

CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE KONINKLIJKE NEDERLANDSE CHEMISCHE VERENIGING

INHOUD

	Bladz.		Bladz.
Verhandelingen, Overzichten, Verslagen.	451	Verenigingsnieuws.	464
Dr. C. L. J. Vink, Enige klinisch-chemische aspecten van de ijzerstofwisseling.		Mededelingen van het Secretariaat. — Zomervergadering 1955. — Examens voor Analyst. — Secties. — Commissies.	
Ir. B. H. van Ruyven, Enige verdere ervaringen op het gebied van de ionenhydratatie.		Mededelingen van verschillende aard.	465
Boekbesprekingen.	463	Wij ontvingen.	466
Allerlei nieuws op chemisch en aanverwant gebied.	464	Vraag en Aanbod.	466
Personalia.	464	Aangeboden betrekkingen.	466
		Gevraagde betrekkingen.	466
		Agenda van vergaderingen.	466

Verhandelingen, Overzichten, VerslagenEnige klinisch-chemische aspecten van de ijzerstofwisseling^{*)}

door C. L. J. Vink.

612.126.72.015.31 : 612

Laboratorium van de Kinderkliniek der Rijks Universiteit, Leiden.
(Hoofd: Prof. Dr. G. M. H. Veeneklaas).

De klinisch-chemische betekenis van het serumijzergehalte en van de ijzerbindende capaciteit van het serum wordt hier besproken aan de hand van enkele aspecten van de ijzerstofwisseling.

Inleiding.

De laatste jaren is ons inzicht in de ijzerstofwisseling aanzienlijk verdiept, vooral door het gebruik van radioactief ijzer. Men heeft o.a. gevonden, dat naast het haemoglobinegehalte van het bloed de concentraties van het serumijzer en van de ijzerbindende capaciteit van betekenis zijn. Daar deze laatste twee grootheden, evenals haemoglobine, goed voor onderzoek toegankelijk zijn, is de bepaling hiervan reeds in verschillende laboratoria ingevoerd.

Om het belang van deze aanwinsten voor de diagnostiek naar waarde te schatten, worden zij hier gezien tegen de achtergrond van enkele aspecten van de ijzerstofwisseling. Wij zullen daarom in het kort ingaan op de physiologie en pathologie van het ijzermetabolisme.

^{*)} Voordracht, gehouden voor de Nederlandse Vereniging voor Klinische Chemie, Sectie der Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging, op 22 Januari 1955 te Utrecht.

Physiologie.

A. De verdeling van ijzer in het lichaam.

De totale hoeveelheid lichaamsijzer bedraagt bij een volwassene 4 tot 5 gram. In figuur 1 ziet men hoe deze verdeeld zijn.

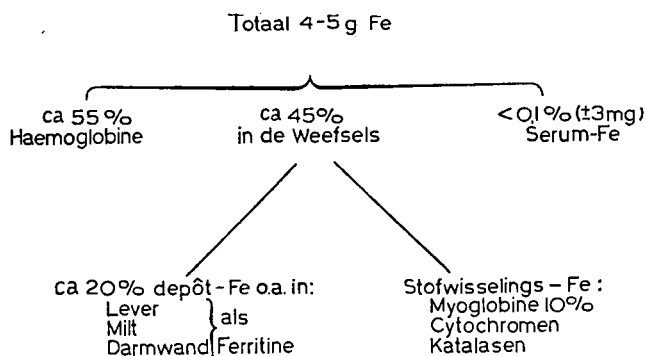


Fig. 1. Verdeling van Fe in het lichaam.

Meer dan de helft van dit element is in het haemoglobine ingebouwd, terwijl de weefsels over de rest beschikken. Het serumijzer, hoe belangrijk ook, vertegenwoordigt slechts een kleine fractie van het totale lichaamsijzer.

B. De resorptie van ijzer.

Hoewel het menselijke lichaam enkele grammen ijzer bevat, bedraagt de uitscheiding van dit element gemiddeld voor mannen slechts ca. 1 mg, voor vrouwen ruim 2 mg per dag. Hieruit volgt, dat ook de resorptie van ijzer gering moet zijn.

Per dag komt ongeveer 25 mg ijzer (aequivalent met ca. 7.5 g haemoglobine) bij de bloedafbraak vrij. Hoe zuinig het lichaam met dit element omspringt valt nog meer op, omdat de andere component van de haemgroep (de porphyrine-kern) vrijwel quantitief door de lever als bilirubine wordt uitgescheiden. De oorzaak van dit verschil in zuinigheid zal men wellicht moeten zoeken in de „eenvoud” van de porphyrinesynthese¹⁾ uit aminozuren, terwijl het lichaam is aangewezen op de ijzer-opneming om zijn behoefte aan dit element te dekken. Daarom blijft de ijzerresorptie een belangrijke factor in de homeostase. Deze resorptie heeft hoofdzakelijk plaats juist voorbij de pylorus in het duodenum. De laatste jaren is gebleken, dat naast fermenten en de pH van het milieu (zoutzuur van de maag) ook Cu^{2+} van invloed is op de ijzerresorptie.

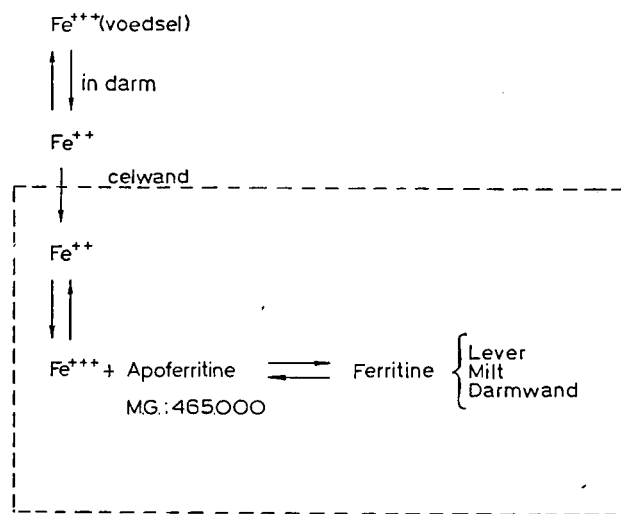


Fig. 2. Schema van de ijzerresorptie.

In figuur 2 wordt schematisch het mechanisme van de ijzerresorptie weergegeven, zoals men zich dat tegenwoordig voorstelt.

Ijzer zou als ferro-ion de celwand passeren. Moore, c.s.³⁾ en Hahn, c.s.⁴⁾ vonden nl., dat FeCl_2 door de mens beter geresorbeerd wordt dan FeCl_3 . Onlangs vermeldde Feuillen en Lambrechts^{1a)}, dat ascorbinezuur echter geen invloed heeft op de resorptie van ferri-citraat.

Hoe de reductie van Fe^{+++} tot Fe^{++} in vivo verloopt is niet bekend. Wel schijnt deze reductie bij een anaemie bevorderd te worden door de lagere zuurstofspanning in de weefsels (weefselanoxaemie).

De mucosacellen van de darmwand bevatten het eiwit apoferritine, dat met ferri-ionen het ferritine

vormt⁵⁾. Deze laatste verbinding kan tot 23% ijzer bevatten. Men neemt aan (zie Smith c.s.⁶⁾) dat ferritine in de mucosa van de darm de mens behoedt tegen ijzervergiftiging (bijv. haemochromatose). Als het beschikbare apoferritine nl. verzadigd is met ijzer, wordt de ijzerresorptie geblokkeerd. Het apoferritine - ferritine „evenwicht” zou daarom een zeer belangrijk mechanisme zijn, temeer omdat het lichaam de excretie van ijzer veel minder onder controle heeft dan de resorptie. Toch schijnt dit mechanisme van de ijzerresorptie slechts te bestaan onder min of meer „normale” omstandigheden o.a. bij lage ijzer-opneming en bij een niet te laag fosphaatgehalte van het voedsel (zie o.a. Hegsted c.s.⁷⁾). Langs diëtetische weg is het nl. bij ratten gelukt het beschermende „mucosal block” te doorbreken. Hegsted c.s.⁷⁾ en Gillman⁸⁾ achten daarom het optreden van haemochromatose door eenzijdige voeding waarschijnlijk.

Volgens sommige auteurs⁹⁾ is de hoeveelheid ijzer, die geresorbeerd wordt, vooral afhankelijk van de ijzerbehoefte (bepaald door de haemoglobinevorming) en veel minder van de ijzervoorraad in de depôts. Daarom is het niet eenvoudig om langs orale weg de depôts te vullen van een patiënt die van een ijzerdeficiënte anaemie genezen is.

Rechenberger¹⁰⁾ vermeldt een aanzienlijk verschil in ijzerresorptiecurven (bepaald met behulp van de spiegels van het serumijzer) tussen oude en jonge personen na orale belasting met een ferrozout (1.5 mg ijzer/kg lichaamsgewicht). Bij de laatste groep stijgt het serumijzer na enkele uren nl. veel sterker dan bij de eerste groep.

Nu de toepassing van antibiotica zo'n hoge vlucht genomen heeft, is het van belang te wijzen op het werk van Stern c.s.¹¹⁾. Deze onderzoekers vonden bij proeven met anaemisch gemaakte konijnen, waarvan het darmkanaal steriel was geworden door penicilline- en terramycine-toediening, geen waarneembare ijzerresorptie. Bij herstel van de darmflora kwam deze resorptie echter weer op gang.

C. Het ijzertransport.

Zoals er in de ijzerdepôts een eiwit (apoferritine) voorkomt, dat een specifieke bindingsneiging voor ijzer heeft, is dit in het plasma het geval. Dit plasma-eiwit, het transferrine of siderophiline, vertegenwoordigt ongeveer 3% van de β_1 -globulinen, heeft een M.G. van 90000 en bindt 2 ijzer-ionen (als Fe^{++} of Fe^{+++}) per molecuul.

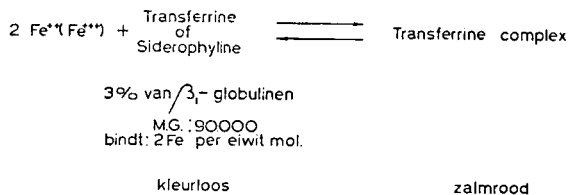


Fig. 3. Het evenwicht van ijzer en transferrine.

Van groot praktisch belang is de kleurverandering die optreedt bij de complexvorming van ijzer en transferrine (zie figuur 3). Hierop berust nl. de bepaling van de latente ijzerbindende capaciteit (L.Y.B.C.) van het serum. Het transferrine heeft zo'n grote affiniteit voor ijzer, dat al het ijzer in het serum aan dit eiwit

gebonden is. Deze sterke bindingsneiging verklaart mogelijk de bacteriostatische werking van plasma op vele pathogene, ijzerbehoefte bacteriën en de ijzer-sparende werking van het lichaam.

In normale gevallen is het transferrine voor ongeveer 1/3 gedeelte met ijzer verzadigd (serumijzer). Dit ijzer moet gezien worden als het transport-ijzer bij uitstek. Door middel van het bloed speelt het een centrale rol in de aan- en afvoer van ijzer, zoals o.a. in het schema van Heilmeyer en Vahlquist (fig. 4) duidelijk tot uitdrukking komt. Hierdoor kan de concentratie van het serumijzer een dieper inzicht in de ijzerstofwisseling verschaffen, ofschoon het natuurlijk niet meer geeft dan een momentopname.

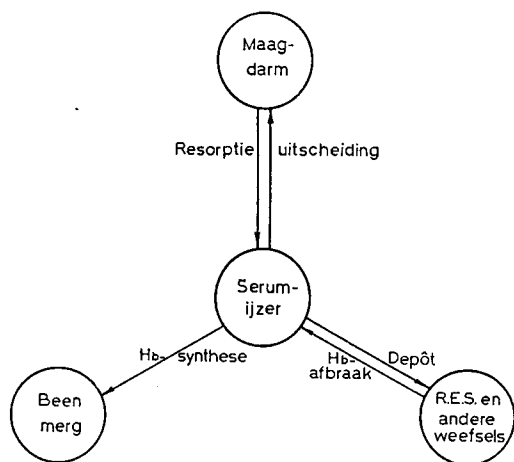


Fig. 4. Schema van Heilmeyer en Vahlquist.

De bepaling van het serumijzer heeft in de loop der jaren nogal moeilijkheden met zich meegebracht. Deze lagen op het terrein van:

- de verbreking van het transferrine-ijzercomplex.
- het onteiwitten.
- het kwantitatief onttrekken van ijzer aan het eiwit-neerslag.
- het reduceren van Fe^{+++} tot Fe^{++} .
- het vormen van een gekleurde verbinding, geschikt voor de kwantitatieve bepaling van het ijzer.

De meest toegepaste methodieken zijn: die met o-phenanthroline en die met α, α' -dipyridyl.

Wij hebben een bepaling uitgewerkt, die goed voldoet en die veel overeenkomst toont met de onlangs door Scholtis¹²⁾ beschreven methodiek.

Ook de bepaling van de L.Y.B.C. van het serum is voor de kliniek van betekenis. Hiermede kan men nagaan hoeveel ijzer nog aan het transferrine gebonden kan worden, totdat dit eiwit daarmee verzadigd is. Per definitie bestaat het volgende verband (meestal worden de concentraties uitgedrukt in γ %):

serumijzer + L.Y.B.C. = T.Y.B.C.,
waarin T.Y.B.C. is: totale ijzerbindende capaciteit van het serum.

In de eerste twee kolommen van figuur 6 wordt dit verduidelijkt voor normale, in de andere kolommen voor pathologische sera.

Zoals nog besproken zal worden, is de percentuele verzadiging van het transferrine:

serumijzer (in γ %)/T.Y.B.C. (in γ %), ook van belang. Voor de normale waarden van bovengenoemde grootheden wordt verwezen naar I.

Voor de bepaling van de L.Y.B.C. van het serum gebruiken wij (zie figuur 5) een modificatie van de methode volgens Rath en Finch¹³⁾. In principe verloopt deze bepaling als volgt:

Extinctie 525 $m\mu$

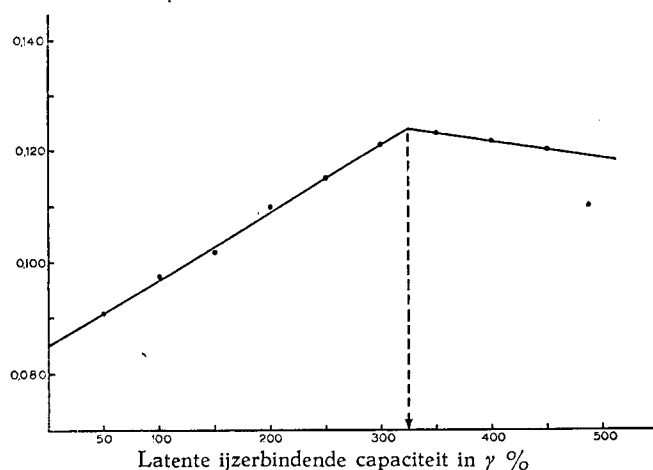


Fig. 5. Bepaling van de L.Y.B.C. van het serum.

Bepaling: 2 ml serum + 1.5 ml physiol. NaCl

Blanco: 3.5 ml physiol. NaCl

Steeds' toevoegen: 50 μl Fe^{++} -opl. 1 γ $\text{Fe}/50 \mu\text{l}$ en na 2½ min aflezen bij 525 $m\mu$.

Aan een oplossing van verdund serum wordt steeds 50 μl van een ferrozoutoplossing, van bekende sterkte, toegevoegd waardoor een hoeveelheid ijzer-transferine complex wordt gevormd (zalmrood, zie figuur 3), die spectrophotometrisch of colorimetrisch bepaald kan worden. Deze gekleurde verbinding heeft een breed absorptie maximum bij ca 460 $m\mu$ ¹⁴⁾. Om zo weinig mogelijk last te hebben van de galkleurstof en van sporen haemoglobine meet men over het algemeen tussen 490 en 525 $m\mu$. Met onze methodiek daalt de curve na het bereiken van het verzadigingspunt (zie fig. 5) sterker dan bij andere onderzoekers¹³⁾ 14). Dit komt, omdat wij in de blanco bepaling geen serum gebruiken en het extinctie-verschil dus niet bij 0 (of transmissie niet bij 100) begint. Dit heeft tot gevolg, dat de „verdunning” van het serum, na verzadiging van het transferrine, met een sterkere extinctie-daling gepaard gaat.

Het is begrijpelijk, dat men voor het meten van de kleine extinctie-veranderingen over een zeer stabiel meetapparaat moet beschikken. Rath en Finch voerden hun bepalingen uit met de Coleman Spectrophotometer model 11, terwijl wij goede ervaringen hebben met de Beckman, model DU, Quartz Spectrophotometer.

Geeft men als therapie intraveneus ijzer, dan kan de L.Y.B.C. tot nul dalen, omdat het transferrine dan in vivo verzadigd wordt. De T.Y.B.C. van het serum kan men daarom niet alleen bepalen uit de som van het serumijzer en L.Y.B.C., doch ook volgens de methode van Skouge¹⁵⁾ en Waldenström¹⁶⁾, door enige tijd na een i.v. injectie van een ferrozout het serumijzergehalte te bepalen¹⁷⁾.

Het intraveneus toegediende ijzer verzadigt het transferrine tijdelijk min of meer en wordt verder:

- ten dele gebruikt voor de haemoglobine-synthese
- ten dele in het R.E.S. opgestapeld (vooral in de lever) van waaruit het later regelmatig wordt gedistribueerd.

Bij intraveneuze toediening wordt het element ijzer als ferro-ion veel slechter verdragen dan praeparaten waarin dit element in complexe vorm voorkomt. Bij overdoseringen bestaat de mogelijkheid tot celbeschadigingen (haemochromatose). Daarom zal men zoveel mogelijk proberen langs orale weg een ijzer tekort aan te vullen (o.a. ¹⁸).

D. De Ijzerdepôts.

Ongeveer 20 % van het totale lichaamsijzer is in de depôts ondergebracht (figuur 1).

Algemeen is men het er over eens, dat de lever en de milt de twee belangrijkste opslagplaatsen zijn.

Deze depôts leveren ook beide ijzer voor de haemoglobinesynthese ¹⁹). Het ijzer in de depôts is in dynamisch evenwicht met het serumijzer ⁶).

Men neemt aan, dat onder normale omstandigheden het ijzer hoofdzakelijk in de vorm van ferritine (zie onder B) is opgeslagen ⁶). Wanneer het ijzer echter met een grotere snelheid aan de weefsels wordt aangeboden dan de synthese van apoferritine verloopt, kan het als haemosiderine worden vastgelegd.

Haemosiderine van paarden bestaat volgens *Granic* ²⁰) uit een eiwit, dat met ferrihydroxyde-aggregaten is geassocieerd. Het ijzergehalte zou tot 35 % kunnen stijgen. Ofschoon ferritine en haemosiderine zowel chemisch als functioneel veel op elkaar lijken, bestaat er tussen deze een belangrijk verschil. Alleen haemosiderine kan nl. met $K_4Fe(CN)_6$ gekleurd worden (Berlijns blauw). Deze kleurreactie, toegepast op beenmergpunctaten, wordt gebruikt om een indruk te krijgen van de vulling der ijzerdepôts en is daarom diagnostisch van betekenis.

Uit de onderzoeken van *Schairer* en *Rechenberger* ²¹) blijkt, dat het depôtijzer, als som van het niet haemoglobine-ijzer in lever en milt, bij toenemende leeftijd aanzienlijk stijgt. Dit is in beide geslachten het geval. Het is waarschijnlijk, dat dit ijzer bij oudere personen moeilijker beschikbaar kan komen voor de ijzerstofwisseling dan bij jeugdige (zie o.a. C).

E. De Ijzerexcretie.

Onder B hebben wij reeds besproken, dat de ijzerexcretie zeer gering is, ondanks het feit, dat er een vrij intensieve interne ijzerstofwisseling bestaat. Bovendien schijnt het lichaam niet in staat deze excretie te regelen. Zo vonden *Hawkins* c.s. ²²) dat parenterale toediening van aanzienlijke hoeveelheden ijzer aan honden de ijzerexcretie niet merkbaar vergrootte.

Onder normale omstandigheden schijnt het grootste gedeelte van het ijzerverlies te wijten aan vervanging van darmwand en huidepitheel ⁶).

F. Iets over de ijzerstofwisseling van de foetus en van de moeder.

Men neemt algemeen aan, dat gedurende de laatste maanden van de zwangerschap de ijzervoorraden van de foetus worden aangelegd ²³). Het is nog niet bekend hoe dit transport via de placenta plaats heeft. Onwaarschijnlijk is, dat het serumijzer door een eenvoudige filtratie of door dialyse deze barrière passeert. *Smith* c.s. ⁶) vonden nl. dat 48 vldragen, normaal geboren kinderen vlak na de geboorte een hoger serumijzer en een lagere L.Y.B.C. en T.Y.B.C. hadden dan hun moeders.

Dat een foetus een hoger serumijzergehalte heeft, is het gevolg van een selectieve bevoorrading van de vrucht ten koste van de depôts van het moederlijke organisme.

Dit ijzerverlies tezamen met de vergroting van het bloedvolume veroorzaakt bij de moeder bijna altijd een anaemie. Bij de Bantoenegers, wier voedsel veel ijzer bevat, treedt dit verschijnsel niet op. *Gerritsen* en *Walker* ²⁴) vonden bij hen nl. noch in de eerste, noch in de tweede helft van de zwangerschap een significant verschil in de haematocrietwaarden en in de gehalten aan haemoglobine en serumijzer, vergeleken met die bij niet-zwangeren.

G. Enkele aspecten van de ijzerstofwisseling van de neonatus en van het kind.

Met de geboorte krijgt een voldragen kind van een niet anaemische moeder een aanzienlijke ijzervoorraad in zijn depôts mee. Deze depôt-voorraad wordt de eerste dagen na de geboorte nog verhoogd door de fysiologische bloedafbraak. Hierdoor is de ijzer-voorziening van de neonatus de eerste maanden gewaarborgd, onafhankelijk van de resorptie.

Vlak na de partus is het serumijzer aanzienlijk verhoogd ²⁵) en het Y.B.C. aanzienlijk verlaagd.

Smith c.s. ⁶) geven als gemiddelde van 48 neonati een verzadigingspercentage op van 65 % (normaal voor volwassenen ca. 33 %). Gedurende de eerste 24 uur treedt er een sterke daling van het serumijzergehalte op tot ca. 50 %. Daarna schommelt het nog enigszins ⁶) ²⁵) om bij de puberteit op het peil van de volwassene te komen.

Tijdens de eerste levensjaren lijkt het serologische beeld meestal op dat van een ijzerdeficiëntie (verlaagd serumijzer en verhoogde L.Y.B.C. en T.Y.B.C.), ofschoon er geen anaemie optreedt. Toch schijnen de weefsels dan arm aan ijzer te zijn ²⁶).

Deze gegevens bij kinderen maken het wel erg waarschijnlijk, dat de L.Y.B.C. en de T.Y.B.C. niet alleen in tegengestelde zin aan de waarde van het serumijzer veranderen, doch ook in tegengestelde zin aan de ijzervoorraad in de depôts.

H. Variaties van de concentratie van het serumijzer en de Y.B.C. gedurende de dag.

De veranderingen van het gehalte aan serumijzer gedurende de dag zijn het eerst aangetoond door *Vahlquist* ²⁵). De serumspiegel van het element fluctueert bij gezonde personen onder normale omstandigheden, wat arbeid- en eetgewoonten betreft, zodanig dat de waarden 's ochtends hoger zijn dan 's avonds. Men vond zelfs verschillen van 30 %. De laagste waarden werden waargenomen gedurende perioden van de grootste activiteit ²⁷).

In tegenstelling tot deze snelle fluctuaties van het serumijzergehalte schijnt de T.Y.B.C. gedurende de dag veel constanter te zijn ²⁸) ²⁹).

Voor de kliniek zal men er dus wel aan doen het bloed voor de bepaling van serumijzer (dus eventueel ook voor Y.B.C.) steeds nuchter en ongeveer op dezelfde tijd van de dag af te nemen.

Pathologie.

Wat de pathologie van de ijzerstofwisseling betreft beperken wij ons tot de beschrijving van veranderingen in het gehalte aan serumijzer en Y.B.C. bij enkele ziektebeelden.

Hiervoor nemen wij als leidraad figuur 6. Deze is opgesteld door Rath en Finch¹³⁾ en bevat de meest voorkomende combinaties van deze grootheden.

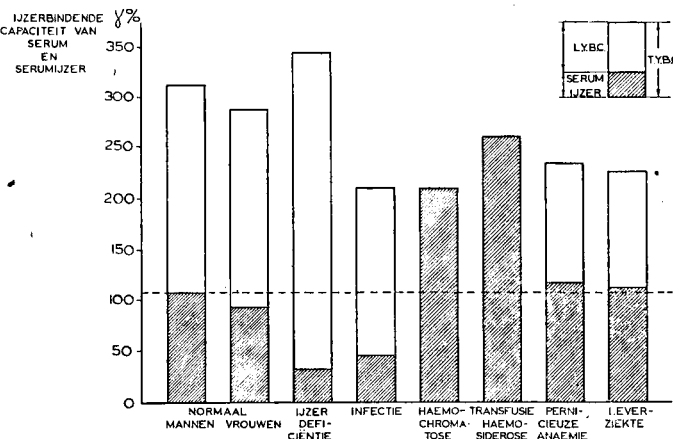


Fig. 6. Serumijzer, L.Y.B.C. en T.Y.B.C. van normale en pathologische sera volgens Rath en Finch¹³⁾.

I. Normaalwaarden.

Als basis voor de diagnostiek gelden natuurlijk de normale waarden van serumijzer, L.Y.B.C., T.Y.B.C. en percentuele verzadiging. Voor deze waarden bij kinderen verwijzen wij naar het werk van Smith c.s.⁶⁾ en Hagberg¹⁷⁾.

Van de puberteit af vinden de meeste onderzoekers waarden, die niet veel afwijken van die van Rath en Finch (zie tabel I en figuur 6).

Tabel I. Normaalwaarden in $\gamma\%$ van serumijzer, L.Y.B.C., T.Y.B.C. en percentuele verzadiging van volwassenen, volgens gegevens van Rath en Finch¹³⁾.

	Serumijzer	L.Y.B.C.	T.Y.B.C.	Percentuele verzadiging
Mannen (15 bepalingen)	106	205	311	34
Vrouwen (15 bepalingen)	94	194	288	33

Holmberg en Laurell³⁰⁾ vinden met α,α' -dipyridyl als normale waarden: voor serumijzer: 130 $\gamma\%$ en voor T.Y.B.C.: 312 $\gamma\%$.

Mogelijk is deze hogere waarde van het serumijzer te wijten aan de methodiek.

Rechenberger¹⁰⁾ vindt zowel bij mannen als bij vrouwen een daling van het serumijzer, die omstreeks het vijftigste jaar intreedt en die bij ongeveer tachtig jaar ca. 30 % bedraagt.

K. IJzerdeficiëntie.

In figuur 6 ziet men dat een ijzerdeficiëntie gepaard gaat met een laag serumijzer, hoge L.Y.B.C., hoge T.Y.B.C. en dus met een lage percentuele verzadiging. Dit is het karakteristieke patroon van ijzerdeficiëntie, dat bij andere afwijkingen niet wordt gevonden.

Het serumijzer-gehalte loopt parallel, dat van de L.Y.B.C. tegengesteld aan de ijzervoorraad in de depôts. Er blijkt echter geen correlatie te bestaan tussen het serumijzer-gehalte (of de depôtvoorraad)

enerzijds en het haemoglobine-gehalte of de haematocriet anderzijds. Dit heeft men gevonden bij proeven met normale mensen (door aderlating), bij onderzoeken met zwangeren en door directe weefselanalyse bij proefdieren⁶⁾ ³¹⁾ ³²⁾.

Het is duidelijk, dat het serumijzer en de L.Y.B.C. tezamen een inzicht geven in de voedingstoestand van de patiënt en dat men deze waarden als kompas kan gebruiken bij de therapie.

Geeft men bij ijzerdeficiëntie oraal of parenteraal ijzer, dan wordt dit allereerst gebruikt voor de haemoglobine-synthese (o.a. ⁵⁾ ⁶⁾). Als het haemoglobine-gehalte op peil gebracht is, zal de ijzerresorptie verminderen, daar de directe prikkel tot resorptie (een verlaagd haemoglobine-gehalte) grotendeels verdwenen is. De vulling der depôts langs orale weg zal daarom slechts langzaam plaats vinden.

Het is bij ijzerdeficiëntie gebleken, dat noch het lage gehalte aan serumijzer noch de verhoogde L.Y.B.C. de ijzerresorptie rechtstreeks beïnvloeden²⁰⁾ ³³⁾. Parenteraal toegediend ijzer vermindert nl. de resorptie niet, toegediend transferrine vermeerdert deze niet.

Een zeer sprekend voorbeeld van ijzerdeficiëntie vonden wij bij oud coeliakie-patiënten.

Tabel II.

Serumijzer, ijzerbindende capaciteit en percentuele verzadiging van oud coeliakie-patiënten.

Leeft.	Geslacht	S.Y. in $\gamma\%$	L.Y.B.C. in $\gamma\%$	T.Y.B.C. in $\gamma\%$	% Verz.
3	ml.	46	450	496	9
10 1/2	vr.	56	350	406	11
12	vr.	58	380	438	13
12	vr.	41	400	441	9
13	vr.	40	420	460	9
14	ml.	53	450	503	11
16	vr.	46	400	446	10
17	ml.	75	300	375	20
24	vr.	94	345	439	21
32	ml.	98	245	343	29
37	ml.	54	340	394	14

In tabel II zijn de resultaten van die patiënten samengevat, die een serumijzer-waarde hadden, dat lager dan 100 $\gamma\%$ was. Het veelal lage gehalte aan serumijzer, de verhoogde Y.B.C. en de verlaagde percentuele verzadiging trekken hier de aandacht.

L. Infectie.

Vele onderzoekers hebben beschreven, dat bij acute en chronische infecties een verlaagd gehalte aan serumijzer optreedt.

Cartwright c.s.¹⁴⁾ ³⁴⁾ maakten met behulp van experimenteel verwekte aseptische ontstekingen waarschijnlijk, dat niet-specifieke ontstekingsreacties van het lichaam hiervoor verantwoordelijk zijn. Zo veroorzaakten ook ACTH en cortison bij dieren een verlaagd serumijzer. Bij kinderen echter bleek ACTH, in tegenstelling tot een infectie⁶⁾, geen significante verandering van de ijzerspiegel te geven.

Verschillende auteurs (o.a. ³⁵⁾ ³⁶⁾ ³⁷⁾) toonden met intraveneuze toediening van radioactief-ijzer aan, dat bij infectie het gebruik van ijzer voor de haemoglobine-synthese verminderd is. Het hiervoor onbenutte ijzer

zou naar de lever en milt gedirigeerd worden.

Zoals men in figuur 6 ziet, treedt bij infectie ook een verlaging van de T.Y.B.C. van het serum op. De oorzaak hiervan is onbekend.

Cartwright en Wintrobe¹⁴⁾ vermeldde, dat de concentratie-verlaging van het serumijzer niet het gevolg is van een afneming van deze Y.B.C. Dit is begrijpelijk daar bij een acute infectie het serumijzer na 1 à 2 dagen al aanzienlijk verlaagd kan zijn, terwijl de T.Y.B.C. nog in het normale gebied ligt.

Daar bij een infectie de T.Y.B.C. van het serum zowel als het serumijzer verlaagd zijn, wijkt de percentuele verzadiging dikwijls niet veel van normaal af.

M. Haemochromatose.

Veel ijzer in de depôts kan onder bepaalde omstandigheden (waarschijnlijk door beschadiging der cellen) tot haemochromatose leiden. Men ziet dan dat het transferrine voor een groot gedeelte of helemaal met ijzer verzadigd is (zie figuur 6). Dit zal wel komen omdat:

- a. het transferrine een sterke bindingsneiging heeft voor ijzer (zie onder C)
- b. het gehalte van het serumijzer een afspiegeling geeft van de vulling der depôts (zie o.a. K).

N. Haemosiderose.

Haemosiderose treedt op, indien er onder bepaalde omstandigheden plaatselijk (bijv. in de longen) een grote hoeveelheid ijzer gedeponeerd wordt.

Dit gaat gepaard met een hoge percentuele verzadiging. Zowel bij haemochromatose als bij haemo-

siderose wordt in het algemeen een verlaagde T.Y.B.C. gevonden (zie o.a. fig. 6).

O. Pernicieuze anaemie.

Bij deze ziekte is de vorming van het stroma der erythrocyten gestoord. Hierdoor worden onvolwaardige cellen afgeleverd, die een veel kleinere levensduur hebben dan normaal (bijv. 30 in plaats van 120 dagen). De vertraagde aanmaak van erythrocyten en de versterkte haemolyse verklaren waarschijnlijk het verhoogde gehalte van serumijzer (zie figuur 6). Laurell²⁹⁾ wijst er echter op, dat een verlaagde L.Y.B.C. karakteristieker is voor de onbehandelde pernicieuze anaemie dan een verhoogd serumijzer.

Ook bij de haemolytische anaemieën is de T.Y.B.C. meestal verlaagd. De oorzaak hiervan is onbekend.

P. Leverziekten.

Het is begrijpelijk dat de lever als belangrijk orgaan in de ijzerstofwisseling een invloed kan hebben op het serumijzer en op de Y.B.C. van het serum (zie fig. 6).

Bij acute hepatitis vindt men (o.a. ²⁹⁾) in tegenstelling tot de gegevens uit figuur 6 (infectie) en in overeenstemming met die uit figuur 6 (leverziekte) ook meestal een verhoogd serumijzer. De hoogste waarde van de T.Y.B.C. gedurende deze ziekte ligt boven de normale waarde. Laurell²⁹⁾ vermoedt, dat in de acute phase van hepatitis het ferritine van de lever ijzer verliest. Ook zou de lever dan niet in staat zijn het ijzer te reguleren als onder normale omstandigheden.

- 1) Shemin, D. en Russell, Ch. S., J. Am. Chem. Soc. 75, 4873 (1953); Shemin, D. en Kumin, S., J. Biol. Chem. 198, 827 (1952).
- 2) Gubler, C. J., c.s., Nutrition Rev. 11, 336 (1953); Chase, M. S., Gubler, C. J., Cartwright, G. E. en Wintrobe, M. M., J. Biol. Chem. 199, 757 (1952); Cartwright, G. E., Blood 2, 256 (1947).
- 3) Moore, C. V., Dubach, R., Minnich, V. en Roberts, H. K., J. Clin. Invest. 23, 755 (1944).
- 4) Hahn, P. F., Jones, E., Lowe, R. C., Meneely, G. R. en Peacock, W., Am. J. Physiol. 143, 191 (1945).
- 4a) Feuillen, Y. M. en Lambrechts, A., Acta Paediat. 43, 188 (1954).
- 5) Cartwright, G. E., c.s., in Symposium of Hematology, pg. 918, door Minot, G. R., Grune en Stratton, New York 1949.
- 6) Smith, C. H., Schulman, I., Morgenthau, J. E., Advances in Pediat. 5, 195 (1952).
- 7) Hegsted, D. M., Finch, C. A. en Kinney, T. D., J. Exptl. Med. 90, 147 (1949); Kinney, T. D., Hegsted, D. M. en Finch, C. A., J. Exptl. Med. 90, 137 (1949).
- 8) Gillman, J., c.s., Gastroenterology 8, 19 (1947).
- 9) Hahn, P. F., Bale, W. F., Ross, J. F., c.s., J. Exptl. Med. 78, 169 (1943); Granick, S., J. Biol. Chem. 164, 737 (1946); Jordan, F. L. J., in: Noyons, E. C., Chemie en Kliniek IV, 343 (1953). Uitg. van Holkema en Warendorf N.V., Amsterdam.
- 10) Rechenberger, J., Z. Altersforschung 7, 109 (1953-1954).
- 11) Stern, P., Kosak, R. en Misirly, A., Experientia 10, 227 (1954).
- 12) Scholtis, R. J. H., Nederlands Tijdschr. Geneeskunde 98, 1636 (1954).
- 13) Rath, C. E. en Finch, C. A., J. Clin. Invest. 28, 79 (1949).
- 14) Cartwright, G. E. en Wintrobe, M. M., J. Clin. Invest. 28, 86 (1949).
- 15) Skouge, E., Norske Videnskaps-Akad. Oslo I Mat. naturvkl. 7, 1 (1939).

- 16) Waldenström, J., Acta Med. Scand. Suppl. 170, 252 (1946).
- 17) Hagberg, B., Acta Paediat. 42, Suppl. 93 (1953).
- 18) Häussler, L., Medizinische 42, 1368 (1953).
- 19) Finch, C. A., c.s., Blood 5, 983 (1950).
- 20) Granick, S., Bull. N. Y. Acad. Med. 25, 403 (1949).
- 21) Schairer en Rechenberger, Virchow's Arch. Anat. u. Physiol. 315, 309 (1948).
- 22) Hawkins, W. B. en Hahn, P. F., J. Exptl. Med. 80, 31 (1944).
- 23) Jerlov, E., Svenska Läkartidn. 31, 841 (1934); Swanson, W. W. en Job, V., Am. J. Obstet. Gynecol. 38, 382 (1939).
- 24) Gerritsen, T., Walker, A. R., J. Clin. Invest. 33, 23 (1954).
- 25) Vahlquist, B., Acta Paediat. Suppl. 5, 28, 1 (1941).
- 26) Brückmann, A. en Zondek, S. G., Biochem. J. 33, 1845 (1939).
- 27) Hamilton, L. D., Gubler, C. J., Cartwright, G. E. en Wintrobe, M. M., Proc. Soc. Exptl. Biol. Med. 75, 65 (1950).
- 28) Laurell, C. B., Pharmacol. Rev. 4, 371 (1952).
- 29) Laurell, C. B., Acta Physiol. Scand. 14, Suppl. 46 (1947).
- 30) Holmberg, C. G. en Laurell, C. B., Acta Physiol. Scand. 10, 307 (1945).
- 31) Finch, S., Haskins, D. en Finch, C. A., J. Clin. Invest. 29, 1078 (1950).
- 32) Fontes, G. en Thivolle, L., Sang 10, 144 (1936).
- 33) Dubach, R., Callender, S. T. E., Moore, C. V., Blood 3, 526 (1948); Yuile, C. L., Hayden, J. W., Busch, J. A., Tesluk, H., Stewart, W. B., J. Exptl. Med. 92, 367 (1950).
- 34) Cartwright, G. E., Lauritzen, M. A., c.s., J. Clin. Invest. 25, 81 (1946).
- 35) Dubach, R., Moore, C. V. en Minnich, J., J. Lab. Clin. Med. 31, 1201 (1946).
- 36) Finch, C. A., Gibson, J. B., c.s., Blood 4, 905 (1949).
- 37) Greenberg, G. R., Ashenbrucker, H., Lauritsen, M., Worth, W., Humphreys, S. R. en Wintrobe, M. M., J. Clin. Invest. 26, 121 (1947).

Enige verdere ervaringen op het gebied van de ionenhydratatie

door B. H. van Ruyven

542.934 : 532.77 : 541.8

Dit artikel loopt, na enige algemene beschouwingen in een inleiding, in de eerste plaats over de ionenhydratatie in waterige oplossingen van enige 2-1-electrolyten bij 100° en 18° C. In de tweede plaats worden beschouwingen en berekeningen gegeven waarmede wij trachten ook bij temperaturen beneden 100° C tot een inzicht in de hydratatie te komen.

Dit gebeurt aan de hand van dampspanningsverlagingen, waargenomen door Nicol bij uiteenlopende N_w 's en tussen 70° en 95° voor verschillende stelsels NaNO_3 -water, uitsluitend volgens *Raoult-Arrhenius*, gecombineerd met ionenhydratatie en rekening houdend met de auto-concentratie die hiervan het gevolg is. Deze methode is in ons vorig artikel ¹⁾ aangegeven als de grafische methode.

Hierbij vinden wij, dat buiten de ionenmantel, reeds bekend bij 100° C, beneden die temperatuur, althans tot 70° C, méér H_2O deeltjes per ionenpaar worden gebonden. Deze zogenaamde „secundaire mantel” blijkt bij gelijkblijvende temperatuur bij toenemende N_w (weight normal concentration) af te nemen. Dit is ook het geval bij gelijkblijvende N_w en toenemende temperatuur. Aan deze ervaringen worden verder enige beschouwingen gewijd.

1. Inleiding.

Het in onze studietijd veel gebruikte leerboek van *Bosscha* ²⁾ leerde ons aangaande de wet van *Raoult*:

Raoult leidde uit zijn proeven af, dat de relatieve vermindering van de dampspanning, d.w.z. de vermindering, gedeeld door de dampspanning van de zuivere stof zelve, voor het moleculair gewicht der opgeloste stof voor alle stoffen in hetzelfde oplosmiddel even groot is. Deze wet geldt niet voor oplossingen van electrolyten ³⁾.

Wij werden hieraan herinnerd toen wij dezer dagen in een inleiding tot de fysische scheikunde ⁴⁾ vonden:

Deze z.g. eerste wet van *Raoult* geldt alleen voor niet te geconcentreerde oplossingen van niet dissociërende stoffen.

De ionen, naakt verondersteld volgens *Arrhenius* konden, door de tussen hen werkende krachten, bij *Bosscha* verantwoordelijk worden geacht voor het niet doorgaan van de wet van *Raoult* voor electrolyten.

Toen wij wilden trachten langs experimentele weg een inzicht te krijgen in geconcentreerde electrolytoplossingen beschikten wij slechts over de wet van *Raoult* om daarin te kunnen doordringen, omdat het tenminste geen grenswet was. Wij hebben toen in gedachten de werking der ionen op elkaar uitgeschakeld.

Dan bleef de wet van *Raoult* gelden en konden wij zien of wij, door hierop de theorie van *Arrhenius* te enten, tot iets bruikbaars konden komen, of niet, gedachtig een korte samenvatting van levenservaringen van *Boileau*: Le vrai peut quelquefois, n'être pas vraisemblable.

Groot waren onze verwachtingen niet, maar het viel mee.

Wij waren in staat voor enkele 1-1-electrolyten hydratatiewaarden te vinden waarvan ook de volgorde juist bleek te zijn. Wij werden daardoor ook van bevoegde zijde aangemoedigd dit onderzoek voort te zetten.

Wij vonden al spoedig dat bij vrijwel alle 1-1-electrolyten bij toenemende N_w oplopende ionisatiegraden werden verkregen en deze soms boven één kwamen.

Het oplopen werd toegeschreven aan hydratatie der ionen (of van de ionen en van de ionenparen beide).

Door inwendige concentratie door het gebonden water wordt de ionisatiegraad kleiner en de gravinormaliteit waarbij deze behoort, groter.

Daarnaast echter vonden wij bij een groot aantal onderzochte 2-2-electrolyten reeds bij $N_w = 0.5$ ionisatiegraden beneden nul.

Wij namen aan dat die twee soorten waarnemingen

niet het gevolg waren van éénzelfde oorzaak, dat naast de hydratatie bij 100° C, dus bij meer electrolyten tenminste nog een tweede belangrijke invloed mag worden verwacht zodat het dus nodig was iedere electrolytoplossing op zijn eigen mérites te onderzoeken ⁴⁾.

Wij meenden het vinden van ionisatiegraden kleiner dan nul te mogen toeschrijven aan het optreden van associatie bij die 2-2-electrolyten. Wij komen hierop nog terug.

Wij hebben ons toen afgevraagd of de hydratatie der ionen niet moest leiden tot een wijziging in de werking der ionen op elkaar en werden hierin gesterkt door de opmerking van *van Laar* hieromtrent ⁵⁾.

Sterk hebben hiertoe ook uitlatingen bijgedragen van de zijde van de moderne electrolyttheorie. Ook daar het oordeel dat de afremmende werking van krachten tussen de ionen op elkaar, door de waterdeeltjes, zeer groot is. Zo vonden wij bij *Falkenhagen* ⁶⁾:

Bei konzentrierten Lösungen kann von einer Gültigkeit des Coulombschen Gesetzes keine Rede mehr sein; vielmehr hat man bei kleineren Abständen der Ionen von einander sehr bedeutende Abweichungen von diesem Gesetz zu erwarten. Die Abweichungen machen sich teils als abstossende, teils als verstärkte Kräfte merkbar.

Dem qualitativen Sinne nach kann man etwa folgendes aussagen: Die abstossende Kräfte werden kaum über die ein Ion umgebende erste Molekülschicht hinaus wirken. Dies läuft im wesentlichen auf eine Vergrößerung der Abmessungen der Ionen durch Anlagerungen von Molekeln der Lösungsmittel hinaus.

Vollkommen unübersehbar ist der Einfluss der anziehenden Kräfte, welche das Coulombsche Gesetz modifizieren.

Nach Molekulartheoretischen Gesichtspunkten weiss man das diese Kräfte *) wesentlich stärker als die Coulombsche Kräfte, mit der Entfernung abnehmen. Sie werden daher kaum über die ersten Molekülschichten, welche ein Ion umgeben hinausreichen **).

De hydratatie der ionen heeft dus zeker wel een belangrijke invloed op het al of niet doorgaan van de wet van *Raoult* voor electrolytoplossingen.

Toen is de gedachte gerijpt dat de afscherming van de tussen naakte ionen werkende krachten, door de hydratatie en andere oorzaken zó groot zou kunnen worden dat de gehydrateerde ionen als zelfstandige deeltjes de dampspanningen zouden kunnen beïnvloeden. Zo kwamen wij van uitschakelen of weg denken tot een zeer grote mate van afscherming.

*) De zogenaamde *van der Waals-London-krachten*.

**) Wij zullen dit citaat straks ook in een ander verband nodig hebben.

2. Ervaringen.

In het Chemisch Weekblad ¹⁾ zijn enige beschouwingen, berekeningen en resultaten opgenomen die met behulp van de wet van Raoult, gecombineerd met de theorie van Arrhenius, naast ionenhydratatie zijn verkregen bij 100° C met behulp van een groot aantal series waarnemingen van dampspanningsverlagingen van Tammann bij geconcentreerde electrolytoplossingen.

Wij gaven, steeds rekening houdend met de wijziging in de hoeveelheid „vrij” water door de auto-concentratie, enkele verrassende resultaten, waarop wij thans iets dieper zullen ingaan.

Ten eerste bleek, met het bovenstaande rekening houdend, uit een grafiek welke het verband weergaf tussen de N_w van de oplossing en de berekende ionisatiegraad, bij NaNO_3 oplossingen, dat de lijn die de α 's gevonden met behulp van het geleidingsvermogen verbond, de α_{ca} lijn bij 18° C, tot $N_w = 2.94$ vrijwel samenviel met de lijn die de α 's gevonden met behulp van de dampspanningsverlagingen, de α_{pa} lijn bij 100° C verenigde, indien als hydratatiegetal voor de beide ionen samen $a = 8$ werd genomen.

Bij oplossingen van NaCl ; LiCl ; RbCl en Li_2SO_4 liggen de α_{ca} 18° C-lijnen ook voor een belangrijk deel op of vlak onder de α_{pa} 100° C-lijnen.

Een sterretje geeft aan dat rekening is gehouden met a .

Zij gedragen zich op dezelfde wijze als de NaNO_3 -oplossingen. Wij zullen later hier nog meer voorbeelden van zien.

Het blijkt dus dat er electrolytoplossingen zijn, waarbij, wanneer een bepaalde hydratatie der ionen in rekening wordt gebracht, de anomalie dat bij 100° C en 18° C volgens verschillende methodes werkend verschillende ionisatiegraden worden gevonden voor dezelfde oplossing (een der bezwaren tegen de hypothese van Arrhenius) althans tot $N_w = \text{ca. } 3$ zou zijn opgeheven.

De tweede verrassing was dat de hydratatiewaarden door Remy en Washburn, langs andere experimentele wegen gevonden, bij gewone temperatuur, aansloten bij die, welke gevonden werden volgens de grafische methode bij 100° C.

Wij vonden de hydrataties dus niet alleen in de goede volgorde, maar deze bleken thans aan te sluiten bij die welke door anderen reeds waren gevonden. Wij komen op deze ervaring straks nog terug.

De derde verrassing was dat tussen gehydrateerde ionen en niet gehydrateerde ionenparen bij 100° C evenwichten werden gevonden van de gedaante $\alpha_{pa}^2 \cdot N_w / (1 - \alpha_{pa}) = K$. Bij verdunde oplossingen, waarbij N_w (het aantal molen van een electrolyt in 1000 g water opgelost) practisch gelijk wordt aan het aantal molen per liter oplossing neemt het evenwicht de gedaante aan van de wet van Guldberg en Waage, waarvan bekend is dat zij slechts bij kleine concentratie doorgaat.

Die evenwichten gaan soms door tot vlak bij het verzadigingspunt van de zouten bij 100° C bijv. bij de stelsels KCl -water en NaCl -water (N_w voor beide ca. 6). Verder vaak tot hoge N_w maar toch nog ver van het verzadigingspunt bijv. bij de stelsels LiCl -water en KF -water tot $N_w = 8$.

Een van de ernstigste bezwaren tegen de theorie van Arrhenius uitgebracht was dat tussen de (naakte) ionen en de niet geïoniseerde deeltjes geen evenwicht

werd gevonden dat voldeed aan de wet van de massa-werking.

Het is nu gebleken dat, althans bij 100° C voor zeer vele electrolytoplossingen deze anomalie is opgeheven, wanneer men weer rekening houdt met een bepaalde hydratatie der ionen en de auto-concentratie die er mee samenhangt.

Het is ons al wel bekend dat ook de verdere bezwaren tegen Arrhenius aangevoerd kunnen komen te vervallen wanneer met die twee voorwaarden rekening wordt gehouden, maar mogen hierop thans niet verder ingaan.

In ieder geval voelden wij ons, door de ervaringen bij 1-1-electrolyten opgedaan, aangemoedigd onze studie voort te zetten.

De ionenhydratatie is algemeen aanvaard. Wij willen in verband hiermede alleen nog opmerken dat bij waterige oplossingen van electrolyten de ionen ons steeds worden voorgesteld als gehydrateerd (op enkele uitzonderingen na als NO_3' ; ClO_3' ; BrO_3') en wij onverschillig of het hydratatiegetal nauwkeurig bekend is, of niet, steeds de wijziging, „in gedrag” door die hydratatie veroorzaakt, voor ogen moeten houden.

3. De hydratatie der ionen in geconcentreerde oplossingen van 2-1-electrolyten bij 100° C en 18° C.

De wet van Raoult, herleid tot het verband $(C + c_1)S_1 : C \times S = K$ levert, gecombineerd met de theorie van Arrhenius het verband voor 1-1-electrolyten.

$$\{C + c_1(1 + \alpha_p)\}S_1 = C \times S.$$

Voor 2-1-electrolyten, wanneer 1 deeltje bij ionisatie in drie ionen uiteenvalt, vindt men

$$\{C + c_1(1 + 2\alpha_p)\}S_1 + C \times S.$$

Hierin in S_1 = de dampspanning van de electrolytoplossing bij dezelfde temperatuur waarbij S = de dampspanning van water, is bepaald. C = aantal molen van een oplosmiddel, c_1 van de opgeloste 2-1-electrolyt; α_p = ionisatiegraad berekend met de dampspanningsverlaging van de oplossing.

Hieruit α_p oplopend vindt men

$$\alpha_p = \{C(S - S_1) - c_1S_1\} / 2c_1S_1.$$

Als de drie ionen met elkaar a H_2O deeltjes binden wordt

$$\alpha_{pa} = \{C(S - S_1) - c_1S_1\} / \{2c_1S_1 + ac_1(S - S_1)\}.$$

Als wij, evenals wij bij de 1-1-electrolyten hebben gedaan voor C weer 1000 g water nemen, wordt $c_1 = N_w$ en wanneer wij dan de dampspanning van de electrolytoplossing bij 100° C in verband met Tammann's waarnemingen weer S_2 noemen, wordt

$$\alpha_{pa} = \{1000(760 - S_2) - 18N_wS_2\} / \{2 \times 18N_wS_2 + 18aN_w(760 - S_2)\}.$$

Tammann bepaalde $760 - S_2$, zodat S_2 bekend is.

Wij onderzochten de sulfaten van Li ; Na ; Rb ; NH_4 en waterstof. (K_2SO_4 -oplossingen zijn reeds bij kleine N_w verzadigd) en de zure sulfaten van de eerste vier en van KHSO_4 . Wij stelden de hydratatie van het SO_4 -ion voor door y , dan is a voor $\text{Li}_2\text{SO}_4 = 2 \times 13 + y$, voor Na_2SO_4 - en $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -oplossingen $2 \times 8 + y$.

Na enig gereken bleek dat voor $a = 12$ d. vier α_{pa} -lijnen harmonisch verliepen.

Wij zullen al het cijfermateriaal hier niet geven. Het toelichtende materiaal is opgenomen in het *Recueil* ⁷⁾. (Voor belangstellenden zijn nog enkele

overdrukjes van de twee artikelen in het Recueil en van dat in het Chemisch Weekblad beschikbaar).

Het bleek dat ook bij de 2-1-electrolyten een evenwicht ontstond tussen gehydrateerde ionen en niet-geioniseerde ionentrio's en dat ook dit weer kon worden uitgedrukt door $\alpha_{pa}^2 \cdot N_w / (1 - \alpha_{pa}) = K$.

Wij geloven dat het goed is enkele overzichten van die K's hier wel te geven. In het voorgaande is gebleken dat het bestaan van deze evenwichtsconstante een belangrijke betekenis heeft.

Oplossingen van					
$(NH_4)_2SO_4$ a = 28		Li_2SO_4 a = 38		Na_2SO_4 a = 28	
N_w	K^*	N_w	K^*	N_w	K^*
3	0.117	1	0.160	2	0.144
4	0.122	2	0.159	3	0.140
5	0.121	3	0.162		
6	0.119	Beide tussen N_w 3 en 4 verzadigd.			

Het bleek dat de vier lijnen der 2-1-electrolyten, die verband leggen tussen N_w^* en α_{pa} der 2-1-electrolyten ook harmonisch verliepen met de α_{p8}^* 100° C-lijn van $NaNO_3$.

Wij hebben gemeend aan het $SO_4^{''}$ -ion als hydratatiegetal dan ook 12 te mogen toekennen.

Nu konden wij trachten dat van het H^+ -ion bij 100° C te vinden. Het bleek dat de α_{pa}^* 100° C-lijn met a = 38 in het kader der andere sulfaatlijnen viel, zodat wij de hydratatie van het H^+ ion op 13 moeten stellen.

Wij vonden bij de H_2SO_4 -oplossingen een stel goed aansluitende evenwichtsconstanten. Ter controle onderzochten wij oplossingen van zure sulfaten. Ook hier werden aansluitende K^* 's verkregen.

Oplossingen van					
H_2SO_4 a = 38		$KHSO_4$ a = 29		$LiHSO_4$ a = 38	
N_w	K^*	N_w	K^*	N_w	K^*
2	0.212	3	0.088	2	0.162
3	0.227	4	0.083	3	0.178
4	0.226	5	0.086	4	0.178
5	0.233	6	0.082	5	0.169
		8	0.083	Beide, tussen N_w 5 en 6 verzadigd.	

Wij beschouwen deze resultaten als een bevestiging van de hydratatie van het H^+ -ion op 13.

Mede in verband met het geringe atoomvolume van het Li^+ -ion met een hydratatiegetal = 13 kon een mo-

één. Wij hopen binnenkort voor dit verschil een verklaring te kunnen geven, maar hieraan moeten beschouwingen over de hydratatie der ionen bij uiteenlopende temperaturen voorafgaan.

Wij hebben ook van enige andere oplossingen van 2-1-electrolyten met een positief ion, waarvan de hydratatie met 1-1-electrolyten was bepaald, de hydrataties van het negatieve ion kunnen vinden. De berekeningen verliepen op de nu wel bekende wijze, zonder bijzonderheden. Evenals voor het $SO_4^{''}$ -ion werden voor het $CrO_4^{''}$ -ion, het $C_2O_4^{''}$ -ion en het $CO_3^{''}$ -ion als hydratatiegetal 12 gevonden.

Voor het $C_4H_4O_4^{''}$ -, het succinaat-ion en het $C_4H_4O_6^{''}$ -, het tartraat-ion werd in beide gevallen als hydratatiegetal 8 aanvaard. Wij geven hieronder een beknopt overzicht van de waarden gevonden voor K^* bij 100° C.

Een streep onder de K^* -kolommen geeft aan dat de oplossingen hun verzadigingspunt naderen. Het verzadigingspunt ligt bijv. voor $K_2C_2O_4$ tussen $N_w=4$ en $N_w=5$.

Voor zover wij over gegevens beschikken zijn berekeningen gemaakt voor α_c met behulp van het geleidingsvermogen bij 18° C.

De α_{ca} -lijn met a = 38 bleek bij Li_2SO_4 -oplossingen te liggen onder de α_{p38} -lijn bij 100° C volgens *Tammann*. Zij is maar kort en loopt slechts tot 10% Li_2SO_4 in verband met de geringe oplosbaarheid. Zij vertoont geen afbuiging naar de N_w -as zoals bijv. bij de L_{c8} -lijn van $NaNO_3$; bij $N_w = ca. 3$ is opgemerkt.

Bij de oplossingen van Na_2SO_4 , $(NH_4)_2SO_4$ en H_2SO_4 liggen de α_{ac} -lijnen 18° C, met de bekende a's ver boven de 100° C lijnen berekend met *Tammann's* gegevens. Voor H_2SO_4 -oplossingen bleek dit zelfs met de α_{co} -lijn het geval wanneer bij 18° C dus in het geheel geen rekening werd gehouden met de hydratatie.

Wij krijgen de indruk dat bij 18° C bij deze 2-1-electrolyten naast de hydratatie tenminste nog één andere invloed werkzaam is, die bij 100° C althans tot belangrijk grote N_w 's ontbreekt en het vinden van te grote ionisatiegraden veroorzaakt; dat bij 18° electrolytoplossingen gecompliceerder kunnen zijn dan bij 100° C bij gelijke N_w .

Wij hopen later gelegenheid te krijgen in een pu-

K_2CO_3 a = 20		Na_2CO_3 a = 28		$K_2C_2O_4$ a = 20		Li_2CrO_4 a = 38		Na_2CrO_4 a = 28		$K_2C_4H_4O_4$ a = 16	$Na_2C_4H_4O_4$ a = 24	$K_2C_4H_4O_6$ a = 16	$Na_2C_4H_4O_6$ a = 24
N_w	K^*	N_w	K^*	N_w	K^*	N_w	K^*	N_w	K^*	K^*	K^*	N_w	K^*
4	0.77	2	0.196	3	0.51	1	0.300	2	0.38	1.68	0.73	2	—
5	0.84	3	0.202	4	0.54	2	0.320	3	0.39	1.81	0.73	3	0.65
6	0.81	4	0.207	—	—	3	0.302	4	0.39	1.74	—	4	0.70
		—	—			—	—	—	—	—	—	5	0.69
												6	0.70

gelijk groter hydratatiegetal voor het H^+ -ion worden verwacht. Nu kwamen tot nu toe in vrijwel alle gevallen de hydratatiewaarden volgens de grafische methode gevonden bij 100° C overeen met die welke *Washburn* en *Remy* bij gewone temperatuur langs andere wegen vonden. De bepalingen van deze beide nog aangevuld met die van *Buchböck*, geven alle bij gewone temperatuur als hydratatiegetal van het H^+ -ion

blicatie een oplossing voor deze nieuwe anomalie te geven.

4. Sterke oplossingen van 2-2-electrolyten.

Over de oplossingen van vele sulfaten als 2-2-electrolyten kunnen wij kort zijn, in verband met de publicatie in het *Recueil* ⁴⁾, die reeds in de inleiding is genoemd.

Volgens Raoult voor ideale oplossingen		Waargenomen door Tammann bij sulfaatoplossingen van									
N _w		Be	Mg	Fe II	Zn	Mn	Co	Ni	Cu	Cd	UO ₂
0.5	6.8	5.3	6.5	5.8	4.9	6.0	5.5	5.0	6.0	4.1	4.1
1	13.5	12.5	12.0	10.7	10.4	10.4	10.7	10.2	12.5	8.9	10.4
2	26.9	27.5	24.7	24.0	21.5	21.0	22.9	21.5	27.7	18.1	23.2

In dat „vooronderzoek” is reeds gewezen op het vinden van α_{po} 's groter dan één bij die sulfaten. Wij geven hierboven weer het overzicht dat daar te vinden is van de waarnemingen van 760 — S₂ van Tammann en die van eenvoudige oplossingen van gelijke N_w berekend volgens Raoult, met enkele aanvullingen.

Van al deze sulfaatoplossingen zijn de voor hen berekende α_{po} 's voor N_w=0.5 en 1.0 kleiner dan nul; voor de meeste ook voor N_w=2. Toch zijn het allemaal electrolyten, waarvan de positieve ionen zeker wel gehydrateerd zullen zijn, terwijl voor het hydratatiegetal van het SO₄²⁻-ion 12 is gevonden.

Wij krijgen de indruk dat bij 100° C bij deze 2-2-electrolyten, naast de hydratatie ten minste nog één andere invloed werkzaam is, die bij andere electrolyten bij die temperatuur — althans tot belangrijk grote N_w's — ontbreekt en de invloed der gehydrateerde ionen op de dampspanning camoufleert.

De ervaring leert ons dat, wanneer bijv. bij het oplossen van MgSO₄ de deeltjes uitsluitend als ionenparen in oplossing zouden gaan, de dampdrukverlaging nog te klein blijkt te zijn om aan de wet van Raoult te voldoen. Het lag dus in 1937 wel voor de hand aan te nemen dat er wel associatie zou optreden.

Wij weten wel dat Jellinek⁸⁾ heeft geschreven:

Man verletzt also durch Hinzuziehung der Assoziationshypothese bei allen Stoffen das Prinzip der Einfachheit in der Erklärung der Naturerscheinungen,

maar menen dat, wanneer de feiten zeer duidelijk zouden spreken, de grens der „Einfachheit” zal moeten worden uitgezet.

5. Oriënterend onderzoek betreffende de hydratatie optredend bij verschillende temperaturen bij geconcentreerde stelsels NaNO₃-water.

Na het aanvankelijke succes met NaNO₃-, NaCl- en LiCl-oplossingen hoopten wij door de bepalingen van α_c uit het geleidingsvermogen, rekening houdend met de ionenhydratatie ook bij 18° C tot hydratatiegetallen te kunnen komen en zo ook een inzicht te kunnen krijgen in geconcentreerde electrolytoplossingen bij gewone temperatuur. Bij verdere berekeningen bij 18° C bleken echter ook bij de meeste der 1-1-electrolyten de α_{ca} * 18° C-lijnen geheel of gedeeltelijk boven de α_{pa} -100° C te liggen of te komen, evenals wij bij de 2-1-electrolyten hebben gezien. Wij hopen hierop later, in ander verband terug te komen. Hierom zijn wij om tot een inzicht te komen in geconcentreerde electrolytoplossingen beneden 100° C, overgegaan tot een oriënterend onderzoek van enkele Zout-water stelsels. Het kan niet anders dan oriënterend zijn omdat het aantal gegevens over grotere N_w's bij verschillende temperaturen gering is.

Toch zal blijken dat deze onderzoekingen tot belangrijke conclusies leiden.

Het stelsel NaNO₃-water.

Bij 100° C is met behulp van het verband Raoult-Arrhenius gevonden voor 1-1-electrolyten

$$\alpha_{pa} = \{1000(760 - S_2) - 18 N_w S_2\} / \{18 N_w S_2 + 18 N_w \cdot a(760 - S_2)\},$$

waarin N_w = gewichtsnormaliteit van de oplossing met dampspanning S₂. De p bij de ionisatiegraad α geeft aan dat deze bepaald is met behulp van dampspanningsverlagingen, de a dat de ionen Na' en NO₃ samen a H₂O deeltjes binden.

Tammann bepaalde 760 — S₂.

Met a = 8 vonden wij als evenwichtsconstante voor NaNO₃-oplossingen $K^* = \alpha_{pa}^2 \cdot N_w / (1 - \alpha_{pa})$ met $\alpha_{ps} K^* = 1.17$. Het * bij K geeft aan dat rekening is gehouden met a.

Hier volgt een overzicht van de gevonden K*'s voor stelsels NaNO₃-water bij 100° C.

N _w	α_{ps}	K*	Zowel voor N _w 's < 2 als > 6 werden met K* = 1.17 de α_{ps} 's berekend. De eerste in verband met de invloed van kleine waarnemingsfouten, bij kleine N _w 's, in 760 — S ₂ op α_{ps} .
2	0.526	1.17	
3	0.460	1.17	
4	0.420	1.22	
5	0.383	1.19	
6	0.351	1.14	

Uit het verband $K^* = \alpha_{pa}^2 \cdot N_w / (1 - \alpha_{pa})$ volgt, wanneer K^*/N_w voorgesteld wordt door q

$$\alpha_{pa} = \{-q + \sqrt{(q^2 + 4q)}\} / 2.$$

Zo vindt men bijv. voor de NaNO₃-oplossing N_w = 0.5, voor q = 2.34 en voor α_{ps} bij 100° C 0.756. Aan H₂O-deeltjes wordt gebonden $0.5 \times 0.756 \times 8 = 3.02$ mol., zodat de N_w van 0.5 is gestegen tot $0.5 \times 55.55 / (55.55 - 3.02)$, tot N_w* = 0.521.

Overzicht van het verloop van α_{ps} en N_w* bij 100° C voor NaNO₃-water stelsels met K* = 1.17. Bij hogere N_w's zijn deze ook voorzien van de waarden direct berekend uit de gegevens van Tammann volgens Raoult-Arrhenius.

Berekend met K* = 1.17

N _w	α_{ps}	N _w *	
0.5	0.756	0.52	
1	0.645	1.10	
2	0.526	2.35	
3	0.460	3.74	
4	0.420	5.26	
5	0.383	6.89	direct
6	0.355	8.65	α_{ps} N _w *
8	0.317	12.6	0.351 8.62
10	0.289	17.1	0.296 12.2
			0.252 15.6

Bij N_w = 6 beginnen zich afwijkingen te vertonen van de α_{ps} 's berekend met K* = 1.17. Van N_w = 6 af geldt K* = 1.17 dus niet meer. Ook hierop hopen wij later terug te komen. Voor alle 1-1- en 1-2-electrolyten vonden wij, zij het ook bij uiteenlopende N_w's, een grens voor het niet meer doorgaan van K*.

Nicol bepaalde, voor temperaturen opklimmend met 5° C voor enige series N_w's de dampspanningsverlagingen S₁—S₂ van 70° tot 95° C. Wij hebben deze totaal verwerkt tot N_w = 5.55, omdat bij 100° C tussen N_w = 5 en 6 afwijkingen van de wet op de

Tabel I.

Gegevens van Nicol en de daarmee berekende waarden voor α_{ps} .

		70° C	75° C	80° C	85° C	90° C	95° C	100° C
Grammen NaNO ₃ in 100 gr. water	$\frac{S_1}{\text{in mm}}$	223.3	288.8	354.9	433.2	525.5	633.7	760.0
47.22 $N_w = 5.55$	$\frac{S_1 - S_2}{\alpha_{p8}}$	36.7 0.346	45.8 0.353	56.7 0.358	69.7 0.362	84.9 0.365	103.3 0.370	met $K^* = 1.17$ 0.365
37.78 $N_w = 4.44$	$\frac{S_1 - S_2}{\alpha_{p8}}$	30.7 0.402	37.9 0.402	46.9 0.407	57.4 0.409	70.0 0.413	85.6 0.423	0.398
28.33 $N_w = 3.33$	$\frac{S_1 - S_2}{\alpha_{p8}}$	22.9 0.433	28.6 0.443	36.1 0.466	44.1 0.466	53.9 0.473	65.5 0.479	0.442
18.89 $N_w = 2.22$	$\frac{S_1 - S_2}{\alpha_{p8}}$	16.1 0.533	19.6 0.518	24.2 0.523	29.9 0.536	36.0 0.528	44.1 0.543	0.509
9.44 $N_w = 1.11$	$\frac{S_1 - S_2}{\alpha_{p8}}$	8.5 0.681	10.9 0.731	13.3 0.722	16.2 0.719	19.7 0.700	23.8 0.725	0.627

massawerking merkbaar beginnen te worden. Deze zullen bij lagere temperatuur wel eerder plaats hebben.

Daar de gegevens van Nicol van $N_w = 5.55$ ineens op $N_w = 8.33$ springen, zullen die dan zeker optreden, gezien de gang van zaken bij 100° C.

In tabel I zijn de gegevens van Nicol en de hiermede berekende α_{ps} 's opgenomen. Verder zijn ook vermeld de α_{ps} 's die bij 100° C gevonden worden met $K^* = 1.17$ voor de N_w 's van Nicol.

S_1 is de dampspanning van water, S_2 die van de oplossing bij de bovenstaande temperaturen.

Zoals te verwachten was bij verwerkte waarnemingen komen in dit overzicht wel kleine vlekjes voor. De berekeningen zijn nl. zeer gevoelig voor kleine waarnemingsfouten in $S_1 - S_2$, vooral wanneer deze verschillen zélf al vrij klein zijn, zoals bij sommige in de $N_w = 1.11$ serie.

Het valt direct op dat vrijwel alle α_{ps} 's van Nicol van 70° tot 95° C groter zijn dan de α_{ps} 's berekend bij 100° C. Uitgaande van de opvatting dat bij afnemende temperatuur de ionisatiegraad zal afnemen, komen wij tot de conclusie dat vrijwel alle α_{ps} 's te groot zijn en dat dus a groter moet zijn dan 8. Dat dus naast de 8, die tot 100° C blijft en die wij als de primaire watermantel zullen aanduiden, door de ionen bij lagere temperatuur nog meer H₂O-deeltjes worden gebonden, die bij 100° C verdwenen zijn.

Wij zullen nu trachten enig inzicht te krijgen in de grootte van wat wij zullen noemen de secundaire watermantel der ionen bij de genoemde temperaturen.

Met de moderne electrolyththeorie is deze voorstelling niet in strijd. Het bestaan van een minder krachtige attractiesfeer buiten de primaire mantel kan bijv. in beginsel worden afgeleid uit de inzichten van Falkenhagen, die wij reeds aanhaalden aan het eind van de inleiding tot dit artikel.

Er zijn aanhangers van de opvatting van het bestaan van een tweede, zwak gebonden mantel in waterige oplossingen, er zijn ook tegenstanders.

Wij menen Gellings bij de aanhangers te mogen rekenen.

In zijn artikel in het Chemisch Weekblad⁹⁾ toch wordt van de methode van Hasted, Ritson en Collie¹⁰⁾ getuigd dat zij

theoretisch goed verantwoord is. Zo wordt hierbij rekening gehouden met het feit dat de watermoleculen buiten de eigenlijke hydratatiemantel ook nog invloed van de ionen ondervinden en enigszins gebonden worden.

Tabel I verschafte ons het materiaal voor het oriënterend onderzoek naar het hydratatiegetal a (de som van de twee ionenhydrataties) waarvan wij hebben betoogd dat het getal groter is dan 8.

Nu blijkt uit tabel I dat de verschillen in α_{pa} van 70° tot 95° voor iedere 5° zeer klein zijn. Wij menen te mogen verwachten dat bijv. het verschil in a voor 95° en 100° C klein zal zijn, terwijl α_{pa} voor 95° C iets kleiner dan 0.365 moet zijn. Wij lieten nu bij 95° C a van 8 af telkens met 0.1 aangroeien en berekenden met Nicols gegevens dus α_{pa} voor 8.1, 8.2 enz. Nu bleek dat met $a = 8.4$ voor α_{pa} 0.359 werd gevonden (dus iets kleiner dan 0.365).

Waar dit verschil met α_{ps} bij 100° van dezelfde orde van grootte is als in tabel I is berekend, namen wij deze waarde voor α_{pa} voor $N_w = 5.55$ bij 95° C als uitgangspunt.

Wij berekenden met $\alpha_{pa} = 0.359$ bij 95° C voor K^* de waarde 1.138.

Bij gelijkblijvende temperatuur (hier 95° C) mag gerekend worden dat K^* voor alle lagere N_w 's ook 1.138 zal zijn. (Bij 100° C bleek tot bijna $N_w = 6$ de wet op de massawerking te gelden; het is niet gewaagd aan te nemen dat die bij 95° C zeker wel tot $N_w = 5.55$ doorgaat). Die α_{pa} 's berekend over $K^* = 1.138$ voor $N_w = 4.44$ enz. bleken alle wat kleiner te zijn dan de bijbehorende α_{ps} 's bij 100° C (zie tabel II).

Wij behoeven nu nog slechts te berekenen hoe groot a moet zijn om bij $N_w = 4.44$ enz. die α_{pa} 's op te leveren.

Dit kan geschieden door uit het algemeen verband

$$\alpha_{pa} = \{1000(S_1 - S_2) - 18 N_w S_2\} / \{18 N_w S_2 + 18 N_w (S_2 - S_1) \times a\}$$

a op te lossen. Wij vinden dan

$$a = 1000 / 18 N_w \alpha_{pa} - S_2(1 + \alpha_{pa}) / (S_1 - S_2) \alpha_{pa}.$$

Zo kwam dus in tabel I de kolom onder 95° C tot stand. Eveneens de kolom onder 90° C met dit verschil dat $N_w = 4.44$ als uitgangspunt is gekozen om te komen tot de K^* voor 90° C, om zo zeker mogelijk te zijn van de geldigheid van de wet van de massawerking.

Wanneer we weer a van 8 af laten aangroeien blijkt dat volgens Nicol bij $a = 9.0$ voor α_{pg} 0.387 wordt gevonden (dus kleiner dan de α_{pa} van 95° C = 0.393). α_{pg} gaf als K^* bij 90° C 1.086, waarmee weer de andere α_{pa} 's van de kolom van 90° C werden berekend en de a 's die nodig zijn om ze met Nicol's gegevens te vinden.

Hier volgt een getallenvoorbeeld.

Bij 90° C werd als α_{pa} voor $N_w = 3.33$ gevonden 0.431 (tabel II). $S_1 = 525.5$ mm. $S_1 - S = 53.9$ mm (zie tabel I). S_2 is dus 471.6 mm. Deze waarden, ingevuld in de in het voorgaande afgeleide formule voor a geeft $a = 38.67 - 29.05 = 9.6(2)$.

Zo zijn alle kolommen van tabel II berekend. Voor de berekening van K^* werd voor 85° en 80° C, evenals het geval was voor 90° C, uitgegaan van $N_w = 4.44$; voor 70° en 75° C van $N_w = 3.33$, om weer geheel veilig te zijn bij het toepassen van de wet van de massawerking.

Tabel II geeft voor alle N_w 's een kleine aanwas van α_{pa} bij toenemende temperatuur.

Tabel II.
Verloop van a bij toenemende temperatuur en bij toenemende N_w

		70°	75°	80°	85°	90°	95°	100°
N_w	$K^* \rightarrow$	0.831	0.865	0.993	1.035	1.086	1.138	1.17
5.55	$\alpha_{pa} \rightarrow$	0.319	0.324	0.337	0.351	0.355	0.359	0.365
	a	9.1	9.2	8.8	8.4	8.4	8.4	8.0
4.44	$\alpha_{pa} \rightarrow$	0.350	0.355	0.374	0.380	0.387	0.393	0.398
	a	10.2	9.9	9.3	9.1	9.0	9.1	8.0
3.33	$\alpha_{pa} \rightarrow$	0.390	0.396	0.416	0.423	0.431	0.435	0.442
	a	10.0	10.0	10.0	9.7	9.6	9.6	8.0
2.22	$\alpha_{pa} \rightarrow$	0.453	0.459	0.481	0.484	0.487	0.501	0.509
	a	11.8	10.8	9.9	10.3	9.8	9.8	8.0
1.11	$\alpha_{pa} \rightarrow$	(0.569)	(0.575)	0.597	0.606	0.614	0.622	0.627
	a	(14.8)	(17.1)	15.0	14.3	14.0	13.5	8.0

1) Chem. Weekblad 50, 517 (1954).

2) Dr. J. Bosscha, Leerboek der natuurkunde en van hare voornaamste toepassingen. 2e boek, bewerkt door Dr. J. P. Kuenen, 1899, p. 275.

3) Verbrugh, A. J. en Dewald, R. H., Elementaire inleiding tot de fysieke scheikunde. 1e deel p. 40 (1953).

4) Rec. trav. chim. 56, 1115 en 1116 ((1937).

5) Chem. Weekblad 50, 520 (1954).

De totale ionenhydratatie a blijkt bij gelijkblijvende temperatuur bij toenemende N_w af te nemen.

Bij gelijkblijvende N_w bij toenemende temperatuur neemt a eveneens af.

De „vlekken” zijn natuurlijk gebleven, omdat zij samenhangen met de directe waarnemingen van Nicol, die, als alle menselijke waarnemingen niet vrij van fouten zullen zijn.

De afwijkingen van a bij $N_w = 1.11$ bij 70° en 75° C zijn zeker het gevolg van de kleine dampspanningsverlagingen (zie tabel I) waarbij zeer kleine waarnemingsfouten reeds belangrijke afwijkingen in de berekeningen die er op berusten ten gevolge hebben.

Wij hebben nog berekeningen gemaakt teneinde na te gaan hoe het gaat met de geldigheid van de wet van de massawerking bij lagere temperaturen. Wij deden het voor 90°, 80° en 70° C. Wij geven hier- van alleen de resultaten.

Het bleek dat bij afnemende temperatuur de gewichtsnormaliteit waarbij die wet niet meer doorgaat, kleiner wordt.

Ligt de grens bij 100° C voor NaNO_3 -oplossingen dicht bij $N_w^* = \text{ca. } 8$, bij 70° C is dit het geval bij $N_w^* = \text{ca. } 6$.

Wij hebben getracht de totaalmantels zo nauwkeurig mogelijk te benaderen. De gegevens van Nicol zijn de enige in serieverband. Wij betreuren dit, omdat wij nu niet kunnen nagaan of het aangroeien van de secundaire watermantel bij temperatuursverlaging bij gelijke N_w en bij afneming van N_w bij gelijke temperatuur dóór blijft gaan, of dat men praktisch eindelijk tot een vrijwel constante secundaire mantel zal kunnen besluiten, zoals voor de primaire bij 100° C.

De benaderde waarden van tabel II leveren tussen 70° en 95° C als maximale secundaire mantel $15 - 8 = 7$, wanneer wij als minder betrouwbaar afzien van die bij $N_w = 1.11$ bij 70° en 75° C.

Wanneer echter bij 70° C de som der twee mantels ca. 15 bedraagt, mogen wij wel aannemen dat bij 18° C een secundaire mantel groter dan 7 zal optreden.

Nu hebben wij vroeger gezien dat de α_{es} 18° C-lijn van Kohlrausch tot $N_w^* = \text{ca. } 3.5$ praktisch samenvalt met de α_{pg} -100° C-lijn van Tammann met $K^* = 1.17$.

Wij vinden dus dat voor een belangrijk stuk van de eerste lijn het hydratatiegetal $a = 8$ geldt en dat langs deze weg bij 18° C dus alleen de primaire mantel wordt gevonden; waardoor wij moeilijk kunnen ontkomen aan de voorstelling dat bij behandeling met een wisselstroom bij 18° C de losser gebonden secundaire mantel wordt afgeschud.

Meer ervaringen zullen moeten worden afgewacht voordat ten aanzien van dit punt conclusies getrokken mogen worden.

6) Falkenhagen, H., Elektrolyte (met Geleitwort van Prof. P. Debye) p. 290 en 291 (1932).

7) Rec. trav. chim. 73, 466 (1954).

8) Jellinek, Phys. Chemie, 2e deel, 138 (1914).

9) Gellings, P. G., Hydratatiegetallen van ionen. Chem. Weekblad 50, 527 (1954).

10) Hasted, J. B., Ritson, D. M. en Collie, C. H., J. Chem. Phys. 16, 1 (1948).

Boekbesprekingen

012:54(M. Sklodowska Curie)

Académie Polonaise des Sciences. *Oeuvres de Marie Sklodowska Curie* (Prace Marii Skłodowskiej-Curie) recueillies par Irène Joliot-Curie. Warszawa, 1954, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, 685 pp., met een mooi portret van mevrouw Curie.

Dit werk (redactiecommissie: Józef Hurwic, Alicja Dorabalska en Ignacy Zlotowski) is uitgegeven ter herdenking van het overlijden van Marie Skłodowska Curie vóór 20 jaren en ter huldiging van deze grote geleerde. Het is een verzameling in chronologische volgorde van al hare oorspronkelijke publicaties en van enige overzichten, die zij in de eerste jaren van ontwikkeling der Radioactiviteit als wetenschap heeft geschreven. Weggelaten zijn de talrijke voordrachten en populaire opstellen van latere datum.

Het merendeel der publicaties heeft slechts historische waarde in verband met de zeer snelle ontwikkeling van de kennis der radioactiviteit. Ten einde het karakter van documenten niet te wijzigen is afgezien van het vertalen. Het bijeenbrengen is trouwens van belang gebleken, daar de originele teksten soms moeilijk te vinden waren. Zelfs in de verzameling overdrukjes en oude periodieken van het Laboratorium-Curie ontbraken enige belangrijke publicaties. Die, welke in samenwerking met Pierre Curie werden geschreven, waren gelukkig aanwezig in de „Oeuvres de Pierre Curie”, uitgegeven in 1908 door de Société de Physique. Maar dit boek treft men slechts in weinige bibliotheken aan.

Na een onderzoek verricht te hebben over de magnetische eigenschappen van een groot aantal staalsoorten (verschenen 1898), heeft mevrouw Curie uitsluitend op het gebied der radioactiviteit gewerkt. Haar eerste publicaties dienaangaande zijn: „Rayons émis par les composés de l'uranium et du thorium”, met P. Curie „Sur une substance nouvelle radioactive, contenue dans la pechblende” en met P. Curie en G. Bémont „Sur une nouvelle substance fortement radioactive continue dans la pechblende”, alle drie verschenen in de Comptes rendus van 1898.

Het boek verder bladzijde na bladzijde lezend of vlug doorlopend, ziet men de gehele ontwikkeling van haar werk in de jaren, voorafgaande aan de thèse „Recherches sur les substances radioactives”, 100 blz. beslaande, waarop zij na 4 jaren arbeid de graad van docteur ès sciences physiques aan de Faculté des Sciences de Paris verkreeg (2de éd. 1904).

In Chemik Polski van 1904 beschreef zij dezelfde onderzoeken in haar moedertaal (64 pp.).

In 1906 opent zij aan de Sorbonne een college algemene natuurkunde met een rede over de moderne theorieën betreffende electriciteit en materie, in het boek volledig afgedrukt. Onder enige volgende korte publicaties, overgedrukt uit de Compt. rend. (1907 en 1908) trokken vooral twee over de condensatie van waterdamp door radiumemanatie de aandacht van schr. dezes (die in het Chem. Weekblad van 1904 op blz. 341 de door hem waargenomen condensatie van waterdamp door de emanatie van een radiumpreparaat beschreef).

Van de volgende verhandelingen mogen hier genoemd worden, die over „les mesures en radioactivité et l'étalon du radium” (pp. 398—423), de in 1912 gehouden voordracht over „Les rayonnements des corps radioactifs” (pp. 424—451), en de verslagen van de waarnemingen bij lage temperatuur, verricht in 1911 te Leiden in samenwerking met Prof. Kamerlingh Onnes (pp. 452—471). Ook mogen hier worden vermeld de mededeling (1914) over de classificatie der radioelementen (pp. 472—493), de rapporten uitgebracht op bijeenkomsten te Brussel in 1913 (pp. 507—510) en 1927 (pp. 583—587), de bijdrage

in het „Livre jubilaire” van Kamerlingh Onnes (11 Nov 1922), pp. 514—522. Tenslotte de mededeling in de Acad. de Méd. op 23 April 1925 (pp. 551—555) en die over de „invariabilité des constantes radioactives” van 1929 (pp. 593—604) en over „les rayons des corps radioactifs en relation avec la structure nucléaire”, Internationaal Electriciteitscongres te Parijs, 1932 (pp. 647—665).

Aan het einde van het werk worden enige in boekvorm verschenen publicaties van mevrouw Curie vermeld nl.: „Traité de radioactivité” (2 vol., 1910), „La radiologie et la guerre” (1921), „L'isotopie et les éléments isotopes” (1921), „Pierre Curie” (1924) en „Radioactivité” (2 vol., 1935). Laatstgenoemd boek verscheen na haar overlijden.

Vermeld zij tenslotte nog, dat het hier besproken belangrijke werk opgenomen is in de Historische Bibliotheek der Koninkl. Nederl. Chem. Vereniging.*)

W. P. Jorissen.

*) Deze bibliotheek, geplaatst in Museum voor de geschiedenis der natuurwetenschappen, Leiden, Steenstr. 1^a, bevat o.a. de „Traité” van 1910, „Madame Curie” door Eve Curie (1938, 311 pp.) en „Pierre Curie” door Marie Curie (Engelse vert. 1932, 242 pp.).

* * *

541.18(21)

A short Textbook of Colloid Chemistry by B. Jirginsons, M.D. Anderson Hospital for Cancer Research, University of Texas and M. E. Straumanis, School of Mines and Metallurgy, University of Missouri. Pergamon Press Limited, London, 1954, XVI + 420 blz., 179 figuren, 15 × 22 cm, geb. 40 sh. net.

Men kan aan dit boek niet merken, dat het eigenlijk een tweede druk is van het „Kurzes Lehrbuch der Kolloidchemie” van 1949. De taal is veel minder stroef en de tekst is sterk uitgebreid en verbeterd. In wezen is er een nieuw boek ontstaan, een zeer goed boek voor wie geen prijs stelt op de afleiding der formules. De gehele colloïdchemie is behandeld in korte en duidelijke taal, waarbij de begrippen en de grondslagen bijzonder helder zijn uitgelegd. De anorganische colloïden worden evenzeer besproken als de organische en speciaal voor de chemicus zijn hoofdstukken als „Determination of Particle Shape” en „Viscosity of colloidal Solutions (waarin o.a. het gedrag van lineaire polymeren in verschillende oplosmiddelen besproken wordt) zeer interessante lectuur, vooral bij vergelijking met het artikel van J. J. Herman in „Flow Properties of Disperse systems”, blz. 203 en volgende. Soms is de schrijver wel eens te kort in zijn bespreking: de zig-zagvorm van vele liniare polymeren laat hij bijv. geheel weg, terwijl ook de werking van de katalysator bij de styreenpolymerisatie (blz. 290) wel wat te simpel wordt voorgesteld. Een groot voordeel is de goede beschrijving van apparatuur en laboratoriummethodes, een nadeel is het ontbreken van uitgewerkte getallenvoorbeelden. Storende drukfouten ontbreken helaas niet, zoals op blz. 60 σ i.p.v. σ_1 , en op blz. 65 solid surface i.p.v. surface liquid-gas. In het algemeen een bijzonder goed en overzichtelijk boek op dit gebied met de resultaten van de nieuwste onderzoeken en sterk chemisch georiënteerd (dit in tegenstelling met vele andere boeken op dit terrein, die vaak een sterk biologische inslag hebben). De uitgave is in alle opzichten zeer verzorgd. Een boek om te bezitten.

E. S. Levison.

Allerlei nieuws op chemisch en aanverwant gebied

Monsanto bouwt polystyreenfabriek in Argentinië.

Monsanto Chemical Company bericht ons, dat zij van de Argentijnse overheid vergunning heeft gekregen voor het oprichten van een dochter-maatschappij „Monsanto Argentina S.A.I.C.”, welke onmiddellijk zal aanvangen met de bouw van een fabriek nabij Buenos Aires voor de productie van polystyreen.

Personalia

Dr. Ing. e.h. Theodor Steinkopff. 26.5.1870 — 29.3.1955

Op 29 Maart is te Dresden op bijna 85-jarige leeftijd de bekende uitgever Theodor Steinkopff overleden. Door dit heengaan heeft de kolloïd-wetenschap een van haar werkzaamste steunpilaren op uitgeversgebied verloren.

In 1906 werd op zijn initiatief het „Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide” uitgegeven, hetgeen destijds als een zeer gewaagde onderneming werd aangezien. De eerste redacteur R. Ditmar werd reeds na een jaar door Wo. Ostwald opgevolgd. In samenwerking met Ostwald ontstond in het in „Kolloid-Zeitschrift” herdoopte tijdschrift het voor deze jonge tak der wetenschap zo nodige orgaan, dat zich onder de leiding van Ostwald tot een toonaangevend internationaal tijdschrift ontwikkelde.

Reeds in 1909 bleek een aanvulling door de „Kolloid-chemische Beihefte” nodig. Tot het einde van de tweede wereldoorlog bleef het Kolloid-Zeitschrift, afgezien van een Russisch Kolloid-Journal, het enige, speciaal aan de Kolloïdwetenschap gewijde, orgaan in de wereld. Theodor Steinkopff gaf ook talrijke boeken en publicaties op het gebied van de kolloïdwetenschap uit.

Dit was echter niet het enige gebied, waarop de uitgeverij Theodor Steinkopff zich bewoog, ook de fysische chemie, chemische technologie en physica hadden de belangstelling evenals het gebied der medicijnen, biologie en pharmacie.

In 1922 steunde Steinkopff de oprichting door Ostwald van de Kolloïd-Gesellschaft, dat uiteindelijk leden uit alle volkeren der aarde zou omvatten. Tot 1945 was hij hiervan penningmeester. De in 1949 wederopgerichte vereniging verleende hem het erelidmaatschap.

* * *

Drs. P. Smits te Vlaardingen is thans werkzaam als scheikundige aan het Unilever Research Laboratorium aldaar.

* * *

De promotie van de heer Faber, welke wij in het Weekblad van 4 Juni, pagina 442 vermeldde, geschiedde cum laude.

* * *

Aan de McGill University, Montreal, Canada is cum laude bevorderd tot doctor of philosophy (Biochemistry) op proefschrift „Formation of hormones *in vitro* by Adrenal preparations”, de heer E. Schönbaum. De heer Schönbaum zal van 1 Juli 1955 werkzaam zijn bij het Department of Physiology, University of Toronto, Toronto, Ontario, Canada.

* * *

Aan de Universiteit van Amsterdam zijn geslaagd voor het doctoralexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak scheikunde, de heren H. J. v. d. Beek en J. Manassen; idem, is geslaagd voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde, letter f, de heer K. Buys.

* * *

Aan de Universiteit te Groningen zijn geslaagd voor het doctoralexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak scheikunde, de heren J. K. Groenman, Y. A. Sinnema en A. Witter; idem, is geslaagd voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde, letter e, de heer J. G. Oldenziel; idem, letter f, de heer J. Stoffelsma.

Verenigingsnieuws

Mededelingen van het Secretariaat

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

Te Rotterdam is op 83-jarige leeftijd overleden Ir. D. A. Kampschreur, oud-directeur van N.V. Krul’s Chemicaliën Handel, lid van de Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging.

Nieuwe leden.

De in het Chemisch Weekblad van 9 April 1955 onder 210 en 211 genoemde candidaat-leden zijn thans aangenomen als buitengewone leden van de Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging.

Candidaat-leden.

230. Bon (Drs. W. F.), Ankeveen, post ’s-Graveland, Cannenburgeweg 46, hoofdassistent Universiteit van Amsterdam; voorgesteld door Prof. Dr. H. Gerding en Dr. P. C. Nobel, beiden te Amsterdam.
231. Lucassen (J.), chem. cand., Utrecht, van Egmontkade 96; voorgesteld door Prof. Dr. J. Th. G. Overbeek te Bilthoven en Dr. A. L. Th. Moesveld te Hilversum.
232. Petit (Ing. chimiste Louis), Fontenay sous Bois, France, 20 rue de Neuilly, attaché de recherches au C.N.R.S.; voorgesteld door Ir. J. P. F. Huese en Ir. A. A. H. Gaster, beiden te ’s-Gravenhage.

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

- Blz. 36: Boer (E. de), chem. stud., Amsterdam-Z., J. Verhulststraat 9 III.
- „ 63: Gruppig (Ir. T. I. F.), Bloemendaal, Kastanjelaan 19.
- „ 70: Heijdemann (Dr. S. F. B.), Amsterdam-O., Ehrlichstraat 4 I.
- „ 72: Holleman (Prof. Dr. L. W. J.), ’s-Gravenhage, Parkweg 23.
- „ 83: Koets (Ir. A. A. A. M.), Nijmegen, Voorstadsaan 147.
- „ 93: Litan (Ir. R. E.), Hengelo (O.), Geerdinksweg 120.
- „ 96: Mastenbroek (Drs. G. G. A.), Blaricum, Smedenweg 3.
- „ 101: Mosselman (C.), chem. stud., Amsterdam-Z., Krammerstraat 23 I.
- „ 124: Soest (Ir. A. J. van), Amsterdam-C., Prinsengracht 297 III.
- „ 125: Spoel (C. C. van der), chem. cand., Hilversum, Javaaan 30.
- „ 126: Steenks (Ir. F. L.), Arnhem, Gele Rijdersplein 17 II.

114^e ALGEMENE VERGADERING

der

KONINKLIJKE NEDERLANDSE CHEMISCHE VERENIGING

op 12, 13 en 14 Juli
te Rotterdam

Het volledige programma dezer Zomervergadering is opgenomen in het Chemisch Weekblad van 4 Juni j.l. blz. 443—446. In dat nummer was tevens een voor 20 Juni in te zenden aanmeldingskaart gelegd.

Examens voor Analyst

Oproep voor het Analystexamen, tweede gedeelte, diploma B (oude eisen).

Oproep voor het Examen voor Wetenschappelijk Chemisch Analyst, diploma B (nieuwe eisen).

De aanmelding voor bovengenoemde examens sluit 15 Juni 1955 (zie Chemisch Weekblad van 23 April 1955, blz. 314 e.v.).

Examen voor leerling-analyst (medische richting).

De Centrale Commissie brengt ter kennis van de desbetreffende kandidaten en hun opleiders, dat zij bepaald heeft, dat kandidaten, die aan het examen voor leerling-analyst (medische richting) deelnemen en in het bezit zijn van het getuigschrift van het algemeen analystexamen, eerste gedeelte, bij toelating tot het praktische gedeelte van eerstgenoemd examen, vrijgesteld zijn van het onderdeel titratie.

Secties

Nederlandse Keramische Vereniging.

(Sectie der Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging).

Afdeling Email.

Symposium zand- en staalstralen

op Vrijdag 17 Juni 1955 in Restaurant-Café „Esplanade”,
Lucas Bolwerk 24, Utrecht.

Programma:

- 10.00 h: Opening door de voorzitter.
10.10—10.30 h: F. L. Hartong (N.V. Tankfabriek, Geertruidenberg: Algemene inleiding tot het symposium.
10.30—11.00 h: Ir. H. 't Hart, Werktuigkundig Adviseur bij de Arbeidsinspectie: Enkele aspecten van het zandstraalbesluit.
Discussie: 11.00—11.15 h.
11.15—11.30 h: Ir. A. de Jong (Gieterijcentrum T.N.O., Delft): Enige aspecten van het reinigen van metaaloppervlakken door middel van blazen en slingeren.
Discussie: 11.30—11.45 h.
11.45—12.00 h: J. J. Ubbink (N.V. Ubbink & Co., Doesburg): Staalgruis.
Discussie: 12.00—12.15 h.
12.15—13.45 h: Gemeenschappelijke koffiemaaltijd in „Esplanade”.
13.45—14.15 h: Ir. A. W. Bruins (Ferro Enamels (Holland) N.V., Rotterdam): Email-technische problemen.
Discussie: 14.15—14.35 h.
14.35—14.55 h: J. Slob (N.V. Davo Haardenfabriek, Deventer): Stralen van haarden.
Discussie: 14.55—15.10 h.
15.10—15.20 h: Theepauze.
15.20—15.40 h: P. Staal (N.V. Tankfabriek, Geertruidenberg): Straalproblemen bij het stralen van dikke plaat.
Discussie: 15.40—16.00 h.

De kosten van de gemeenschappelijke koffiemaaltijd bedragen f 3.50. Zij zijn voor eigen rekening van de deelnemers en worden ter plaatse afgerekend.

Ook belangstellende niet-leden zijn van harte welkom.

Bericht van deelneming wordt in het belang van de goede gang van zaken gaarne vóór 14 Juni a.s. door het secretariaat p/a N.V. Emailleerfabriek „De IJssel”, Dieren, tel. 08330—4241, 4242, 4243, tegemoet gezien.

De secretaris,
Drs. H. J. van Buren.

Sectie voor Fysische Chemie en Kolloïdchemie.

Agenda Zomervergadering te Rotterdam, Donderdag 14 Juli des voormiddags.

- 9.30—10.15 h: Drs. J. G. Keppler, Vlaardingen: Toepassing van de gas-chromatografie.
10.15—10.50 h: Dr. O. Harva, Vlaardingen: The effect of long chain alcohols on the properties of soap solutions.
10.50—11.10 h: Koffiepauze.
11.10—11.55 h: Dr. A. Waller, Pernis: Het stikstofoxyde-procédé voor de bereiding van zwavelzuur.

In de tijden zijn telkens 5 à 10 minuten voor discussie beregt.

Commissies

Commissie voor Uitgebreidere Theoretische Kennis van Gediplomeerde Analysten (Commissie U.T.K.)

Tentamens in Uitgebreidere Theoretische Kennis in 1955.

De oproep voor bovengenoemde tentamens is geplaatst in het Chemisch Weekblad van Zaterdag 28 Mei 1955, blz. 396.

Mededelingen van verschillende aard

Hoofdc commissie voor de Normalisatie in Nederland

De Hoofdc commissie voor de Normalisatie in Nederland (HCNN) deelt mede dat van 22 Maart 1955 tot 21 Mei 1955 o.a. de volgende normen zijn verschenen:

N betekent: definitieve norm.

V betekent: ontwerp, waarop critiek wordt verwacht.

645 Meubelen

- V 2185 Kantoormeubelen. Schrijfbureaux met twee onderkasten.
V 2186 Kantoormeubelen. Schrijfbureaux met één onderkast.
V 2187 Kantoormeubelen. Tafels.
V 2188 Kantoormeubelen. Schrijfmachinebureaux.
V 2189 Kantoormeubelen. Kasten.
V 2190 Kantoormeubelen. Brievenkasten.
V 2191 Kantoormeubelen. Kantoorrek.
V 2192 Kantoormeubelen. Brievenbakje.

667 Verf, vernis, lak en inkt

N 601 Oplos- en verdunningsmiddelen voor de bereiding van verf en vernis (lak). Petroleumproducten. 2e gew. druk.

672/673 Metalen verpakkingsmiddelen

- V 2238 Ronde bussen voor gecondenseerde melk. Maten voor kleinverpakking.
V 2239 Ronde bussen voor melkpoeder. Maten voor kleinverpakking.

677 Textielindustrie

- V 3200 Kleurechtheid van textielgoederen. I Algemene richtlijnen.
V 2201 idem. II Standaardgrijsschaal voor de waardering van kleurveranderingen.
V 2202 idem. III Standaardgrijsschaal voor het waarden van het aanbloeden.
V 2203 idem. IV Zuurechtheid.
V 2204 idem. V Alkaliëchtheid.
V 2205 idem. VI Bleekchtheid, Hypochlorietbleek.
V 2206 idem. VII Bleekchtheid, Peroxydebleek.
V 2207 idem. VIII Carboniseerechtheid, Aluminiumchloride.
V 2208 idem. IX Carboniseerechtheid, Zwavelzuur.
V 2209 idem. X Chloorechtheid, Zuur.

Deze normen zijn verkrijgbaar bij de boekhandel of rechtstreeks bij de Uitgeverij Waltman, Hippolytusbuurt 4 te Delft.

Nederlandse Vereniging van Bibliothecarissen. Nederlands Instituut voor Documentatie en Registratuur.

Opleiding van bibliotheek-, archief- en documentatiepersoneel G.O.-cursussen 1955—1956.

Door de gemeenschappelijke Opleidingscommissie van bovengenoemde instellingen worden in het cursusjaar 1955—1956 de volgende cursussen gegeven.

Mondelinge Cursussen.

- A 1 Speciale Bibliothecaris, Bedrijfsbibliotheek (Technisch).
A 2 Speciale Bibliothecaris (Niet-technische bibliotheek)
B Bedrijfsarchivaris.
C Litteratuuronderzoek.

De lessen van bovengenoemde mondelinge cursussen A1, A2 en B worden gedurende de periode September 1955 t/m Juni 1956 en cursus C gedurende de periode Januari t/m November 1956 in 's-Gravenhage gedoceerd, terwijl tevens in Wageningen een analoge cursus A1 zal worden georganiseerd. Indien de woonplaatsen der cursisten overwegend in een ander deel van Nederland liggen, kan een andere plaats worden gekozen.

De kosten bedragen voor de cursussen A1, A2 en B elk f 180 en voor cursus C f 200.

Als toelatingseisen voor de cursussen A1 en A2 is gesteld een vooropleiding van tenminste MULO-A en gedurende tenminste één jaar bibliotheekwerkzaamheden in een speciale bibliotheek te hebben verricht;

voor cursus B: een vooropleiding van tenminste M.U.L.O.-A en gedurende tenminste één jaar in een archief te hebben gewerkt;

en voor cursus C: een middelbare vakopleiding of daaraan gelijkwaardige praktijkervaring.

Schriftelijke Cursussen.

- I Classeren (Ia en Ib).
- II Alfabetiseren en Titelbeschrijven.

Bovengenoemde schriftelijke cursussen I en II worden gegeven in de periode September 1955 t/m Mei 1956 en vangen aan in de eerste week van elke maand.

De kosten bedragen voor cursus I f 90.—, voor de cursussen Ia, Ib en II elk f 65.—, voor cursus IIa f 25.— en voor cursus IIb f 50.—.

Deze cursussen zijn toegankelijk voor hen, die een vooropleiding van tenminste M.U.L.O.-A bezitten.

Prospecti worden op aanvraag door de Secretaris van de G.O., Ir. M. Verhoef, Willem Witsenplein 6 te 's-Gravenhage toegezonden.

Aanmelding voor de mondelinge cursussen A1, A2 en B dienen voor 15 Augustus 1955 en voor cursus C voor 1 December 1955 bij de Secretaris van de G.O., Ir. M. Verhoef, te geschieden.

Voor opgave van deelneming aan de schriftelijke cursussen I en II wende men zich in de laatste week, voorafgaande aan de maand, waarin men de cursus wil aanvangen tot hetzelfde adres.

Wij ontvingen:

(61) Een Engelse vertaling van het volgende in II Farmaco van April 1955 opgenomen artikel: Cristalline synthetic cocarboxylase by A. Rossi-Fanelli, A. Segre, D. Siliprandi, N. Siliprandi (Institute of biological chemistry, University of Rome and I.S.I.-Naples).

(62) Van Pieterman N.V. een pamflet over de Metrohm Titriskoop E 166, een gevoelig universeel instrument voor potentiometrische serie-analyses.

(63) Van N.V. Ramie Union, een mededeling over de fabricage, in korte tijd, van een weerstandsrol uit zeepsteen ter vervanging van een gebroken weerstandsrol in een automatische machine.

(64) Van het Metaalinstituut T.N.O. Afdeling Corrosie, Publicatie no. 32. Verslag van Corrosiecommissie IVA voor de bestudering van beschermende deklagen van staalconstructies.

Onderwerp: Bescherming van staalconstructies met verf tegen atmosferische corrosie. Vierde verslag buitenexpositieproeven. Afsluiting van de in Mededelingen 16, 19 en 26 beschreven proeven. Prijs f 5.—.

(65) Van de Veiligheidsdienst Staatsmijnen en de Geneeskundige Dienst Ned. Steenkolenmijnen: Documentatie Veiligheid en Hygiene, 7e jaargang no. 1/4 — Januari/April 1955, Excerpten 952—987.

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.

- * R. Adams, Organic Reactions VII.
- * Wild, Characterisation of org. comp. Shriner & Fuson, Identification of org. comp. Hutin, L'alchimie; les sociétés secrètes. Besant, Esoteric chemistry, Organic Syntheses, Coll. Vol. I, II, III. Richter-Anschütz, Chemie d. C-Verb. dl III aromaten.
- * H. C. Brinkman, De bouw der atomen en moleculen.
- * Grunze-Thilo, Papierchromatografie der kondensierten Phosphate.

Ter overneming aangeboden:

- * Chem. Weekblad in afl. 1932 t/m 1954.

2e plaatsing.

- * Gildemeister und Hoffman, Die ätherischen Oele, 3 dln., 2e druk.

Kolbeck, Plattner's Probierkunst mit dem Lötrohre. Bauer, Nahrungsmittelchemisches Praktikum 1911. Kremann, Die periodischen Erscheinungen in der Chemie. von Lommel, Experimental Physik, 24—26. Auf. Symposia 1943—44. Structuur en eigensch. van macromol. stoffen. Theorie der sterke electrolyten. Sterke electrolyten en electr. dubbellaag. Sporenelementen. Kringprocessen i. d. Biochemie. Technologie v. d. volledig synth. Kunststoffen. Verband tussen chem. structuur en physiologie. * Burettendoos: 3 buretten, maatkolpjes, 4 pipetten.

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

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

Aangeboden betrekkingen

Zie de advertenties in no. 23.

In de Verenigde Staten liggen kansen voor Chemici voor Verfen vernis-research, een vezelphysicus, een ingenieur-ontwerper, een fysisch chemicus en een organisch- of fysisch-organisch chemicus.

De Deventer Kring van Werkgevers zoekt voor een op te richten Analystencursus in Deventer een scheikundige.

Proctor & Gamble, Cincinnati (Ohio) heeft vacatures voor „chemical engineers” en „chemists” (Dr. Chemie).

Het College van Curatoren van de R. K. Universiteit te Nijmegen roept gegadigden op voor de functie van Hoofdassistent, Dr. of Drs.

Middelbare Technische School te Dordrecht vraagt een leraar in scheikunde (scheik. ingenieurs, Dr. of Drs. in de scheikunde).

Gevraagde betrekkingen

882: Scheikundig ingenieur met ervaring op chemisch-technisch gebied en in het ontwerpen en berekenen van apparaten en fabrieksinstallaties, zoekt opdrachten.

884: Drs. (analytisch chemicus), wonende te Amsterdam zoekt werkzaamheden in de avonduren als leraar (ervaring), literatuurstudie of anderszins.

885: Chem. doctorandus met enige jaren ervaring op gebied van de diazotypie zoekt werkkring.

887: Jong scheikundig ingenieur, organisch-technische richting, 1 jaar ervaring in onderzoek enzyemen, zoekt tijdelijke werkkring (eventueel ook onderwijs).

Agenda van vergaderingen

18 Mei—3 Sept.: E 55 (Rotterdam). Zie Chem. Weekblad 50 (1954), pag. 763, 900; 51 (1955) pg. 382.

5—20 Juni: Internationale Petroleum Tentoonstelling (Napels). Zie Chem. Weekblad 50 (1954), pg. 863; 51 (1955) pg. 241.

6—15 Juni: 4e Wereldpetroleumcongres (Rome). Zie Chem. Weekblad 50 (1954), pg. 480, 515, 641, 798, 814; 51 (1955) pg. 10, 329.

17 Juni: Nederl. Keramische Vereniging Afdeling Email (Utrecht). Symposium zand- en staalstralen. Zie het volledige programma in Chem. Weekblad pg. 465.

*Voor de agenda van later in 1955 vallende, in het Chemisch Weekblad aangekondigde, bijeenkomsten, zie pag. 94.

Voor agenda's van belangrijke internationale bijeenkomsten zie blz. 94—96 en 277—278.