Ter overneming gevraagd:

2e plaatsing.

- \* A. I. Vogel, A textbook of practical organic chemistry (1e druk geen bezwaar).
- \* E. Preuss, Die Fabrikation des Stärkezuckers 1925.

Ter overneming aangeboden:

1e plaatsing.

- \* D. A. MacInnes, The principles of electrochemistry 1939.
- Burger en Burger, Medische physica 1949.
- M. J. Schröder, Natuurkunde 1948.
- H. Groot, Grepren uit de sterrekunde 1929.
- D. H. Wester, Natuurkunde 1949.
- J. C. van Oven, Leerb. v. Romeinsch privaatrecht, 1946.
- A. S. de Blécourt, Kort begrip v. h. Oud-vaderlandsch burgerlijk recht 1939.
- P. F. Girard, Textes de droit romain 1937.
- J. H. P. Bellefroid; Inl. tot de rechtswetenschap in Nederland 1946.
- \* Bevordering v. h. gemeenschapsbesef i.d. bedrijven (NIVE). Geografische decentralisatie van bedrijven (NIVE). Recueil 1946 en 1947.
- Joslin, Diabetical Manual, 2nd ed.
- Symposium Theorie sterke electrolyten.
- Purvis, Hodgson, Water sewage and foods.
- Tattje, Bewegelijkheden van ionen in het AgI sol.
- Röder, Rheology of suspensions.
- Maas, Een ionenversnellingsbuis voor 800 kV.
- Klaarenbeek, Over Donnan evenwichten bij solen van Arabische gom.
- v. Gils, Electrophoresemetingen.
- Hermann, De deeltjesgrootte in AgI solen.
- Jonker, Vorming en veroudering van verdunde AgBr solen.
- Terpstra, Leerb. d. fenomenologische kristaloptiek.
- Kunst, Diëlectrische metingen aan solen.
- Was, Structuur en eigenschappen van dunne goudlagen.

2e plaatsing.

- \* Zeiss-microscopeerlamp met wol-raambooglamp 100 W.
- \* Chem. Weekblad 1922 t/m 1953 in orig. banden.
- \* Gewichtendoos met koperen en platina gewichten.
- Chemische Toningsmethoden van Prof. Jaroslav Milbauer.
- Lorentz, Differentiaal en integraalrekening.
- Interferentie en polarisatie door A. D. Nathans.
- Inl. tot de physische chemie, de kolloïdchemie in het bijz. v. biologen en medici door H. R. Kruyt.
- Egmont Colerus, van  $1 \times 1$  tot integraal.
- A. F. Holleman, Chemie II.
- W. Nernst en A. Schoenflies, Einf. i.d. Mathematische Behandlung d. Naturwissenschaften.

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 ontstaan 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. 44.

R.K. Ziekenhuis „Charitas” te Roosendaal vraagt Klinisch chemicus; bij voorkeur pharmacuten met klin. chem. ervaring.

Franken-Donders, United Aniline Works N.V. te Tilburg vraagt chemisch ingenieur.

De Stichting Klinisch Chemisch Laboratorium te Rotterdam vraagt Directeur van het Laboratorium (lab.-arts, apotheker of biochemicus).

N.V. De Bataafse Petroleum Maatschappij vraagt a. scheikundige ingenieurs, b. universitaire chemici.

## Gevraagde betrekkingen

- 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.
- 870: Scheikundig ingenieur met jarenlange ervaring op levensmiddelengebied, meer speciaal oliën en vetten, ook werkzaam geweest op ander gebied, zoekt werkkring.
- 876: Dr. Scheikunde, met veelzijdige twintigjarige ervaring, heeft nog een dag per week beschikbaar voor een adviserende functie.
- 878: Scheikundig ingenieur met grondige ervaring verleent adviezen over kleurcarbolineum; papier, carton en de verwerking daarvan; plastictoepassingen; insecticiden, bouwmaterialen, turf, vloerbedekkingen. Belangrijke recepturen kunnen verstrekt worden.
- 880: Drs. in de chemie wil de tijd tot zijn opkomst in militaire dienst (25 November a.s.) productief maken.
- 882: Scheikundig ingenieur met ervaring op chemisch-technisch gebied en in het ontwerpen en berekenen van apparaten en fabrieksinstallaties, zoekt opdrachten.

## Agenda van vergaderingen

- 6 Nov.: Belgische Vereniging voor Biochemie. (Gent). 9e Vergadering. Men zie het programma in Chemisch Weekblad pg. 767.
- 8 Nov.: Rotterdamse Chemische Kring (Rotterdam): Dr. G. J. van Meurs, Pettenkofer, Voit en Rubner, drie grote voedingsphysiologen. Zie Chem. Weekblad pg. 766.
- 9 Nov.: Haagse Chem. Kring ('s-Gravenhage): Dr. Ir. L. E. den Dooren de Jong, Virussen en hun gedrag in de levende cel. Zie Chem. Weekblad pg. 765.
- 9 Nov.: Nijmeegse Chemische Kring (Nijmegen): Dr. C. C. Kloppenburg en Dr. G. J. van Veerssen, Microsymposium over macromoleculen. Zie Chem. Weekblad pg. 766.
- 11—13 Nov.: Dechema, Korrosionstagung 1954 (Frankfurt a.M.). Zie Chem. Weekblad pg. 295 en 694.
- 19 Nov.: Arnhemse Chemische Kring (Arnhem): Dr. F. L. J. Sixma, Structuur en reactiviteit. Zie Chem. Weekblad pg. 765.
- 24 Nov.: Haarlemse Chemische Kring (Overveen): Dr. E. C. Kooyman, Het ruimtelijke verloop van chemische reacties. Zie Chem. Weekblad pg. 798.
- 25 Nov.: Bond voor Materialenkennis (Kring V.R.A.P.) (Utrecht). Men zie het programma in Chem. Weekblad pg. 798.
- 25 en 26 Nov.: The Institute of Metals (London). General meeting. Zie het programma in Chem. Weekblad pg. 766.
- 25 en 26 Nov.: Sectie voor Phys. Chem. en Kolloïdchemie (Leiden). Symposium over Chemie van complexe verbindingen. Zie Chem. Weekblad pg. 659 en 765.
- 26 Nov.: Amsterdamse Chemische Kring (Amsterdam), A. H. Ruys, Parfums. Zie Chem. Weekblad pg. 798.
- 2—12 Dec.: IIIe Salon de la chimie et des matières plastiques et Journées techniques de Paris (Parijs, Porte de Versailles). Zie de aankondiging in Chem. Weekblad pg. 331, 547 en 799.
- 11 Dec.: Ned. Vereniging voor Microbiologie (Utrecht). Symposium over Microbiologie van voedingsmiddelen. Zie Chem. Weekblad pg. 747.
- Eerste helft Dec.: Ned. Vereniging voor Fotografie, Fotochemie en Fotofysica en Sectie voor Analytische Chemie (Utrecht). Dr. H. Kaiser, Die Spektrochemischen Lichtquellen en Die Theorie der photometrischen Auswertung. Zie Chem. Weekblad pg. 747.
- 23 Dec.: Kon. Ned. Chem. Vereniging (Amsterdam). Wintervergadering. Zie Chem. Weekblad pg. 692.

Voor agenda's van belangrijke internationale bijeenkomsten, zie blz. 190 t/m 192, 224, 350 t/m 353 en 564.