

CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE KONINKLIJKE NEDERLANDSE CHEMISCHE VERENIGING

INHOUD

	Bladz.		Bladz.
Verhandelingen, Overzichten, Verslagen.	519	Vergadering. — Examens voor Analyst. — Secties. — Commissies.	
Drs. G. J. Henning, Selectiviteit en specificiteit van organische reagentia.		Mededelingen van verwante verenigingen.	534
Boekbesprekingen.	528	Wij ontvingen.	534
Allerlei nieuws op chemisch en aanverwant gebied.	532	Vraag en Aanbod.	534
Personalia.	532	Aangeboden betrekkingen.	534
Verenigingsnieuws.	533	Agenda van vergaderingen.	534
Mededelingen van het Secretariaat. — 114e Algemene			

Verhandelingen, Overzichten, VerslagenSelectiviteit en Specificiteit van Organische Reagentia^{*)}

door G. J. Henning

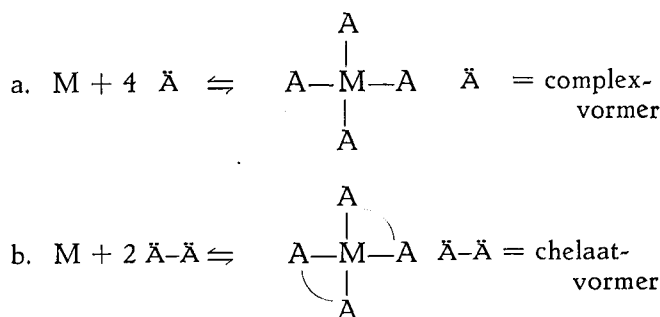
545 : 547-41

Er wordt een kort literatuuroverzicht gegeven over het verband tussen de analytische eigenschappen van een organisch reagens en de stabiliteit van de gevormde metaalion-reagens complexen. Enkele factoren die deze stabiliteit kunnen beïnvloeden komen ter sprake, alsmede de gedragingen van enige specifieke reagentia. Tenslotte wordt de mogelijkheid gezien de eigenschappen van nieuwe reagentia te „voorspellen”.

Inleiding.

Dat het gebruik van organische reagentia bij de anorganische analyse geenszins nieuw te noemen is, blijkt wel uit het feit dat *Plinius* in zijn omstreeks tweeduizend jaar geleden geschreven „*Historia Naturalis*” een organisch reagens voor ijzer beschrijft. Dit reagens, dat eenvoudig bestond uit een in galnoten-oplossing gedrenkte papyrus, welke bij aanwezigheid van ijzer blauw-zwart werd, wordt tot op heden nog in de azijnindustrie gebruikt, zij het dan dat het filtreerpapier de papyrus verdrongen heeft¹⁶⁾. Al is echter het gebruik niet nieuw, getuige ook het voorkomen van verschillende organische anionen zoals oxalaat, acetaat, etc. in de klassieke scheidings-schema's, een grote rol zijn de organische verbindingen pas in de kwalitatieve en kwantitatieve analyse gaan spelen met de komst der chelaatvormers. Zo introduceerde *Ilinski* in 1884 het α -nitroso- β -naphtol, in 1905 kondigde *Tschugaeff* het dimethylglyoxim aan en enkele jaren later (1909) *Baudisch* het N-nitroso-phenylhydroxylamine (cupferron). Het is met deze chelaatvormende reagentia dat wij ons voornamelijk bezig zullen houden en wel, meer in het bijzonder, met de factoren die de selectiviteit en specificiteit van dergelijke verbindingen beheersen.

Wanneer spreekt men van een chelaatverbinding? Als een metaalion een verbinding aangaat met een electronendonator, zal dit in het algemeen een complexe verbinding zijn; bezit nu het niet-metallische stuk twee of meer actieve donator-groepen, dan spreekt men van een chelaatverbinding. In schema derhalve:



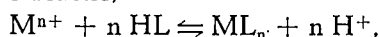
Hierbij kan M vrijwel ieder metaal voorstellen, terwijl de donator-atomen in de verbinding $\ddot{A}$ resp. $\ddot{A}-\ddot{A}$, practisch beperkt zijn tot de sterk niet-metallische elementen N, O en S. Van de twee-armige chelaatvormers, zoals de verbinding $\ddot{A}-\ddot{A}$, zijn talloze voorbeelden bekend; van de drie- en meerarmige veel minder. Een mooi voorbeeld van een soms zelfs zes-armige donator is het in de laatste jaren ontwikkelde aethyleendiamine-tetraäizijnzuur.

^{*)} Colloquium, gehouden op 1 Maart 1955 op het Laboratorium voor Analytische Scheikunde van de Universiteit van Amsterdam.

Het veelvuldig gebruik van chelaatverbindingen bij de analyse is te danken aan hun bijzondere eigenschappen, zoals:

1. zij vertonen i.h.a. grotere onderlinge verschillen dan de metalen zelf, hetgeen scheiding vergemakkelijkt;
2. ze zijn veelal weinig oplosbaar in water, goed oplosbaar in niet-polaire oplosmiddelen, hetgeen ze geschikt maakt voor scheidingen d.m.v. precipitatie en extractie;
3. ze zijn meestal zeer stabiel en hebben vaak karakteristieke kleuren, die sterk verschillen van die der normale zouten. Enerzijds zal dit de gevoeligheid van precipitatiereacties vergroten, anderzijds wordt hierdoor een colorimetrische bepaling mogelijk gemaakt;
4. de ringvorming met één bepaald reagens is vaak beperkt tot een aantal verwante metalen, waardoor een zekere specificiteit verkregen wordt.

Op grond van deze laatste eigenschap, kan men bij de algemene reactie,



zoals deze bij de complexvorming optreedt, verschillende typen reagentia HL onderscheiden ⁴⁾ 7).

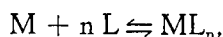
Reagentia van het eerste type geven met een groot aantal metalen ongeveer gelijke reactieproducten, zodat men dergelijke verbindingen, waartoe bijv. 8-oxychinoline („oxine”) behoort, onder niet-optimale condities kan gebruiken als „baanveger” voor het afscheiden van een groot aantal elementen in één keer. Beperking van het aantal ionen waarmee reactie optreedt kan bij dergelijke reagentia in het algemeen geschieden door kiezen van de juiste reactieomstandigheden, bijv. door variatie in pH en temperatuur, door maskering en/of keuze van een bepaalde graad van dispersie. Men spreekt in zo'n geval van een *selectief reagens*, of liever, van een *selectieve* bepalingsmethode.

Reagentia van het tweede type, bijv. dimethylglyoxim, geven met slechts enkele van een reeks verwante ionen verbindingen met karakteristieke eigenschappen; in zo'n geval spreekt men van een *singulier reagens*. Vindt de karakteristieke reactie slechts plaats met één bepaald ion, dan noemt men het reagens *specifiek*.

Selectieve reagentia.

Een goed inzicht in de manier waarop de selectieve proef tot stand komt, kan verkregen worden door de in oplossing heersende evenwichten aan een nader onderzoek te onderwerpen; dergelijke beschouwingen, toegepast op metaal-amminen en enkele verbindingen met aethyleendiamine, zijn voor het eerst gegeven door J. Bjerrum ¹⁾.

Teneinde de beschouwing zo algemeen mogelijk te houden schrijven wij het in oplossing optredende evenwicht als:

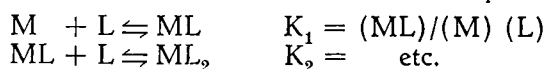


waarbij wij ladingen en H-ionen weglaten. Het evenwicht wordt gekarakteriseerd door de stabiliteitsconstante (vormingsconstante) β_n :

$$\beta_n = \frac{(ML_n)}{(M) (L)^n}.$$

Het ligt nu voor de hand aan te nemen, dat het complex ML_n niet door directe toevoeging van n

atomen L aan M tot stand komt, doch veeleer door successieve toevoeging van één groep L (vergl. de „getrapte” dissociatie van meerbasische zuren, bijv.). Het totaalevenwicht valt dus uiteen in n aparte evenwichten, ieder met stabiliteitsconstante K_i .



Uit de definitievergelijkingen volgt direct:

$$\beta_n = \prod_{i=1}^n K_i \text{ ofwel, } \log \beta_n = \sum_{i=1}^n \log K_i \text{ met } \beta_0 \stackrel{\text{def.}}{=} 1.$$

Door de complexvorming verandert de concentratie der vrije metaalionen, (M); dit effect is van het grootste belang o.a. bij beschouwingen over het quantitatief neerslaan van metalen bij een bepaalde pH, bij extractie van complexen uit waterige oplossing en bij door metaalionen gekatalyseerde reacties. (M) vinden wij uit de relatie (c_M is de totale concentratie aan metaal):

$$\begin{aligned} c_M &= (M) + (ML) + \dots + (ML_n) = \\ &= (M) \sum_{i=0}^n \beta_i (L)^i \end{aligned}$$

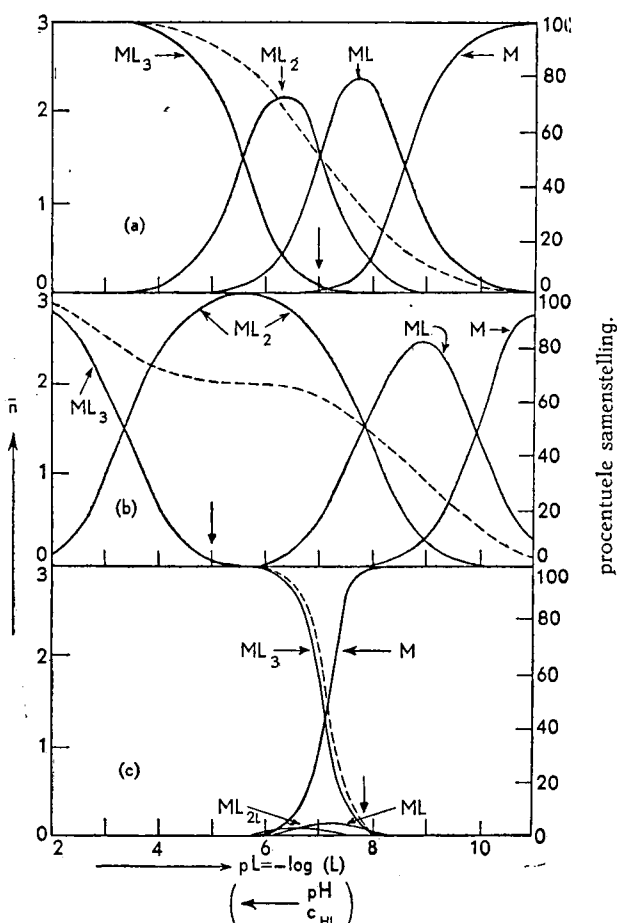


Fig. 1. Procentuele samenstelling (getrokken) en n (gebroken) als functie van (L) voor drie systemen met $n = 3$ en $\log \beta_3 = 21.37$.

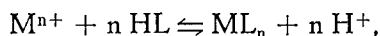
- a) $K_1 > K_2 > K_3$.
- b) $K_1 > K_2 \gg K_3$.
- c) $K_1 < K_2 < K_3$.

De concentratie van niet gebonden ligand, (L),

wordt enerzijds bepaald door de relatie $H + L \rightleftharpoons HL$, dus door de dissociatieconstante K_z van het geconjugeerde zuur HL, anderzijds hangt zij samen met de totale concentratie aan reagens, c_{HL} , volgens:

$$c_{HL} = (HL) + (L) + (ML) + 2(ML_2) + \dots + n(ML_n).$$

Nemen wij aan dat ML_n het enige complex is dat neerslaat, dan zal eerst dan vaste stof afgescheiden worden, als (ML_n) een drempelwaarde bereikt, bepaald door de oplosbaarheid van dit complex, s_{ML_n} . Hoewel die concentratie (ML_n) afhankelijk is van de ligging van het evenwicht



en dus van β_n , K_z , pH, en de concentratie van het reagens, oefenen toch de partiële constanten K_n een grote invloed uit op de condities waaronder precipitatie optreedt, zoals uit de volgende beschouwing van Irving en Williams⁷⁾ blijkt.

Bezien wij eens drie systemen, waarvoor in alle gevallen $n = 3$ en $\log \beta_3 = \sum \log K_i = 21.3$; de systemen verschillen dus slechts in de relatieve grootte der partiaalconstanten en wel zijn de $\log K_i$ waarden respectievelijk: $K_1 = 8.6$, $K_2 = 7.1$, $K_3 = 5.6$ (fig. 1a); $K_1 = 10.0$, $K_2 = 8.0$, $K_3 = 3.3$ (fig. 1b); $K_1 = 5.9$, $K_2 = 6.9$, $K_3 = 8.5$ (fig. 1c).

In figuur 1 is uitgezet het berekende percentage metaal dat in de verschillende vormen (M, ML, etc.) bij evenwicht aanwezig is, als functie van de concentratie aan niet-gebonden ligand, (L). De concentratie van het complex ML_n volgt uit de vergelijking:

$$(ML_n) = \frac{c_M \beta_n (L)^n}{\sum_i \beta_i (L)^i},$$

welke eenvoudig uit de definitievergelijking voor β_n en de relatie tussen c_M en (M) (zie boven), af te leiden is. De figuur geeft slechts relatieve hoeveelheden weer; de absolute hoeveelheid van de verschillende verbindingen zal afhankelijk zijn van de totale metaalconcentratie, c_M . De concentratie van L kan verhoogd worden (ofwel pL verlaagd) door vergroting van c_{HL} of door verhoging van de pH.

Voor figuur 1a is $K_1 > K_2 > K_3$ gekozen; dit is het normale geval, waarbij de grootte der opvolgende K's statistisch bepaald is (attractiekrachten zijn onafhankelijk van het aantal reeds gebonden liganden)^{1) 13)}. Wij zien dat wanneer (L) groter wordt, de concentratie van de vrije metaalionen langzaam afneemt, terwijl die van het complex ML tegelijkertijd toeneemt. Naar steeds lagere pL waarden gaande vinden wij bij $pL \sim 3$ vrijwel uitsluitend ML_3 in oplossing; is ML_3 het complex dat neerslaat, bijv. bij een concentratie corresponderende met 2% van de totale metaalconcentratie, dan zal hier het neerslag optreden bij een $pL \leq 7$. Hebben wij een analoog complex, echter met grotere β_3 , dan zal de figuur naar rechts verschoven worden, doch overigens gelijk blijven. ML_3 zal in dit geval reeds bij lagere concentratie van L de overheersende verbinding zijn, m.a.w. onder overigens gelijkblijvende omstandigheden zal precipitatie hier in sterker zuur milieu plaatsvinden en door nauwkeurig vastleggen van de pH zal derhalve scheiding van deze twee stoffen mogelijk worden, waarmee een selectieve proef verkregen is. Hierbij is vooropgesteld dat de oplosbaarheden van de beide com-

plexen gelijk zijn. Immers, uit de definitievergelijking voor β_n voor twee ionen A en B volgt:

$$\frac{(A)}{(B)} = \frac{(AL_n) \beta_n^B}{(BL_n) \beta_n^A} \quad s_{ML_n} = (ML_n) \text{ verz.}$$

De mate van scheiding, d.w.z. de verhouding van de concentraties der vrije metaalionen bij evenwicht, hangt dus zowel van de oplosbaarheden als van de stabiliteitsconstanten af; zijn de oplosbaarheden niet sterk verschillend, dan zal scheiding van de verhouding der β 's afhangen. Dit laatste gaat i.h.a. wel op voor een reeks verwante ionen, zoals de overgangsmetalen. Veel chelaatverbindingen kan men zich voorstellen als een metaalatoom, min of meer afgeschermd door de eromheen gegroepeerde organische liganden; variatie van het metaalatoom enerzijds of geringe verschillen in het organische gedeelte anderzijds, zullen zich bij overigens gelijke structuur in de eigenschappen van het molecuul en dus in de oplosbaarheid niet sterk uiten²³⁾.

Bij figuur 1b is $K_1 > K_2 \gg K_3$, een geval dat zich zal voordoen, als de aanhechting van de derde groep met moeilijkheden gepaard gaat (sterische belemmering bijv.). Hier zal uiteraard ML_3 pas bij grotere L concentratie gevormd worden; zelfs bij $pL \leq 3$ is de vorming nog niet 100%. Aan de andere kant echter is ML_2 hier over een vrij groot gebied het dominerende complex, zodat dit, als het geschikte eigenschappen heeft, als toets op M zal kunnen dienen.

Het derde geval tenslotte (fig. 1c), $K_1 < K_2 < K_3$, zal zich bijv. voordoen als door wijziging in de hybridisatie relatief steeds meer energie vrijkomt bij toevoeging van iedere volgende ligand. In dit geval zullen de „tussenliggende“ complexen ML en ML_2 nauwelijks gevormd worden, zodat ML_3 reeds bij $pL = 8$ verschijnt en bij $pL = 6$ voor 100% aanwezig is.

Bij vergelijking van de drie figuren zien wij het belang van de partiële constanten bij de bepaling van de condities waaronder precipitatie optreedt. Bij pH verhoging zal eerst het derde, even later het eerste en pas veel later het tweede systeem een neerslag te zien geven (pijltjes in de figuren).

De stippellijnen in de figuren geven het verloop weer van $\bar{n}$, het gemiddelde aantal per metaalatoom gebonden liganden.

$$\begin{aligned} \bar{n} &= \frac{(\text{gebonden ligand})}{c_M} = \\ &= \frac{(ML) + 2(ML_2) + \dots + n(ML_n)}{(M) + (ML) + \dots + (ML_n)} \\ &= \frac{K_1(L) + 2K_1K_2(L)^2 + \dots + nK_1K_2 \dots K_n(L)^n}{1 + K_1(L) + K_1K_2(L)^2 + \dots + K_1K_2 \dots K_n(L)^n}. \end{aligned}$$

Wij zien dat het verloop van $\bar{n}$ in afhankelijkheid van (L), bepaald wordt door de vergelijking:

$$\bar{n} + (\bar{n}-1)(L)\beta_1 + (\bar{n}-2)(L)^2\beta_2 + \dots + (\bar{n}-n)(L)^n\beta_n = 0.$$

zodat door bepaling van n punten dezer „vormingskromme“ de constanten β_i t/m β_n vastgelegd zijn en derhalve ook de K's¹⁾ (voor andere methodes ter bepaling van deze constanten, zie Martell¹³⁾). Daar berekening langs deze weg voor grotere n waarden nogal omslachtig is, past men in die gevallen benaderingen toe. Ook geldt:

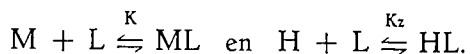
$$\bar{n} = \frac{(\text{gebonden ligand})}{c_M} = \frac{c_{ML_n} - (L)}{c_M}$$

zodat door bepaling van de concentratie van niet-gebonden ligand, welke bijv. potentiometrisch kan geschieden, de vormingskromme eenvoudig te vinden is ^{1) 11) 13)}. In de drie boven geschetste gevallen heeft de kromme telkenmale een karakteristiek verloop. In het eerste geval neemt zij vrijwel lineair toe, hetgeen het normale geval is. Bij het tweede systeem blijft ze over een gebied van twee pL eenheden ongeveer gelijk aan twee, hetgeen er op wijst dat in dit gebied ML_2 vrijwel het enige aanwezige complex is, terwijl in het derde geval het verloop vrijwel samenvalt met de curve voor ML_3 ; de snelle stijging wijst er op dat „tussenliggende” complexen niet of nauwelijks gevormd worden. De vormingskromme is dus, zowel voor de bepaling van de vormingsconstanten als voor het onderkennen van bijzonderheden bij de aanhechting van opvolgende liganden, van fundamenteel belang.

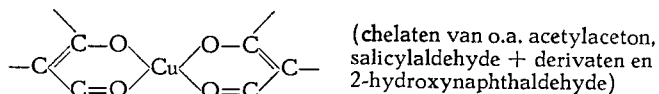
Factoren die de stabiliteit beïnvloeden.

A. Veranderingen in de aard der liganden.

Bezien wij nu enkele factoren die op de stabiliteit invloed uitoefenen. Naast factoren als de *ring-grootte* ^{12) 13)}, waarbij vooral vijf- en in iets mindere mate zesringen voordelig blijken te zijn voor de stabiliteit, en het *aantal ringen* waarvan de donator-atomen deel uitmaken ⁴⁾, heeft men vooral gepoogd de stabiliteit der chelaten te correleren met de *basesterkte* van de ligand, naar aanleiding van de analogie tussen de reacties:



Calvin en Wilson ²⁾, die een eerste poging in die richting gewaagd hebben, bepaalden zowel de K 's als K_z voor een twintigtal cupri-chelaten van de algemene formule:



Hierbij bleek, dat er bepaalde groepen verbindingen waren waarvoor een lineair verband tussen pK_z en $\log K$ bestond. Naast de invloed der basiciteit was er blijkbaar nog een andere invloed, welke het „uiteen-

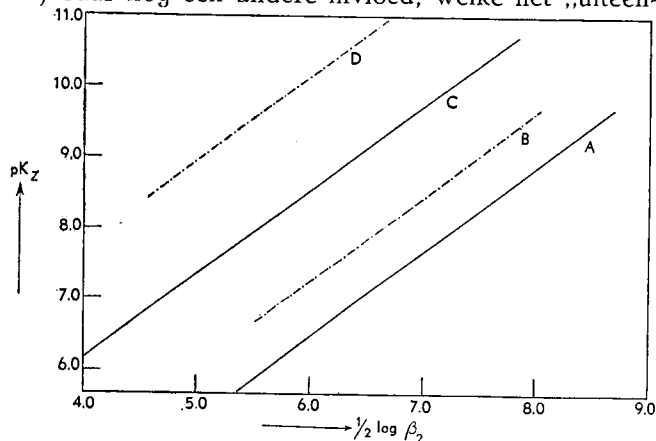
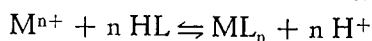


Fig. 2. Stabiliteit vs. zuursterkte voor een aantal cupri-chelaten ²⁾.

- A: β -Diketonen en β -ketoësters.
B(D): 2-Hydroxy-1 (3)-naphthaldehyde.
C: Gesubstitueerde salicylaldehyden.

vallen” in de vier groepen (lijnen in figuur 2) bewerkstelligde. De component die zowel K_z als de K 's gelijk beïnvloedt, zou bijv. de Coulomb-interactie kunnen bevatten, waarin dus begrepen de straal en lading van het kation, en de lading en ladingsverdeling van het anion. Voor de ongelijke component stelden Calvin en Wilson resonantieverschillen en sterische factoren aansprakelijk. Dergelijke waarnemingen zijn ook gedaan door Schwarzenbach en medewerkers ²⁰⁾ bij de Ca-verbindingen van een aantal amino-poly-carbonzuren. Voor verhoging van de selectiviteit zijn dergelijke invloeden niet gemakkelijk te gebruiken; hoewel een reagens dat sterker zuur is een kleinere protonenaffiniteit zal bezitten en derhalve in relatief zuurdere oplossing een bepaalde concentratie aan ligandionen zal opleveren, is omgekeerd de affiniteit tot het metaal-ion ook geringer ($\log \beta$ kleiner), zodat voor het bereiken van de grensconcentratie een sterker basische oplossing vereist is. De beide effecten werken dus tegen elkaar in, zoals ook blijkt uit de evenwichtsconstante voor de reactie:



$$K_{\text{tot.}} = \beta_n (K_z)^n, \text{ ofwel } \log K_{\text{tot.}} = \log \beta_n - n pK_z.$$

Zo geeft invoeren van methylgroepen in oxine op 4, 2, en 2.4, in deze richting een steeds sterker basisch (pK_z groter) reagens; de stabiliteit van de complexen met verschillende ionen is ook groter (β_n groter). De pH waarbij precipitatie optreedt, beheerst door $K_{\text{tot.}}$, neemt echter in die richting toe ($K_{\text{tot.}}$ kleiner), zodat de invloed der zuursterkte hier blijkbaar overheerst (Tabel I), hetgeen a priori niet vaststaat ^{7) 18)}.

Tabel I.

pH gebied waarin precipitatie optreedt voor enkele metaal-chelaten van gesubstitueerde 8-oxychinolinen ¹⁸⁾.

	Oxine		4-Methyl-oxine		2-Methyl-oxine		2.4-Dimethyl-oxine	
pK OH	9.71		9.95		10.30		10.6	
Ion	Begin ^a	Eind ^b	Begin	Eind	Begin	Eind	Begin	Eind
Fe ³⁺	2.4	2.8	2.4	3.6	3.1	5.7	3.0	5.4
Mg ²⁺	6.7	8.2	6.8	8.4	7.6	8.9	8.2	>9.5
Mn ²⁺	4.3	5.9	4.6	6.0	5.0	6.6	5.2	7.0
Co ²⁺	2.8	4.2	3.4	4.6	3.8	5.2	4.2	5.8
Zn ²⁺	2.8	4.4	3.2	5.2	3.4	5.3	3.2	5.2
Cu ²⁺	2.2	2.7	—	3.4	2.9	4.5	2.4	4.8

- a) hoogste pH waarbij nog juist geen neerslag optreedt.
b) laagste pH waarbij het neerslag juist 100 % is.

B. Invloed van het metaal-ion.

Daar chelaatverbindingen in het algemeen stabiel zijn dan complexen met éénarmige liganden, is het niet verwonderlijk dat chelaatvorming zeer uitgebreid voorkomt en dat zelfs van de alkalimetalen bijv. chelaten geïsoleerd zijn (o.a. met salicylaldehyde en isonitroso-phenylmethylpyrazolon ¹³⁾). De structuur van het gevormde chelaat zal voor twee-armige donators voornamelijk bepaald worden door het metaal-atoom, terwijl wanneer wij als ligand bijv. porphine nemen, de structuur volledig door de donator bepaald zal zijn. Analytisch-chemisch is vooral belangrijk hoe dergelijke structuurverschillen, evenals trouwens verschillen in ionstraal en in neiging tot het vormen van covalente bindingen, zich weerspiegelen in de stabiliteitsconstanten.

Irving en Williams ^{6) 8)} hebben daartoe de stabili-

teit vergeleken van complexen, gevormd uit de eerste serie overgangsmetalen (Mn → Zn) met een veertigtal van de meest voorkomende coördinatie-partners.

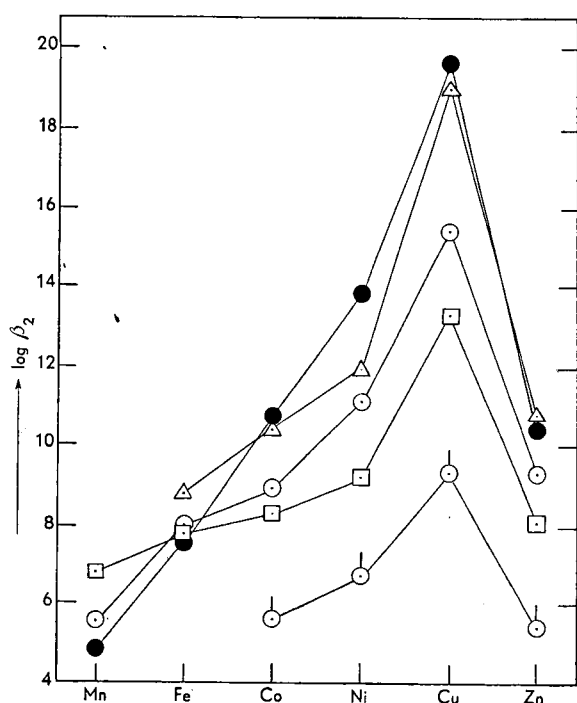


Fig. 3. Stabyliteitsconstanten voor een aantal complexen van de eerste serie overgangsmetalen⁸⁾.

● = aethyleendiamine; ○ = glycine; □ = salicylaldehyde; ⊙ = salicylaldehyde-5-sulfonzuur; △ = 8-oxychinoline (log β₂—10).

Enkele resultaten van hun onderzoek zijn in fig. 3 weergegeven; hierin zijn de stabyliteiten van een aantal dezer metaalchelaten uitgezet tegen hun atoomnummer. Uit de figuur zijn direct twee dingen te zien:

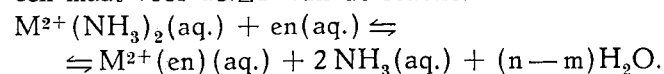
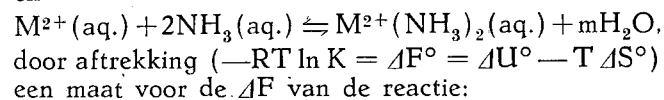
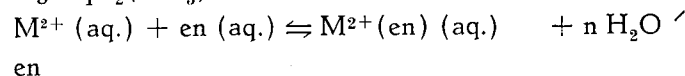
1. Bij deze overgangsmetalen is de rangorde der stabyliteiten $Mn < Fe < Co < Ni < Cu > Zn$. Deze rangorde werd bij alle getoetste coördinatie-partners teruggevonden; verdere aanwijzingen werden verkregen uit kinetische metingen bij door deze metalen gekatalyseerde reacties. De mate van remming resp. katalyse bleek overeen te stemmen met de stabyliteit van het intermediair gevormde complex^{13) 26)}.

2. Het increment der stabyliteit is het grootst voor liganden van het N—N type (des te groter naarmate er meer „armen” komen; $NH_3 < \text{aethyleendiamine} < \text{triaminopropaan} < \text{diaethyleentetramine}$, etc.), kleiner voor die van het N—O type (glycine bijv.) en nog weer kleiner voor die van het O—O type⁸⁾. Hoe lager de electronegativiteit van het donatoratoom, des te sterker is de helling van de lijn in de figuur; blijkbaar speelt covalente binding een belangrijke rol in de stabyliteit van deze complexen, zoals door magnetische metingen bevestigd wordt¹³⁾. Op grond hiervan zou men voor reagentia die via een N en een S atoom coördineren een nog sterkere helling verwachten met als gevolg een grotere selectiviteit; inderdaad blijkt extractie van complexen met dithizon in nauwer begrensde pH-gebieden te kunnen geschieden dan bij de oxinaten het geval is⁷⁾. Ook blijkt, dat inbouwen van de karakteristieke groep van glycine in een ringsysteem, bijv. als oxine, géén verhoging van de selectiviteit geeft; de „helling” blijft ongeveer

gelijk. Deze overwegingen gelden echter niet algemeen, zoals blijkt uit het gedrag van het grootste ion uit de reeks, Mn, waarbij de volgorde juist omgeaanwezig zijn, zoals in biologische systemen, zal Mn (en ook Mg) dus bij voorkeur complexen vormen waarin O-atomen als donator optreden, terwijl Cu en Ni juist de liganden van het N—N type zullen prefereren²⁶⁾. Daar biologische vloeistoffen bovendien veelal sterk gebufferd zijn, zullen de reactiemogelijkheden nog verder beperkt worden. Hebben wij een op pH 7.0 gebufferd systeem, dan zullen i.v.m., de relatief hoge dissociatieconstante van phenolen en enolische hydroxylgroepen, slechts sterke complexen in voldoende mate gevormd worden (zie boven). In de phenol-oxidasen bijv., komt dan ook vrijwel uitsluitend Cu als activator voor, hoewel de reactie met phenolen bij vrije keuze der omstandigheden geenszins alleen tot dit ion beperkt blijft²⁶⁾.

Dat juist deze volgorde voor de metalen optreedt is kwalitatief wel in te zien; in het electrostatische beeld van de binding zal de stabyliteit toenemen met afnemende straal van het kation, hetgeen de vereiste volgorde geeft. Is de binding covalent, dus de sterkte bij benadering een gevolg van het verlies in potentiële energie dat optreedt bij overgang van electronen der donator-atomen naar het metaal-ion, dan kan men als maat hiervoor de electronenaffiniteit van het metaal-ion, c.q. de ionisatiepotentiaal, I_{02} , nemen; deze neemt in de gegeven reeks toe en zal dus ook tot die volgorde aanleiding geven. Welke van deze twee factoren domineert is derhalve irrelevant; toeneming van interactie-energie betekent hier altijd sterkere binding. Dat Zn in de reeks een weinig detoneert kan men toeschrijven aan het feit dat de d-niveaux hier niet aan binding kunnen deelnemen, daar de d-„schil” juist vol is^{8) 13)}. Uit het voorgaande is ook duidelijk, dat empirisch opgestelde stabyliteits-reeksen in het algemeen slechts een beperkte geldigheid zullen bezitten⁸⁾.

Afwijkingen van de gegeven volgorde komen uiteraard wel voor; is de afwijking sterk, m.a.w. treden er bij sommige ionen verbindingen op met uitzonderlijke eigenschappen, bijv. bijzondere oplosbaarheidsverhoudingen, stabyliteit of extinctie, dan zal er van een singulier reagens sprake zijn. Afwijkingen in de stabyliteit kan men aan verschillende factoren toeschrijven. In de eerste plaats kan *sterische belemmering* een rol spelen, die des te groter zal zijn, naarmate het ion kleiner of de ligand groter is. Voor een serie ionen als die der overgangsmetalen, met ongeveer gelijke straal (0.78—0.71 Å) zullen uiteraard structuurverschillen in de ligand van groter belang zijn dan bij de onderlinge vergelijking van ionen met sterk verschillende stralen. Een schatting omtrent de grootte van deze sterische invloeden kan men verkrijgen door berekening van de vrije energie-verandering die optreedt bij vervanging van een ligand door een andere van ongeveer gelijk type. Zo volgt uit $\log K_1(\text{en})$ en $\log K_1K_2(NH_3)$ voor de reacties:

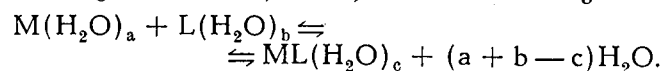


In het algemeen blijkt ΔF negatief te zijn^{8) 13)} bij vervanging van 2 moleculen NH_3 door 1 molecuul aethyleendiamine (voor de overgangsserie 2 à 3 eenheden RT cal/mol.), hetgeen eenvoudig betekent dat het chelaat stabiel is dan het gewone complex, zoals op grond van ervaringen in de oudere praeparatieve complex-chemie reeds algemeen gevonden was.

Met opzet zijn in de gegeven reactievergelijkingen ook de H_2O -moleculen als reactiepartners opgenomen en wel in verband met de bij de reactie plaatsgrijpende entropiewisseling, een tweede factor die de stabiliteit van een complex aanmerkelijk kan beïnvloeden. Bezien wij nog eens de bovenstaande uitwisselingsreactie en nemen wij een ogenblik aan dat de bindings-energieën van 2 mol. NH_3 en 1 mol. (en) niet veel verschillen, dan zou de opgemerkte stabiliteitswinst, door *Schwarzenbach* het „chelaateffect” genoemd²¹⁾, zijn oorzaak moeten vinden in de plaatsgrijpende entropieverandering. *Schwarzenbach* o.a., verklaarde dit door aan te nemen dat een n-waardige ligand ook n H_2O -moleculen uit de „ijsberg” rondom de ionen zou vervangen. Bij de reactie met 2 NH_3 zou daardoor het aantal vrije deeltjes gelijk blijven, bij die met (en) echter toenemen, zodat de ΔS in het tweede geval sterker positief zou zijn en de verbinding derhalve stabiel.

Nu staat echter geenszins vast dat een éénwaardige ligand ook altijd één watermolecule zal vervangen^{12) 25)}. Een dergelijke vervanging zal ervan afhankelijk zijn of a) het interactievolume van de ligand ongeveer gelijk is aan dat voor H_2O , b) de onderlinge afstoting niet verandert en c) of het bindingspatroon zich bij de „verdringing” niet wijzigt, zodat het veeleer toeval zal zijn als die „statistische” vervanging inderdaad optreedt. Bovendien zou het chelaateffect op grond van *Schwarzenbach*'s theorie onafhankelijk moeten zijn van het centrale ion, hetgeen zeker niet het geval is. Volgens *Williams*^{10) 12) 25)} is het effect voornamelijk een gevolg van een verschil in energie; door de compactere structuur van het chelaat in vergelijking met die van het gewone complex, zou de onderlinge afstoting tussen nog gebonden watermoleculen en de nieuw-gecoördineerde groepen sterk verminderd zijn, zoals o.a. door metingen van de vormingswarmte van amminen en (en)-chelaten bevestigd wordt.

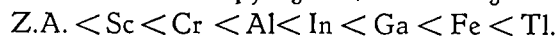
De in waterige oplossing optredende complexvormingsreactie schrijven wij dus liever als volgt:



Is L ongeladen, dan zal de entropieverandering te klein zijn om de boven gegeven stabiliteitsvolgorde te doorbreken. Een grote ΔS treedt wel op, als de lading van M geneutraliseerd wordt, dus als L een anion-ligand is, daar het resulterende complex dan ongeladen en zwak gehydrateerd zal zijn met als gevolg een sterke toeneming van het aantal vrije deeltjes. De stabiliteit van dergelijke complexen wordt voornamelijk bepaald door deze entropietoename; daar de belangrijkste bijdrage in deze ΔS afkomstig is van de hydratatie-entropie van het metaalion, en deze evenredig is met z/r , zal de gegeven volgorde der stabiliteiten voor complexen van de eerste serie overgangsmetalen ook hierdoor niet veranderd worden.

Voor driewaardige ionen is het niet mogelijk een van de aard der ligand onafhankelijke stabiliteitsvolgorde op te stellen, zoals dit boven kon worden

gedaan. Een beperkte volgorde, geldend voor o.a. hydroxyden, oxinaten, oxalaten en complexen met o-aminobenzoëzuur en pyrogallol, is de volgende⁷⁾:



Singuliere reagentia.

Voor een singulier reagens komt het, zoals gezegd, aan op een uitzonderlijke eigenschap van de gevormde verbinding; veranderingen in de elektronenstructuur van het metaal, zullen zich manifesteren in de eigenschappen van het gevormde complex, bijv. in het absorptiespectrum, in magnetische eigenschappen, in de stabiliteitsconstante of in de oplosbaarheid.

Ten gevolge van de chelaatvorming treedt in het algemeen een wijziging op in het absorptiespectrum van het reagens, al dan niet gepaard gaande met vorming van een gekleurde verbinding. Voor de chelaten waarin ionbinding overheerst is de verandering in het absorptiespectrum dikwijls zeer gering; blijkbaar is het organische gedeelte van het chelaat in dit geval weinig veranderd. Bij de covalente chelaten daarentegen kan men, in verband met de grotere interactie door opvullen van schillen van het metaal-atoom door donator-electronen, een sterkere verandering verwachten; inderdaad treedt hier in het algemeen een sterke bathochrome verschuiving op, hoewel het spectrum, bijv. bij oxine, behoudens deze verschuiving ongeveer gelijk blijft (de metaal-ionen spelen ongeveer dezelfde rol als de H-ionen¹³⁾).

Tabel II.

Absorptiemaxima van enkele complexen van 8-oxychinoline, in chloroform^{7) 15) 19)}.

Ion	H^+	Tl^+	Cu^{2+}	Fe^{3+}	Al^{3+}	Ga^{3+}	In^{3+}	Tl^{3+}
$\lambda_{\text{max.}}, \text{m}\mu$	350	395	405-11	400,645	390	392	395	401
$\epsilon_{\text{max}} \times 10^{-3}$	1.7	2.3	4.4	—	6.6	6.5	6.7	6.8

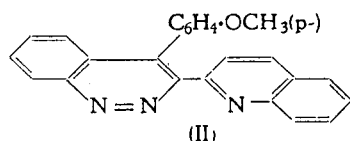
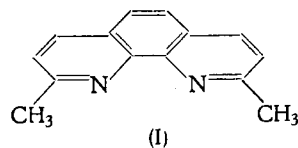
Bezien wij de absorptiemaxima van verschillende oxinechelaten (Tabel II), dan blijkt dat de meeste complexen geel zijn, vergeleken met het vrijwel kleurloze oxine. Echter, de ferri-verbinding is in zoverre singulier, dat zij twee absorptiemaxima vertoont, één bij 400 en één bij 645 $\text{m}\mu$; dit complex is dan ook groen-zwart. Een gelukkige omstandigheid is nu, dat deze bijzonderheid ook optreedt bij de oplosbare derivaten van oxine, zoals bij het 5-sulfonzuur ($\lambda_{\text{max.}} = 459, 625 \text{ m}\mu$) en bij het „ferron” (7-joodoxine-5-sulfonzuur; $\lambda_{\text{max.}} = 370, 600 \text{ m}\mu$); *Davenport*³⁾ heeft hierop een bepaling van Fe^{3+} naast Al^{3+} kunnen baseren, daar Al slechts één band geeft bij 370 $\text{m}\mu$.

Een ander voorbeeld vinden wij bij de bepaling van ferro-ionen; zoals wij gezien hebben ligt de stabiliteit van ferro-complexen tussen die van Mn en Co in en is veel kleiner dan die van Cu. Men zou op grond hiervan verwachten dat metalen zoals Co, Ni en Cu zouden storen bij de bepaling van Fe met een gewoon selectief reagens. De volgorde der stabiliteiten is normaal bij de complexen met aethyleendiamine; bij inbouwen van dit systeem in een aromatisch geheel treedt echter een onevenredig grote toeneming op van de stabiliteit van het ferro-complex. Zo is $\log \beta_3$ voor het complex met 2,2'-dipyridyl 16.5, tegenover 17.8 voor het cupri-complex. Voor 1,10-phenanthroline is $\log \beta_3 = 21.3$, de overeenkomstige waarde voor Zn is zelfs 4 eenheden lager (17.0). Het o-phenanthro-

line complex is diamagnetisch. Het ferro-ion met zijn zes 3d-electronen heeft hier blijkbaar een octaëdrisch complex gevormd (drie onderling loodrechte vierring-systemen), gebruik makend van $3d^2 4s 4p^3$ bindingen^{9) 13)}; doordat hierbij veel energie vrijkomt treden de tussenliggende complexen nauwelijks op (verg. figuur 1c, welke op dit geval gebaseerd is). Met deze ingrijpende wijziging in de elektronenstructuur gaat een sterke verandering in het absorptiespectrum gepaard; er ontstaat een band van hoge intensiteit ($\epsilon = 11000$) bij 508 m μ . De reactie is specifiek voor ferro- en cupro-ionen; door voorafgaande extractie kan men de cupro-ionen verwijderen. De grootste gevoeligheid bereikt men met 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline ($\epsilon = 22390$ bij 533 m μ)¹⁴⁾.

Brengt men substituenten aan op de α -plaats t.o.v. de N-atomen in o-phenanthroline of 2,2'-dipyridyl, dan wordt de neiging tot het vormen van octaëdrische complexen verlaagd. Zo geeft 2-methylphenanthroline pas bij relatief hoge Fe^{2+} -concentratie een lichtgeel complex van geringe stabiliteit ($\log \beta_3 = 10.8^9$); blijkbaar kan de vergrote interactie, ontstaan door de methylgroepen, hier door gunstige rangschikking tot een minimum beperkt worden. Met de 2,9-dimethylverbinding ontstaat in het geheel geen complex meer; de sterische belemmering is hier blijkbaar te groot, zodat drie moleculen niet dicht genoeg rond het Fe^{2+} -ion kunnen gaan zitten. De reactie met cupro-ionen blijft echter optreden, zodat wij hier het ideaal van specificiteit bijna bereikt hebben. Wat is hiervan de oorzaak? Uit modellen is te zien dat een octaëdrisch tris-complex met deze liganden door geen enkel kation gevormd kan worden; ook bis-complexen met vlakke structuur zijn sterisch gezien niet mogelijk. Het cupro-ion echter, met tien 3d-electronen, kan door opnemng van acht electronen onder vorming van een tetraëdrisch $4s 4p^3$ hybride wel een complex vormen, daar de beide ligand-moleculen hier in onderling loodrechte vlakken gecoördineerd worden; substituenten op α geven hier geen belemmering, zoals eveneens uit modellen blijkt⁷⁾. Koper kan op deze wijze vrijwel specifiek bepaald worden door reductie met hydroxylamine en reactie met bijv. 2,2'-dichinoly (cuproïne⁵⁾), 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline (I, neocuproïne²²⁾), of met 3-(2'-chinoly)-4-p-methoxyphenylcinnoline (II⁷⁾). De reactie vertoont in die richting steeds grotere gevoeligheid.

Tot slot van de singuliere reagentia het Ni-di-



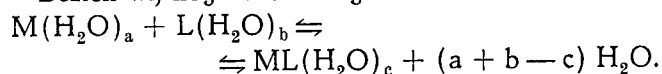
methylglyoxim. Hoewel dit een der oudst bekende singuliere verbindingen is, heeft men de oorzaak van die singulariteit nog niet opgehelderd. De stabiliteiten van complexen van de eerste serie overgangsmetalen met dimethylglyoxim passen in de gewone volgorde. Uit het verloop van de vormingscurve blijkt, dat het neerslag optreedt bij een uitzonderlijk lage n-waarde, hetgeen hier zal betekenen dat het complex bijzonder „onoplosbaar” is, misschien ten gevolge van een hoge roosterenergie. De reden daarvoor is niet bekend⁷⁾.

Ontwikkeling van nieuwe reagentia.

Wij hebben gezien hoe men de bijzondere eigenschappen van bepaalde reagentia achteraf kan verklaren op grond van kennis omtrent structurele en energetische factoren, die bij de interactie metaalligand een grote rol spelen. Kunnen wij deze kennis nu echter ook benutten bij de ontwikkeling van nieuwe reagentia, m.a.w. is het mogelijk voor bepaalde groepen ionen, op grond van kennis omtrent electro-negativiteitsverschillen, verschillen in hydratatie-energie en -entropie, bevoorrechte ruimtelijke configuratie, e.d., enkele algemene principes aan te geven volgens welke men te werk dient te gaan bij het kiezen van een nieuw reagens voor die groep ionen? Voor selectieve reagentia zullen beschouwingen omtrent relatieve stabiliteiten het meeste inzicht verschaffen, voor singuliere verbindingen zal men de invloed van meer factoren tegelijk moeten bezien.

Nu wordt de stabiliteitsconstante van een complex, getuige de relatie $-RT \ln K = \Delta U - T\Delta S$, bepaald door de energie- en entropieverandering bij de plaatsvindende reactie, zodat beschouwingen omtrent de te verwachten relatieve grootte van deze twee factoren een vrij goed beeld kunnen geven van eventueel optredende stabiliteitsverschillen, zoals door Williams²⁴⁾ uiteengezet is. Specificiteit zal men op grond hiervan niet kunnen voorzien, daar de verschillen slechts gradueel zullen zijn, terwijl het bij singuliere reagentia juist te doen is om een saillant verschil.

Bezien wij nog eens de algemene reactie:



Een indeling van de metaalionen M in verschillende groepen kan bijvoorbeeld geschieden naar straal, lading en naar electronegativiteit (c.q. de ionisatiepotentiaal, die empirisch met de electronegativiteit gecorreleerd kan worden), de liganden naar factoren als de electronegativiteit van de donator-atomen, de totale lading en het „volume” van de ligand. Wij kunnen nu enkele algemene opmerkingen ten aanzien van ΔS en ΔU van de reactie maken^{24) 25)}:

1. Is L ongeladen, dan zal de entropieverandering klein positief of zelfs negatief zijn, zoals empirisch blijkt; reactie met ongeladen liganden zal alleen optreden als ΔU gunstig is, hetgeen met zwak electronegatieve metaalionen in veel mindere mate het geval zal zijn dan met sterk electronegatieve.
2. Is L geladen, dus een anion, dan treedt een positieve ΔS op en wel zal deze des te groter zijn naarmate de neutralisatie van de lading vollediger is. De voornaamste bijdrage in de entropie zal geleverd worden door de hydratatie-entropie van het metaal-ion en daar deze ongeveer evenredig is met de ionpotentiaal, z/r , zal de entropieverandering het grootst zijn voor hooggeladen ionen met kleine straal. De tegelijkertijd optredende ΔU is meestal klein negatief of zelfs positief; zij zal nog ongunstiger zijn als de gecoördineerde anionen groot zijn met als gevolg sterkere afstoting tussen nog gebonden watermoleculen en de „nieuwe” groepen (voor chelaten is dit effect geringer, zie boven).

Voor liganden die geconjugeerde basen zijn van zwakke zuren, hetgeen betekent dat hun protoncomplexen stabiel zijn dan het H_3O^+ -ion, zal de stabiliteit van de metaalcomplexen ook wel groter zijn dan die der hydraten. Sterk zure liganden echter, hebben geringere neiging tot binding van H^+ dan water, zodat

hun metaalcomplexen ook zwakker zullen zijn. De vormingswarmte voor een metaal- H_2O binding is hier vergelijkbaar met, of groter dan die voor een metaal-ligand binding.

Op basis van deze twee invloeden mag men dus verwachten dat kleine, hooggeladen ionen, die tevens voornamelijk door ionbinding complexen vormen (zwakke acceptoren; weinig electronegatief), geringe bindingsneiging zullen vertonen tot electropositieve, neutrale moleculen; binding met negatieve liganden komt voornamelijk tot stand door de gunstige ΔS .

Welke reagentia zijn nu geschikt voor deze zwak electronegatieve ionen? Nemen wij eerst de *vierwaardige* ionen uit deze groep; extreme representanten hiervan zijn Ti, Zr, Hf en Th. Deze ionen reageren bij voorkeur met anionen en wel zodanig dat de lading totaal geneutraliseerd wordt; 2 tweewaardige anionen zullen de voorkeur verdienen boven 4 éénwaardige, daar deze laatste in verband met de kleine straal der metaalionen een te groot volume op zouden eisen. Verder is het gewenst dat coördinatie geschiedt via de zwak electropositieve O-atomen, daar een sterker electropositief donator-atoom ook een sterker electronegatief ion als Ti^{3+} , met grotere straal in de reactie zou betrekken. Een ideaal reagens voor deze groep kationen zal een „organisch” arsenaat zijn, zoals het veelgebruikte phenylarsonzuur, doch ook sulfinezuren, of beter nog, disulfinezuren, zullen geschikt zijn ⁴⁾. De selectiviteit zal verlaagd worden als:

a. een sterkere donatorfunctie gekozen wordt. In dit geval zullen ionen met lagere ionpotential en dus ongunstiger ΔS , als zij sterker electronegatief zijn, toch ongeveer even stabiele complexen vormen, nl. door sterkere covalente binding en dus gunstiger ΔU . Zo reageert purpurine (III, $\text{R}=\text{OH}$), dat de zwakker zure phenolische OH-groep bevat, onder gelijke omstandigheden zowel met Zr^{4+} als met Fe^{3+} , Ga^{3+} en Cr^{3+} .

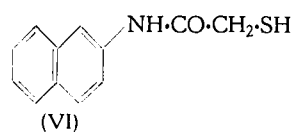
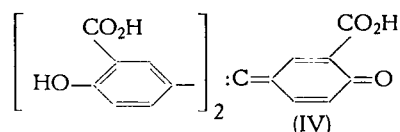
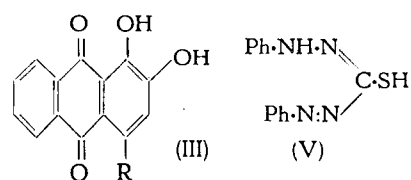
b. het anion vergroot wordt (verhoogde afstoting; ΔU ongunstiger), bijv. door coördinatie van aethyleendiamine-tetraazijnzuur; hier is tegelijkertijd de donatorfunctie sterker (N i.p.v. O), zodat aanzienlijke daling van de stabiliteit te verwachten is. Dit blijkt uit de stabiliteitsconstanten; voor de complexen met La^{3+} , Ti^{4+} en Fe^{3+} is $\log K_1$ resp. 15.4, 17.3 en 25.3.

Bij de *driewaardige*, zwak electronegatieve ionen zal selectieve scheiding van de tweewaardige uit die groep nog wel gelukken op grond van de grotere entropie-verandering bij de tervalente kationen. Voorbeelden in deze groep zijn: Al, Sc, of de Z.A. Daar deze ionen onderling sterk variërende straal hebben (Al 0.45; Sc 0.68; Z.A. $\sim 0.9 \text{ \AA}$) zullen de entropie-effecten onderling sterk verschillen, hetgeen de selectiviteit ten goede zal komen. Als reagentia voor deze groep zijn op grond van analoge overwegingen als voor de vierwaardige ionen carbonzuren en phenolen geschikt. Voorbeelden zijn alizarine (III, $\text{R}=\text{H}$), aurine-tricarbonzuur (IV), salicylzuur, e.d. Ook hier zal overgang op een sterker donator-atoom, bijv. N, een daling van de selectiviteit te zien geven, daar nu ook ionen zoals Cu^{2+} en Ni^{2+} mee gaan doen. Oxine geeft dan ook neerslagen zowel met tweewaardige ionen als met driewaardige, anthranilzuur hoofdzakelijk met tweewaardige.

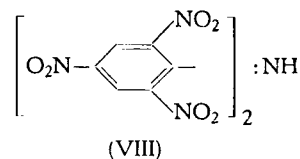
Gaan wij over tot de *tweewaardige* ionen, zoals Mg, Ca, Sr en Ba, dan zal het op grond van de relatief geringe entropieverandering niet mogelijk zijn selectieve scheiding van andere bivalente ionen met

grotere straal en betere acceptorwerking, te realiseren. Hier zal men dus omgekeerd te werk moeten gaan en moeten zoeken naar reagentia voor de goede acceptors, zoals Cd, Hg, Pt, Pd. Deze weinig gehydrateerde ionen reageren met bijv. aethyleendiamine, CN' , J' en Br' onder grote warmteontwikkeling en met geringe ΔS ²⁴⁾ ²⁵⁾. Men mag verwachten dat dergelijke groeperingen, mits zij slechts onder geringe vermindering van hun reactiviteit in organische verbindingen ingebouwd kunnen worden, selectieve reagentia op zullen leveren. Hierbij zal het nuttig zijn om grote liganden te kiezen; de ionen hebben immers een relatief grote straal, zodat dit de selectiviteit t.a.v. de kleinere ionen zal vergroten. Selectieve reagentia voor dergelijke sterk electronegatieve ionen zijn bijvoorbeeld dithizon (V), dat in zwak zure oplossing bij aanwezigheid van cyanide reageert met Pd, Hg, Ag en Cu, thionalide (VI), en de p-nitrosoanilinen (VII), welke laatste met Au, Ag, Pt en Pd bij pH 5 gekleurde neerslagen geven ⁴⁾.

Voor *éénwaardige* ionen mag per ligand uiteraard slechts één ioniserende groep aanwezig zijn, met daar-



naast zoveel mogelijk sterk polaire andere groepen, die de stabiliteit van de complexen met de relatief grotere ionen uit deze groep groter maken. Een voorbeeld is dipicrylamine (VIII), dat in neutrale of basische oplossing als reagens voor kalium kan dienen; ook grotere ionen zoals Cs, Rb en Tl^{+} reageren hiermee ⁴⁾.



Voor singuliere reagentia ligt de zaak geheel anders; men zal hier bij voorkeur trachten, naar analogie met reeds bestaande singuliere verbindingen, van bijzondere valentietoestanden of sterische beïnvloeding gebruik te maken.

Vervangen wij de hydraatmantel rondom een ion door een sterker electropositieve ligand, dan zal, als het metaal meer waardigheden vertoont, de lagere valentietoestand de voorkeur genieten; omgekeerd zal de hogere valentietoestand gestabiliseerd worden als wij een sterker electronegatieve ligand kiezen, vooropgesteld dan altijd, dat er aan de „binnen-electronen” niets verandert. Zo wordt het ferro-ion gestabiliseerd t.o.v. het ferri-ion, door complexvorming met dipyridyl of ook met cyanide, beide betere donators dan H_2O .

Extra stabilisatie komt hier tot stand door vorming van d^2sp^3 bindingen. Het omgekeerde is echter ook mogelijk; als een metaalatom door afgeven van een electron een hybridisatiepatroon op kan bouwen dat veel sterker electronegatief is, zal het door een goede donator juist in een hogere valentietoestand gestabiliseerd worden. Een voorbeeld daarvan is het cobalti-cyanide ion, of ook de verbinding van dit ion met de nitrosonaphtholen. Nu zijn van Ni (IV) wel chelaten bekend (de meeste met S-atomen als donator); door gebruikmaking van sterke donator-liganden zoals P en As verbindingen zou nikkel, en misschien ook mangaan, in vierwaardige vorm in oplossing gestabiliseerd kunnen worden (de moeilijkheid is hier de grote hydratatie-energie van het Ni-ion⁴⁾ ¹³⁾).

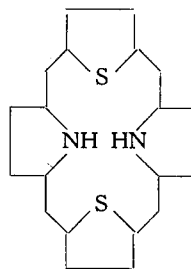
Een andere mogelijkheid is sterische beïnvloeding. Men kan bijv. voor Ni, dat bij voorkeur door atoombinding vlakke of door ionbinding octaëdrische structuren geeft, een ligand kiezen die alleen in tetraëdrische omringing voldoet (verg. de reactie van Cu^+ met dichinoly). Door de grote hydratatie-energie van het Ni-ion zal een dergelijke verbinding in waterige oplossing weinig stabiel zijn. Zo is het 2-methyloxine-complex van Ni iets minder stabiel dan het Co-complex, terwijl de volgorde bij de oxinaten juist andersom is, geheel normaal dus. De oorzaak van deze afwijking is de sterische belemmering door de methylgroepen op de 2-plaats; door substitutie van grotere groepen zou de stabiliteit van het Ni-complex misschien zelfs beneden die van het Zn-complex gebracht kunnen worden²⁴⁾. Een andere aanwijzing voor deze sterische belemmering is het feit, dat 2-methyloxine geen complex geeft met het zwak electronegatieve Al^{3+} , terwijl ionen met vergelijkbare straal dit wel doen (Fe, Ga, In). De tris-complexen van deze laatste ionen slaan echter pas bij een hoge waarde neer, hetgeen er op wijst, dat K_3 laag is (verg. fig. 1b); ook hier komt de afstoting dus tot uitdrukking⁷⁾ ¹³⁾. Daarentegen vormt het Zn-complex van 2-methyloxine zich gemakkelijk; het heeft waarschijnlijk een tetraëdrische structuur (sp^3 hybride). Hetzelfde verschijnsel doet zich voor bij liganden zoals tri-2-aminoethyl-amine, $N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2)_3$ en nitrilotriazijnzuur, $N(CH_2 \cdot CO_2H)_3$, die alleen in een tetraëdrische structuur „passen”; zij geven met zink ongeveer even stabiele complexen als met nikkel²⁶⁾.

Ook bij de 1,2-dimercaptobenzenen zou een dergelijke invloed misschien te benutten zijn, door substitutie op ortho-plaatsen, waardoor de grotere ionen zoals Pb^{2+} en Sn^{2+} wel zouden kunnen reageren, kleinere zoals Cu^{2+} en Cd^{2+} , daarentegen niet.

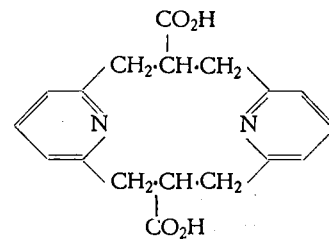
Omgekeerd zal men voor kleinere ionen in het algemeen „starre” liganden moeten kiezen, waarin de actieve groepen zo dicht bij elkaar zitten, dat de grotere ionen er als het ware niet in passen. Bij deze keuze kan men zich voor laten lichten door de natuur; immers, de porhyrinen zijn vrij selectieve chelaatvormers²⁶⁾. Door in dit skelet twee N-atomen door zwavel te vervangen (IX), kan men proberen de

selectiviteit nog te verhogen. Om dezelfde reden zal een chlorophyll-achtige structuur zoals (X) misschien een goed reagens voor magnesium zijn²⁴⁾.

De hier weergegeven indeling (Williams²⁴⁾) is uiteraard slechts als een eerste benadering te zien en als zodanig ook goed bruikbaar. Vergroting van onze kennis aangaande hydratatie en structuur van de metaalionen enerzijds en van complexvormers ander-



(IX)



(X)

zijds, zal ongetwijfeld een steeds betere „voorspelling” van geschikte reagentia, hetzij selectief of singulier, mogelijk maken.

Tenslotte betuig ik mijn dank aan Prof. Dr. W. van Tongeren en Dr. W. P. Roelofs voor hun belangstelling en waardevolle opmerkingen.

- ¹⁾ Bjerrum, J., Metal Ammine Formation in Aqueous Solution, Copenhagen, 1941.
- ²⁾ Calvin, M., Wilson, K. W., J. Am. Chem. Soc. 67, 2003 (1945).
- ³⁾ Davenport jr., W. H., Anal. Chem. 21, 710 (1949).
- ⁴⁾ Feigl, F., Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions, New-York, 1949.
- ⁵⁾ Hoste, J., Anal. Chim. Acta 4, 23 (1950).
- ⁶⁾ Irving, H., Williams, R. J. P., Nature 162, 746 (1948).
- ⁷⁾ Irving, H. M., Williams, R. J. P., Analyst 77, 813 (1952).
- ⁸⁾ Irving, H., Williams, R. J. P., J. Chem. Soc. 1953, 3192; zie ook Chapman, D., Nature 174, 887 (1954).
- ⁹⁾ Irving, H., Cabell, M. J., Mellor, D. H., J. Chem. Soc. 1953, 3417; Irving, H., Hampton, A., J. Chem. Soc. 1955, 430.
- ¹⁰⁾ Irving, H., Griffiths, J. M. M., J. Chem. Soc. 1954, 213.
- ¹¹⁾ Irving, H. M., Rossotti, H. S., J. Chem. Soc. 1954, 2904.
- ¹²⁾ Irving, H., Williams, R. J. P., Ferrett, D. J., Williams, A. E., J. Chem. Soc. 1954, 3494.
- ¹³⁾ Martell, A. E., Calvin, M., Chemistry of the Metal Chelate Compounds, New-York, 1952.
- ¹⁴⁾ McCurdy, W. H., Smith, G. F., Analyst 77, 846 (1952).
- ¹⁵⁾ Moeller, T., Cohen, A. J., J. Am. Chem. Soc. 72, 3546 (1950).
- ¹⁶⁾ Nierenstein, M., Analyst 68, 212 (1943).
- ¹⁷⁾ Pedersen, K. J., Acta Chem. Scand. 3, 676 (1949).
- ¹⁸⁾ Phillips, J. P., Merritt jr., L. L., J. Am. Chem. Soc. 70, 410 (1948); 71, 3984 (1949).
- ¹⁹⁾ Phillips, J. P., Huber, W. H., Chung, J. W., Merritt jr., L. L., J. Am. Chem. Soc. 73, 630 (1951).
- ²⁰⁾ Schwarzenbach, G., e.a., Helv. Chim. Acta 30, 1303 (1947); 32, 1175 (1949).
- ²¹⁾ Schwarzenbach, G., Helv. Chim. Acta 35, 2344 (1952).
- ²²⁾ Smith, G. F., McCurdy, W. H., Anal. Chem. 24, 371 (1952).
- ²³⁾ Williams, R. J. P., J. Chem. Soc. 1952, 3770.
- ²⁴⁾ Williams, R. J. P., Analyst 78, 586 (1953).
- ²⁵⁾ Williams, R. J. P., J. Phys. Chem. 58, 121 (1954).
- ²⁶⁾ Williams, R. J. P., Biol. Revs. Cambridge Phil. Soc. 28, 381 (1953).

Boekbesprekingen

547.92/93

Lettré — Inhoffen — Tschesche, „Über Sterine, Gallensäuren und verwandte Naturstoffe“; Zweite, stark veränderte und erweiterte Auflage; in Zwei Bände. Erster Band. Bearbeitet von Prof. Dr. H. Lettré und Prof. Dr. R. Tschesche, Institut für experimentelle Krebsforschung der Universität Heidelberg / Biochemische Abteilung des Chemischen Staatsinstitutes der Universität Hamburg. Unter Mitwirkung von Dozent Dr. H. Fernholz, Heidelberg. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1954, 4 Abbildungen, VIII + 445 Seiten, 16 × 24 cm, DM 85.—.

In de bekende „Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge“ is de tweede druk verschenen van het boek van Lettré en Inhoffen. De eerste druk, daterend uit 1936, besloeg iets meer dan 300 pagina's; het aanhangsel dat bij de correctie toegevoegd werd vermeldde nog juist de isolering van het testeron door Laqueur en zijn medewerkers (1935). De splitsing in twee delen, die de tweede druk met zich mee bracht en waarvan nu het eerste deel van 435 pagina's is verschenen, illustreert duidelijk de belangrijke vorderingen welke sinds achttien jaren gemaakt zijn op het gebied van deze natuurlijk voorkomende verbindingen. Bij de behandeling van de verschillende onderwerpen is een taakverdeling toegepast. Lettré beschrijft in 168 pag. de sterolen en galzuren; 34 pagina's worden door hem gewijd aan het vitamine-D en de bestralingsproducten van de antirachitische provitamines. Fernholz behandelt de sterol alkaloiden (40 pag.), terwijl Tschesche een overzicht geeft over de neutrale saponinen (spirostanol-glycosiden) in 40 pag. en over de plantaardige en dierlijke hartgiften in 145 pag. Daarbij is niet alleen aandacht geschonken aan de zuiver organisch-chemische structuurophelderingen en aan het synthetische werk, maar heeft ook het biochemisch aspect — zoals bijvoorbeeld duidelijk blijkt uit de behandeling van de biosynthese van het steroid skelet — recht wedervaren. Al met al is dit boek uitgegroeid tot een betrouwbaar naslagwerk waarmede men, met behulp van de veelvuldig geciteerde literatuur, zijn weg zal weten te vinden. Met belangstelling wordt het tweede deel, waarin Inhoffen de hormonen met steroidskelet zal behandelen, tegemoet gezien.

P. Emmelot.

* * *

678.675

H. Hopff, A. Müller und F. Wenger, Die Polyamide. Springer Verlag, Berlin—Göttingen—Heidelberg, Berlin-35, 1954, 16 × 24 cm, XII + 423 pp., 80 Abb., geb. DM 43.20.

Kunststoffen op polyamide basis nemen tegenwoordig op grond van hun gunstige eigenschappen een zeer belangrijke plaats in te midden van de andere thermoplastische en thermohardende kunststoffen. Men kan dit in eigen land constateren, alwaar naast de textieltechnische toepassingen, geregeld nieuwe producten van polyamiden worden vervaardigd, bijv. nieuwe spuitgietaartikelen, die o.m. als onderdelen van apparaten en machines, en ook op medisch gebied worden gebruikt.

De wereldproductie van polyamiden heeft weliswaar nog niet die omvang bereikt van de oudere kunststoffen, bijv. die op phenol-formaldehyde of polystyreenbasis, maar een jaarproductie van 100 000 ton wordt toch reeds benaderd.

De fabrikanten van polyamidekunststoffen geven zich

in de regel veel moeite om de gebruikers op de hoogte te stellen van eigenschappen en verwerkingsmethodes d.m.v. brochures etc. Verder verschijnen geregeld publicaties op dit gebied in de vakliteratuur.

Hiernaast doet zich echter de behoefte gevoelen aan een werk, dat deze materie samenvat.

Bij het doorlezen van de onderhavige uitgave komt men tot de conclusie, dat een uitstekend overzicht wordt geboden van hetgeen tot dusverre, tot ca. 1950/1951, op het gebied der polyamiden is verschenen.

De stof is als volgt verdeeld: Chemie der Polyamide (pag. 1—140); Polyamide als Kunststoff-Rohstoffe (140—265) en Polyamide als textile Rohstoffe (265—417). Deze indeling in drie interessegebieden is zeer praktisch en moet zeer geslaagd worden genoemd. In het eerste deel treft men o.m. belangwekkende gegevens aan over de samenstelling van de verschillende typen polyamiden, die in landen als de U.S.A., Duitsland, Zwitserland, Frankrijk en Nederland worden vervaardigd, terwijl tevens de fabricage van de nodige grondstoffen en van verschillende eindproducten wordt behandeld.

Het tweede deel behandelt o.m. eigenschappen van de polyamiden, benevens de hulpproducten en de verwerkingsmethodes. Dit deel is vooral van belang voor bedrijven, welke polyamiden gaan verwerken en/of die ze willen gaan toepassen.

Het laatste deel handelt over de verschillende methodes voor het verspinnen, benevens over de verdere verwerking en afwerking van vezels en weefsels.

Aan het slot van elke sectie is een opgave opgenomen van overwegend duitse octrooien, met korte vermelding van de inhoud. De auteurs vermelden verder dat de literatuur tot omstreeks 1950 is verwerkt.

De opmerking moet worden gemaakt, dat vele octrooien dateren van vóór en van tijdens de laatste oorlog; niet alle naoorlogse literatuur was nog voor hen beschikbaar.

Afgezien van deze beperking kan dit boek als een zeer belangrijke aanwinst worden beschouwd van hetgeen er op het gebied der polyamiden is verschenen.

Druk en uitvoering zijn goed verzorgd.

A. J. de Kok.

* * *

547.94 : 615.777/.779

Experientia, vol. 10, tasc. 3 d.d. 15-III-1954. Proefnummer. Editores: R. Matthey (Lausanne), A. von Muralt (Bern), L. Ruzicka (Zürich) en J. Weigle (Genève-Pasadena). Redactor: H. Mislin, Basel. Verlag Birkhäuser A.G. — Basel 10, Zwitserland. Het blad verschijnt de 15de van iedere maand. Abonnementsprijs 32.— Zw.frs., in het buitenland 38.— Zw.frs. per jaar. 21 × 30 cm.

De inhoud van deze, 72 pp. (pag. 81—152), tellende aflevering, is karakteristiek voor de wetenschappelijke standing van „Experientia“. Zij omvat nl. twee hoofd-artikelen, één van D. H. R. Barton, O. Jeger, V. Prelog en R. B. Woodward over „The Constitution of Cevine and some related Alkaloids“, (pag. 81—90) en één van P. Müller en M. Spindler over: „Die Chemie der Insektizide, ihre Entwicklung und ihr heutiger Stand.“ (pag. 91—132). Vooral het laatste artikel is ruim van opzet en behandelt zowel de insecticiden van plantaardige oorsprong als de synthetische (organisch chemische) insecticiden, wier toepassing en synthese na de tweede Wereldoorlog een enorme vlucht nam, en de acariciden.

Over de anorganisch chemische insecticiden wordt dus niet gesproken. Behalve tal van historische bijzonderheden worden o.a. de chemie en de werking (resp. het biochemische van de werking) van deze stoffen op in-

secten besproken. De toxiciteit, resp. de inwerking op warmbloedige dieren wordt slechts terloops behandeld.

Verder bevat deze aflevering de volgende korte mededelingen: S. A. Simpson, J. F. Tait, A. Wettstein, R. Neher, J. v. Euw, O. Schindler en T. Reichstein: Konstitution des Aldosterons, des neuen Mineralcorticoids (Elektrocortin).

E. Schlittler, H. Sauer en J. M. Müller: Reserpinin, ein neues Alkaloid aus *Rauwolfia serpentina* Benth.

J. Harley — Mason: Mechanism of Tryptophane Biogenesis and Decomposition.

O. Schnider, H. Frick u. A. H. Lutz: Synthese neuer Schlafmittel der Pyridin- und Piperidinreihe.

J. P. Cornaz u. H. Deuel: Selektive Ionenaustauscher für Fe^{3+} .

Ch. Oberling, W. Bernhard, Mme. A. Dontcheff et P. Vigier: Observation et étude quantitative de corpuscules d'aspect viral dans des cultures de Sarcome de Rous.

L. de Caro, G. Rindi a. E. Grana: Metabolic effects of Neopyrithiamine and the Aneurin Contents in the Tissues of the Rat.

W. Schuler, P. Desaulles u. R. Meier: Elektrocortin-Wirkung im Glykogenest.

E. Rothlin, M. Taeschler, H. Konzett u. A. Cerletti: Ueber einige pharmakologische Untersuchungen synthetischer Alkoxytropinderivate.

M. Zimmermann: Ueber die Sekretion saccharose spalender Transglukosidasen im pflanzlichen Nektar.

Verder bevat deze aflevering 4 boekbesprekingen, in de Rubriek „Informations“, etc. een overzichtsartikel van A. Studer over: Vorkommen und Bedeutung des körpereigenen Heparins, en mededelingen over komende congressen.

Bij het doorzien van dit proefexemplaar krijgt men weer de indruk, dat de „Experientia“ van de concurrerende tijdschriften van dit genre het best verzorgd is en de chemische lezer over de gehele linie het meeste biedt. De prijs is voor vele particulieren niet te hoog.

J. Ruttink.

* * *

545

Beginselen der Kwantitatieve Chemische Analyse door Dr. D. van Duyn, scheikundig ingenieur. Tweede druk. Uitgever Waltman, Delft, 1954, 187 blz., 83 fig., 16,5 × 24 cm, prijs geb. f 8,90.

Zoals de schrijver in zijn voorbericht zegt, krijgt de aanstaande chemicus, die de chemische analyse wil bestuderen, bij de bestaande leerboeken op dit gebied te maken met een groot aantal feiten en voorschriften, waardoor het overzicht verloren gaat. Het boek is bedoeld om als een geleidelijke overgang te dienen naar de meer gebruikelijke studieboeken over de kwantitatieve chemische analyse.

In een viertal hoofdstukken worden eerst besproken het gebruik van de balans, het wegen, het ijken van de gewichten en de waarnemingsfouten. In hoofdstuk V behandelt de schrijver de gang van zaken bij een gravimetrische analyse, waarbij tevens een duidelijke uiteenzetting wordt gegeven van de verschillende manipulaties. Over de ionentheorie en het begrip oplosbaarheidsproduct wordt in het geheel niet gesproken. Het boek is daarom als studieboek minder goed te gebruiken, wel als handleiding bij de chemische practica. Van een groot aantal metalen en zuurresten bespreekt de auteur de gebruikelijke gravimetrische analysemethoden, verder in hoofdstuk IX de gravimetrische scheidingen van een aantal stelsels, die twee metalen bevatten.

In een tweetal hoofdstukken worden de electrochemische analyses en de colorimetrische bepalingsmethoden behandeld.

Na een inleiding te hebben gegeven tot de volumetrische analyse, worden in een aantal hoofdstukken besproken: de acidimetrie en alkalimetrie, de oxydimetrie, de jodometrie en de argentometrie onder vermelding van een groot aantal toepassingen. In een aanhangsel geeft de schrijver nog een behandeling van enige fysische methodes. Het boek is voorzien van een duidelijke inhoud, een tabel voor atoomgewichten en een register.

Voor een ieder, die zijn eerste schreden doet op het gebied van de kwantitatieve chemische analyse is dit boek als handleiding in het laboratorium uitstekend te gebruiken. Het ware te wensen, dat dit boekwerk voor een volgende uitgave zou worden omgewerkt tot een goed studieboek.

H. H. Schreinemachers.

* * *

621.56/.59(021)

Handbuch der Kältetechnik, herausgegeben von R. Plank in zwölf Bänden. Erster Band: Entwicklung. Wirtschaftliche Bedeutung. Werkstoffe. Bearbeitet von J. S. Cammerer, M. Diem, O. Herrmann, F. Hickel, H. Jungbluth, S. Kiesskalt, R. Plank, W. Strigel en O. Wagner. Springer-Verlag, Berlin—Göttingen—Heidelberg, 1954, 17 × 25 cm, XVIII + 567 pp., 322 Abb., geb. intekenprijs DM 104.—, na versch. DM 83.20.

Van dit handboek, waarvan de banden IX en II reeds vroeger in dit weekblad werden besproken, is thans band I verschenen.

In het eerste deel (bl. 1—159) geeft Plank een zeer uitgebreid en grondig overzicht van de historische ontwikkeling van de koeltechniek, waarbij hij teruggaat tot in de elfde eeuw voor onze jaartelling. Hij beschrijft de allereerste toepassingen van de lage temperaturen, behandelt het vloeibaar maken van gassen, de hoofdwetten van de thermodynamica en geeft vervolgens een overzicht van de verschillende in de loop der tijden min of meer geslaagde pogingen om te komen tot bruikbare koelmachines en de daarbij behorende koelmedia, zoals aether, ammoniak, zwaveldioxyde en freon om tenslotte te belanden bij die koelaggregaten, welke thans in de moderne koeltechniek worden gebruikt.

Daarna worden de verschillende toepassingen van deze techniek op het terrein der voedselconservering (vlees, vis, eieren, zuivelproducten, fruit, groenten, vruchtensappen, bier), op dat van de chemische industrie (vloeibaar maken van gassen, scheiding van mengsels, terugwinnen van oplosmiddelen en van zouten uit moederlogen) en op het gebied van de luchtconditionering besproken.

Wagner belicht in het tweede deel de economische zijde van deze toepassingen, terwijl Strigel een en ander illustreert met statistische overzichten en Diem de klimatologische gegevens verschaft.

Een uitvoerige kritische verhandeling over de eigenschappen, welke te stellen zijn aan de in de koeltechnische installaties toe te passen bouw- en isolatiematerialen, alsmede een overzicht van de eigenschappen van de op electrotechnisch gebied nodige apparatuur vormen de inhoud van het derde deel van deze band.

Dit werk bevat een dergelijk groot aantal gegevens over een zeer omvangrijke stof, dat referent moet volstaan met het geven van bovenstaand summier overzicht van de inhoud zonder op detailkwesties te kunnen ingaan.

Men kan zich afvragen of de lezer een juiste mate van waardering kan opbrengen voor de moeite, die enige van de samenstellers zich hebben getroost om zoveel bladzijden te vullen met historische en statistische gegevens, waarvan de waarde ongetwijfeld zeer betrekkelijk is.

Het laatste gedeelte, waarin zeer vele voor de practijk belangrijke wenken te vinden zijn, mag als het best geslaagd worden beschouwd. Druk en uitvoering zijn zeer goed; de prijs is zeker aan de hoge kant.

W. J. Hoppenbrouwers.

Hans Hadert, Die Gelatine kapsel-Herstellung. Uitg. Hadert-Lexikon-Verlag, Berlin Grunewald, 1954, 45 blz., 6 figuren, 17 × 12 cm, prijs DM 4.50.

Het titelblad vermeldt dat dit wel zeer minuscule boekje Band I vormt van Hadert's Chemisch-Technische Taschenbücher, de auteur (tevens uitgever?) heeft dus blijkbaar verdere plannen. Hij is trouwens reeds langer bekend als schrijver van hoofdzakelijk literatuuroverzichten op verschillende gebieden van de chemische techniek. Het onderwerp van dit boekje is de schrijver vermoedelijk wel uit de praktijk bekend maar ook hier is veel op literatuurstudie gebaseerd, en de vele verwijzingen zullen degene die zich op dit gebied nader wil oriënteren zeker nuttig zijn. Volledigheid is blijkens de voorrede niet nagestreefd, in tegendeel het vormt slechts een voorloper op een latere, meer complete uitgave.

Op het titelblad staat met kleine letters onder de bovengenoemde titel „unter Berücksichtigung von Schrumpfkapseln und Folien aus Acetylcellulose, Celluloid, Viskose und Polyvinylalkohol sowie Kunstdärmen”.

Het boekje handelt in hoofdzaak over de gelatinecapsules in eivorm, die zeer veel gebruikt worden als verpakking voor kleine hoeveelheden (0.1—30 cm³) van niet waterige, medicinale e.a. vloeistoffen. Het geeft o.a. een uitvoerige beschrijving van de Amerikaanse Scherer machine, waarmee in verrassend snel tempo uit gesmolten gelatinemassa en vulvloeistof de capsules compleet gefabriceerd worden; afhankelijk van de grootte 10—30000 stuks/uur. Daarnaast bevat het veel receptuur voor de gelatinemassa ook voor niet volautomatisch bedrijf. Tegenwoordig ziet men ook vaak waterige vloeistoffen (shampoo bijv.) verpakt in een soort kussenvormige capsules, die blijkbaar uit watervaste folie gemaakt worden; deze worden in dit boekje niet genoemd.

De foliën en kunstdarmen worden in dit boekje zo kort behandeld, dat niemand het daarvoor consulteren zal. Daarentegen bevat het vrij veel gegevens over krimp-capsules, d.w.z. de bekende verzegelingskappen over gekurkte flessen. Volgens dit boekje berusten ze allen op verdamping van water, een groot bezwaar, want zodoende duurt het gewoonlijk 24 uur voor de fles verpakt kan worden. Hele velden van flessen met drogende krimp-capsules vormen dan ook een ernstige hindernis in menige fabriek. Of hier de bij verwarming krimpende polyvinylchloride nog eens verbetering zal brengen?

Het boekje ziet er weinig verzorgd uit en blijft naar de mening van recensent nog onder bescheiden verwachtingen voor bovengenoemde prijs.

H. C. A. Holleman.

* * *

664

Milton E. Parker, E. H. Harvey and E. S. Stateler, Elements of food engineering. In three volumes. Volume II, Unit operations I. Reinhold Publishing Corporation, New York 1954, 16 × 23½ cm, 347 + 14 blz., 156 ill., 20 graf. en tab., prijs geb. \$ 8.50.

In deel I worden de afzonderlijke voedingsmiddelen besproken, waarbij het ontstaan, de ontwikkeling, de eigenschappen en de verschillende bewerkingen, nodig om eetbare eindproducten te verkrijgen, behandeld worden (zie Chem. Weekblad 49, 949—950 (1953)). Tevens wordt een indeling gegeven van de verschillende „unit operations”, die bij de bewerking van de grondstoffen nodig kunnen zijn.

In deel II wordt nader op deze „unit operations” ingegaan. Behandeld worden:

1. het betrekken van de grondstoffen; oogst, transport, selectie;

2. het verwerken in het bedrijf; schoonmaken, scheiden en onderverdelen, fijnmaken gevolgd door selectie. Voor vloeibare producten is een apart hoofdstuk gewijd aan pompen;
3. het omzetten van grondstoffen; mengen, verhitten en bevriezen.

De volgorde van de behandeling der „unit operations” is logisch, hoewel hier en daar overlapping plaats vindt en enkele bewerkingen dubbel besproken worden. Dit is echter onvermijdelijk, daar een bepaalde „unit operation”, zoals bijvoorbeeld selectie, gedurende het hele proces in een bedrijf tot het laatste toe moet plaats vinden.

De schrijvers hebben zich veel moeite gegeven de laatste ontwikkelingen op het gebied van apparatuur en transportmiddelen in het bedrijf in hun betoog op te nemen en te verduidelijken door middel van talrijke foto's en tekeningen.

Evenals in het eerste deel is ook in deel II weinig literatuur vermeld. Een uitzondering hierop vormen de hoofdstukken „Mixing” en „Heat Exchange”.

In eerstgenoemd hoofdstuk worden de talrijke mogelijkheden betreffende de apparatuur in samenhang met de te verwerken producten behandeld, terwijl op de theorie van het mengen dieper wordt ingegaan.

Veel aandacht is ook besteed aan „Heat Exchange” (pg. 237—347). De theorie van de warmte-uitwisseling wordt aan de hand van talrijke formules en begrippen verduidelijkt. Vrij uitvoerig worden de sterilisatie en het inblikken besproken. Ook aan het bevriezen en de daarmee samenhangende problemen o.a. voor de ijsbereiding worden verschillende pagina's gewijd. In het bijzonder wordt de nadruk gelegd op de te kiezen apparatuur in verband met het te verwerken product.

Bij de in dit deel beschreven „unit operations” wordt steeds gewezen op de mogelijkheid van kwaliteitsvermindering, zoals verontreiniging met metalen, ontwikkeling van micro-organismen en veranderingen ten gevolge van chemische, fysische en enzymatische reacties. Richtlijnen worden gegeven om deze zoveel mogelijk te voorkomen.

De schrijvers zijn er in geslaagd de moeilijke materie van „unit operations” op een duidelijke wijze te behandelen.

Voor studenten en beginnende „food engineers” is ook dit deel een aanwinst voor het verkrijgen van een goed inzicht in de verschillende mogelijkheden op het gebied van de verwerkingsmethodes in de voedingsmiddelenbedrijven.

H. J. Vos.

621.56/59

Ir. W. L. Brocx, Koeltechniek. 6e druk N.V. Uitgevers Mij. AE. E. Kluwer, Deventer, 1954, 13 × 19 cm, 74 pp., 52 fig., f 2.95.

In 7 jaren tijd is een 6e druk van het boekje verschenen, hetgeen voor de inhoud pleit. De schrijver zet in een helder en beknopt betoog de koelinstallaties, die in de huis-houding en levensmiddelenindustrie worden toegepast, uiteen. Na een op eenvoudig peil gehouden inleiding van 21 pp. over het doel van koelinstallaties, het ontstaan van koude en verschillende koelmiddelen, worden in de daarop volgende hoofdstukken de principiële onderdelen van compressie- en absorptiekoelinstallaties besproken. De bespreking van de „Glacia”-Freonrotor, welke in de laatste tijd veelvuldig wordt toegepast, is te beknopt om duidelijk te zijn. In de laatste vier hoofdstukken (20 pp.) worden behandeld de bouw van koelkasten, enkele toepassingen van de koeltechniek in de banketbakkerij, de gaskoelkast en het koelen van bedrijfsruimten.

De belangstellende leek zomede de leerling van een nijverheidsschool moge dit boekje warm worden aanbevolen. Druk en opmaak van het boekje zijn uitstekend, de prijs is niet hoog.

F. J. H. Davis.

Glenn A. Greathouse and Carl J. Wessel, Director and Associated Director, respectively Prevention of Deterioration Center, National Academy of Sciences — National Research Council, Washington, D.C. *Deterioration of materials, causes and preventive techniques*. A collaboration under the joint auspices of the Services Technical Committee of the Department of Defense (Contract no. N7onr-29127) and the Prevention of Deterioration Center, Division of Chemistry and Chemical Technology, National Academy of Sciences — National Research Council. Edited by Reinhold Publishing Corporation, 430 Park Ave, New York, U.S.A., 1954, XVII + 835, 525 fig., 54 tabellen, $23\frac{1}{2} \times 15\frac{1}{2}$ cm, prijs \$ 12.—.

Dit werk, dat eigenlijk niet uit één, maar uit vijftien boeken bestaat, welke als evenzovele hoofdstukken zijn genummerd en welke elk hun eigen schrijvers hebben, is wel een der meest interessante compilatiewerken, welke recensent ooit onder de ogen heeft gehad.

De papieren omslag vermeldt, dat dit het eerste, ooit uitgegeven boekwerk is, dat alle kanten van het voorkomen van achteruitgang belicht. Verder staat op deze omslag te lezen, dat men daarachter zal aantreffen de klimatologische, chemische, fysische en biologische oorzaken van achteruitgang, met het voorkomen hiervan bij metalen, hout, papier, textielstoffen, leer, kunststoffen, rubber, verf en vele andere materialen. Hiermede is reeds een, zij het wat oppervlakkige, goede opgave gegeven van de inhoud van dit boekwerk.

Naast de titelpagina treft men een klimatologische wereldkaart aan, welke overzichtelijk de verschillende soorten van klimaten aangeeft. Zowel in het voorwoord van Dr. V. Bush, als in dat van de beide samenstellers wordt erop gewezen, dat de grote stoot tot het ontstaan van de corrosieve wetenschappen (hier wordt het woord „corrosief” in de meest uitgebreide zin bedoeld) voor een groot deel aan de laatste wereldoorlog is te danken en dat men hiermede na de oorlog, zoals vanzelf spreekt, is doorgegaan, waarbij de namen van de betrokken instituten voor ons een waarborg vormen, dat hier geen half werk is verricht.

Hierna komen drie bladzijden met dankbetuigingen aan hen, die achter de schermen aan het tot stand komen van dit werk hebben medegewerkt met hierna 24 met name genoemde medewerkers, waardoor ook zij, die tot nu toe nog niet overtuigd zijn van de uitgebreidheid van de staf van medewerkers, wel tot andere gedachten zullen komen.

Zoals reeds bij de aanhef van deze recentie is medegedeeld, bestaat dit werk eigenlijk uit vijftien aparte boeken, welke niet alleen elk hun eigen schrijver(s), maar ook hun eigen nummering der figuren en der tabellen hebben, waaruit de volgrekking voor de hand ligt, dat deze beschouwing, als zou het werk uit een aantal boeken bestaan, ook kennelijk in de bedoeling der samenstellers heeft gelegen.

De hoofdstukken beginnen alle met theoretische grondslagen, bij enkele materiaalsoorten wordt ook de bereiding kort gememoreerd. Daarna krijgt men de aantastingverschijnselen, onderverdeeld in klimatologische, chemische en biologische, voor zover bij het onderhavige geval passende, waarna de bescherming wordt genoemd, eerst theoretisch, daarna, hierop aansluitend, de praktische uitvoering. Hierna komt een zeer korte samenvatting van het gehele hoofdstuk, dan weer enige dankbetuigingen en tot slot een bibliographie, welke laatste kan variëren van 47 verwijzingen bij hoofdstuk 5 tot 255 bij hoofdstuk 7 met een totaal over alle 15 hoofdstukken van 1445 literatuurverwijzingen.

Voor een gedetailleerde bespreking van elk hoofdstuk zou de ruimte, welke voor deze gehele boekbespreking nodig is, vrijwel voor elk hoofdstuk moeten worden vrij gegeven. Hoewel de inhoud dat wel geheel waard is moet

worden volstaan met een summier overzicht.

Het werk is verdeeld in vier delen, het eerste deel, dat uit de eerste drie hoofdstukken bestaat, behandelt de factoren van achteruitgang en bederf en wel respectievelijk: het klimaat, fysische en chemische factoren en biologische aantastingen. De invloed van de zonne-energie, atmosferische en vochtaantastingen op, en verschillende biologische vijanden van verschillende materialen, zoals metalen, leder, kunststoffen, brandstoffen en smeermiddelen, beton en hout, welke slechts een kleine bloemlezing hieruit vormen.

Het tweede deel bestaat uit zeven hoofdstukken; hierin worden de materialen met hun beschermingsmiddelen apart besproken. Deze hoofdstukken omvatten respectievelijk de metalen, hout, papier, textiel, leder, kunststoffen en rubber, en ten slotte de verven met vernissen en lakken. In het hoofdstuk over metalen spant het aantal suggestieve foto's de kroon boven die van de andere hoofdstukken, welke in dit opzicht ook behoorlijk zijn gedocumenteerd. Het textielhoofdstuk bevat het grootste aantal literatuuraanhalingen, namelijk 255. Bij het hoofdstuk over de plastics en de rubbers wordt veel aandacht gewijd aan de polymerisatie- en de condensatiereacties, benevens het componderen van deze soort van stoffen. De microbiologische aantastingen der rubbers worden, met referenties, tabellarisch opgegeven.

In het derde deel komen samengestelde materialen aan de beurt om te worden besproken; dit deel bestaat uit twee hoofdstukken en wel de elektrische en elektronische apparatuur en optische en fotografische instrumenten. In het eerste dezer twee hoofdstukken bevindt zich een duidelijk overzicht van de isolerende materialen met hun bescherming, naast de bescherming van de metalen delen.

Het vierde en laatste deel is gewijd aan enige bijzondere gezichtspunten van de bescherming. Hierin vindt men drie hoofdstukken, handelende over vochtvrij maken en houden van bouwwerken, schepen en opslagruimten, daarna verpakking, een werkelijk interessant hoofdstuk en als laatste een medisch hoofdstuk, dat handelt over de toxicologische beoordeling van de beschermende middelen.

Als appendix op het geheel wordt een beschouwing gegeven van de Government Specifications, met een uitleg van de afkortings- en codeletters van deze specificaties, welke meestal voor ons, niet-Amerikanen, een voortdurend probleem vormen. Dan volgt een opgave van specificaties van leger, vloot en luchtmacht en verschillende civiele departementen. Het boek wordt besloten met een alfabetische index, welke 40 bladzijden beslaat.

Recensent heeft een diepe bewondering voor dit veel omvattende standaardwerk, met zijn vele literatuurverwijzingen, welke in hoofdzaak dateren tussen 1944 en 1952 met een minderheid van vóór de laatste oorlog en welke voornamelijk Amerikaans zijn georiënteerd, het grote aantal medewerkers, de gedegen en heldere inhoud, de fraaie illustraties, de vele duidelijke tabellen en niet te vergeten, de belangrijke wegwijs in het doolhof der Amerikaanse specificaties. Dit boekwerk is niet alleen zelf een studieobject, waarmede men vele maanden kan doorbrengen, het nodigt bovendien uit tot verdere studie.

De druk is duidelijk, het papier dik en glanzend, de figuren zijn voor het merendeel afdrucken van impressieve foto's, de prijs is voor hetgeen men hierin heeft bijeengebracht, zeker zeer laag te noemen.

H. A. W. Scheuer.

* * *

576.8.095.337/.338

Sporenelementen en andere biochemische onderwerpen bij planten en dieren. Rapport Studiegroep Landbouw. With a summary in english. Contactgroep Opvoering Productiviteit, 's-Gravenhage, 1954, 128 pp., 24 afb., $16\frac{1}{2} \times 24$ cm, gebroch. f 3,85.

Op uitnodiging van de Mutual Security Agency en in het kader van de Technical Assistance maakte een studie-

groep van 14 Januari tot 18 April 1952 een rondreis door de Verenigde Staten van Amerika, waarbij verschillende Universiteiten en State Colleges werden bezocht en contact werd verkregen met vooraanstaande, in het rapport met name genoemde, personen van de desbetreffende proefstations.

In zeven hoofdstukken behandelt dit rapport onderwerpen en problemen, die betrekking hebben op de betekenis van sporenelementen voor planten en dieren, de minerale samenstelling van voedergewassen, verschillende dierziekten, enz.

Het is nog niet zo erg lang geleden, dat naast P, N, K als voedingselementen („major” elements) ook de betekenis van Ca erkend werd. Mg, B, Mn, Fe, Cu, Zn, Mo, Co, As, Li, F, Pb, Se, J, enz. voegden zich hieraan in de loop der laatste jaren, als essentieel voor de plantengroei toe. Hoe meer sporenelementen vastgesteld werden des te gecompliceerder en vaak raadselachtiger werden de verkregen resultaten. Het bleek langzamerhand, dat het niet voldoende was één of ander sporenelement aan de bodem toe te voegen, er moet ook rekening worden gehouden met het al dan niet aanwezig zijn van catalytisch positief of negatief werkende andere (vaak ook sporen-) elementen (Mo met Cu, K versus Mg, N versus Cu). Vooral bleek de pH van de bodem van het grootste belang te zijn, enerzijds om het sporenelement voor de plant toegankelijk te maken, anderzijds echter ook doordat er te veel van vrij gemaakt kan worden. Maar ook kan verandering van de pH een element aan de plant onttrekken door het onoplosbaar te maken. Reacties en symptomen der verschillende planten variëren. Tenslotte bestaan er sporenelementen, die ook in overmaat niet schadelijk zijn voor bepaalde planten, wel echter voor het rundvee, dat daarmee wordt gevoed (Mo).

Enkele onderzoekers in de USA staan reeds op het standpunt, dat de samenstelling van de bodem direct aansprakelijk gesteld moet worden voor ziekteverschijnselen bij dier en mens.

De bepaling van de sporenelementen in grond en plantaardig of dierlijk materiaal moet uiteraard zeer nauwkeurig geschieden en de resultaten dienen onderling vergelijkbaar te zijn. Daarom zal Wageningen in de toekomst de in Amerika verkregen resultaten controleren. Ook aan de voorbereiding van de monsters moet de groot-

ste aandacht besteed worden, daar bijv. de fijne aarde aan de wortels van een monster gras meer Co bevat dan de planten zelf. Zeer grote nauwkeurigheid is noodzakelijk daar bijv. 1 deel Zn op 20 000 000 delen voedingsoplossing Zn-deficiëntie bij tomaten voorkomt (dat is 0.001 mg Zn per plant!), Mo-deficiëntie wordt opgeheven met 1 deel Mo per 100 000 000 delen oplossing. De onvermijdelijke verontreinigingen (bijv. 0.0001 mg Cd per plant) in het voedingsmedium begrenzen de mogelijkheden om uit te maken, of een element al dan niet essentieel is. In zulke gevallen kan de biochemie te hulp komen, daar enzymwerking vaak onafscheidelijk is gebonden aan de aanwezigheid van bepaalde sporenelementen, zij het in de prosthatische groep dan wel aan eiwit gebonden.

Bij de bespreking van verschillende dierziekten (grastetanie, acetonaemie, melkziekte, spierdegeneratie, enz.) wordt nagegaan in hoeverre deze ook in Nederland voorkomen en hoe oorzaken en gevolgen in beide landen worden bestreden. Zo worden sindsdien in Nederland proeven genomen met zogenaamde „Mineral boxes”, waar runderen het hun passende mengsel van minerale zouten kunnen kiezen.

Toepassing van de Amerikaanse inspiraties ter verbetering of volmaking van de in Nederland reeds toegepaste methodes van onderzoek of therapie zal van groot nut zijn voor de nationale economie en welvaart. De literatuurverwijzingen aan het einde van de verschillende hoofdstukken omvatten tezamen 250 nummers. In de tekst wordt nog gewezen op het vrijwel complete literatuuroverzicht (10 000 publicaties) in de „Bibliography of the Literature on Minor Elements and their Relation to Plant and Animal Nutrition, 4th Edition”, uitgegeven door het Chilian Nitrate Educational Bureau in 1948, en in de bijbehorende 2 supplementen van 1951 en 1953, bevattende 1200 en 1000 referaten, gaande tot December 1952.

De afbeeldingen hadden gevoeglijk voor het grootste deel kunnen weggelaten worden. Behalve de situatiekaarten van de USA zijn ze onduidelijk en hebben groten-deels geen directe samenhang met de problemen (onduidelijke landschappen en groeifoto's!).

Referent kan dit kleine boekje ten eerste aanraden voor intensieve studie door allen, die met landbouw en veeteelt in Nederland ook maar iets te maken hebben.

C. Landweer.

Allerlei nieuws

op chemisch en aanverwant gebied

Vlamovenstraatklinker „Arnhem” N.V.

Het kantoor van bovengenoemde N.V., dat sedert de oprichting in 1937 gevestigd was aan de Cronjéstraat no. 8, is met ingang van 1 Juli verplaatst naar Amsterdamseweg no. 100, Arnhem.

Nieuwe petrochemische fabriek in België.

Nabij Antwerpen wordt door de Scientific Design Co., Inc. voor de Société Chimique des Dérivés du Pétrole een grote petrochemische fabriek gebouwd, die in 1956 in bedrijf zal worden gesteld en die voornamelijk aethyleenoxide en aethyleenglycol zal maken. Als grondstof voor de fabricage van aethyleenoxide dienen de gassen afkomstig van de bij Antwerpen gelegen raffinaderijen. Het aethyleenoxide zelf wordt gebruikt bij de bereiding van „antivries”, verschillende wasmiddelen en voor de bereiding van acrylonitril, dat weer de basis is voor talrijke synthetische vezels als Orlon, Acrilan en Dynel.

Het gehele project wordt gefinancierd door elf Belgische maatschappijen waaronder de Société Belge d'Azote, Carbochimique, Petrofina en Sofina, die inclusief een lening van 2 miljoen dollar van de Belgische Staat, er ca. 8 miljoen dollar aan ten koste leggen. Een nieuw door de Scientific Design Co. ontwikkeld procédé voor de fabricatie van aethyleenoxide, waarbij geen chloor wordt gebruikt, zal worden toegepast.

Personalia

Op 28 Juni 1955 is te Bilthoven overleden in de ouderdom van 63 jaar, Ir. A. Bloembergen, oud-directeur van de Albatros Superfosfaatfabrieken N.V.

* * *

Aan de Universiteit te Leiden zijn geslaagd voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak scheikunde, de heren F. L. J. Dolle, C. Mulder en M. F. Schenk; idem, is geslaagd voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde, letter e, de heer G. Horsman.

* * *

Aan de Universiteit van Amsterdam zijn geslaagd voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak scheikunde de heren W. J. van Dijk en G. J. Henning (cum laude).

* * *

Aan de Technische Hogeschool te Delft zijn geslaagd voor het ingenieursexamen voor scheikundig ingenieur, de heren, J. L. Abels, B. Wie Phiauw, A. A. van den Berg (met lof), K. W. Breukink, D. de Bruyn, J. Burgers, B. C. Goverde (met lof), H. Habig, J. Koning, M. Kunze, H. H. Lewy, R. A. Loth, B. J. Mol, R. H. W. Sieh, R. van Staa, H. Visser, S. A. Visser, F. Watimena (met lof) en H. W. de Wolf; idem, zijn geslaagd voor het candidaatsexamen voor scheikundig ingenieur, mejuffrouw F. C. Beernink en de heren J. A. W. Aarts, C. Been, W. A. Beverloo, J. F. Bleichrodt, A. A. M. Boeren, F. Breimer, P. F.

Crince le Roy, P. D. Davidse, G. H. van Dorth, J. J. F. Draaisma, N. Duivens, J. Eenshuistra, P. E. G. M. Evers, T. J. B. Evers, E. K. G. Faber, J. W. Gielkens, J. N. L. Gragtman, B. J. Grootenhuis, H. H. van der Hort, T. Huizinga, C. Huijgen, F. H. Huijten, T. A. C. Jacobs, W. J. Koistee, C. Kooij (met lof), J. van der Kooy, J. A. C. Kroesen, A. J. Kruidenier, A. Krijgsman, J. D. Logemann, H. D. Mak, M. H. van Mens, G. C. ter Morshuizen, S. Mostert, K. Murenbeeld, K. A. Nater, F. J. M. Nieuwenhuis, J. H. A. J. Nunnink, F. T. J. Oeverhaus, J. van Oldenborgh, L. E. H. M. Oomes, P. T. van Raaij, M. J. Rovers, H. de Ruiter, W. A. Scheffers, E. Snoeck, Raden Mas Soemantri, P. Staartjes, E. van der Stijl, P. C. Tanis, W. F. van der Waard en P. M. J. Wolfs (met lof).

Dr. P. H. Brans is benoemd tot erelid van de Asociação Venezolana de la Historia de la Farmacia en werd gekozen tot lid van het Provinciaal Utrechts Genootschap van Kunsten en Wetenschappen.

Verenigingsnieuws

Mededelingen van het Secretariaat

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

In verband met de Algemene Vergadering te Rotterdam zijn de Bureaux der Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging Woensdag 13 Juli na 12 h gesloten.

Nieuwe leden.

De in het Chemisch Weekblad van 7 Mei 1955 onder 217 t/m 219 genoemde kandidaat-leden zijn thans aangenomen als gewoon, resp. buitengewone leden van de Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging.

Candidaat-lid.

248. Vliegthart (J. F. G.), chem. stud., Utrecht, F. de Lessepsstraat 4; voorgesteld door Dr. C. A. Salemink te Amersfoort en Drs. H. Schouten te Utrecht.

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

- Blz. 41: Brouwer (Drs. D. M.), Leiden, Boerhaavelaan 24.
 „ 49: Dickhout (C. H.), chem. cand., Amsterdam-Z., Maasstraat 49 I.
 „ 50: Dooren (Ir. J.), Deventer, van Lithstraat 25.
 „ 52: Driel (Drs. W. van), Amsterdam-W 2, Böhlerpad 3.
 „ 61: Goede (H. B. de), chem. cand., 's-Gravenhage, Veenestraat 11—13.
 „ „: Goudriaan (Dr. Ir. F.), Dordrecht, Toulonselaan 10.
 „ 65: Haring (Dr. H. G.), Delft, Maria Duystlaan 24.
 „ 71: Hoek (Drs. Th. C. op de), 's-Gravenhage, Mauvestraat 19.
 „ 90: Lardelli-Roodzant (Mevrouw Ir. A. M.), Vlaardingen, van Heutszpark 38.
 „ 93: Loeven (Dr. W. A.), Leiden, Burggravenlaan 133.
 „ 94: Louw (Dr. D. F.), Sunnyside, Pretoria, S.Afr., Michaelandré-huis 205.
 „ 95: Mackor (Dr. Ir. E. L.), Amsterdam, Admiralengracht 319 huis.
 „ 100: Morel (Dr. Ir. Th.), Basking Ridge, N.J., U.S.A., 25 Finley Avenue.
 „ 101: Mulder (Drs. I.), Utrecht, Rondweg 8.
 „ 103: Nieuwenhuizen (Dr. F. J.), Dordrecht, Dubbeldamseweg 282.
 „ 115: Roon (Ir. J. H. van), Voorburg (Z.H.), Schellinglaan 31.
 „ 127: Steveninck (Drs. A. W. de Ruyter van), Amsterdam-Z., Wouwermanstraat 7.
 „ 133: Ulmann (R. M.), chem. cand., Leiden, Nieuwe Rijn 25.
 „ „: Vals (Drs. G. H. van), Baarn, Joh. Vermeerlaan 6.
 „ 136: Verschoor (G. C.), chem. cand., Haren (Gr.), Jagerskamp 8a.
 „ 138: Vliet (Ir. W. F. van), 's-Gravenhage, Ootmarsumstraat 76.
 „ 140: Vries (Ir. K. S. de), Boekelo, Weeleweg 51.
 „ 144: Welbergen (Drs. V. O.), Arnhem, W. van Kleeflaan 7 IV.
 „ „: Wennubst (Ir. B. P. M.), Bedaño, Ti., Zwitserland.

Wie kent het adres van:

Dr. J. G. Tönis, vroeger Rotterdam, Westzeedijk 120;
 Dr. J. N. Walop, vroeger Amsterdam-Z 2, Achillesstraat 102 II en Dr. Ing. B. G. Simek, vroeger Usti n.L., Czechoslovakia, Revoluci tr. post schr. 23 a?

Met mededeling zal men het Secretariaat zeer verplichten.

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. Het programma van de Huishoudelijke vergadering is afgedrukt op blz. 478 en dat der Sectievergaderingen op pg. 500.

Sectie voor Analytische en Microchemie.

Zomervergadering

op 14 Juli 1955 in het Groothandelsgebouw te Rotterdam, vergaderzaal 6 en 7.

Wijziging agenda.

Daar Drs. H. B. van der Heijde op 14 Juli a.s. verhinderd is, heeft het bestuur Dr. Ir. E. A. M. F. Dahmen bereid gevonden om over het reeds aangekondigde onderwerp een voordracht te houden.

9.30—10.10 uur: Dr. Ir. E. A. M. F. Dahmen (Amsterdam): De directe potentiometrische titratie van vrij SO_3 in oleum met water als titratievloeistof.

10.10—10.50 uur: Dr. A. P. van der Vet (Vlaardingen): De analyse van tripolyphosfaat.

10.50—11.00 uur: Pauze (gelegenheid tot het bestellen van consumpties).

11.00—12.00 uur: Dr. A. P. de Jonge (Vlaardingen): Chromatografie van vetzuuraniliden en de daarmee samenhangende problemen.

F. Hoeke, Secretaris.

Sectie voor Fysische Chemie en Kolloïdchemie.

De vergadering op 14 Juli, te 9.30 uur in het Groothandelsgebouw te Rotterdam (programma zie blz. 465 en 600) zal met een zeer kort huishoudelijk gedeelte beginnen.

Examens voor Analyst

Examen voor Materiaalanalyst, diploma D.

Examen voor Botanisch Analyst, diploma F.

De oproep voor bovengenoemde examens is opgenomen in het Chemisch Weekblad van 4 Juni 1955, blz. 447.

Secties

Nederlandse Keramische Vereniging

Sectie van de Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging.

Sectie van de Nederlandse Natuurkundige Vereniging.

Vergadering

op Vrijdag 9 September 1955

in de nieuwe collegezaal van het Natuurkundig Laboratorium der N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Kastanjelaan, Eindhoven.

Programma.

10.00—11.00 h: Ir. A. L. Stuyts (Natuurkundig Laboratorium der N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken), „Oxydmagneten met gerichte kristallieten”.

11.00—12.00 h: Mevrouw Ir. H. J. van Dorsser-Goudsmit, „De weerstand van glas tegen plotselinge temperatuurwisselingen”.

12.30—13.30 h: Gelegenheid tot het gebruiken van een gemeenschappelijke koffiemaaltijd in het Ontspanningsgebouw, Mathildelaan. Kosten f 3.50.

14.00—15.00 h: Ir. J. Voskuil (Ver. van Steenfabr. aan Beneden Waal, Maas en Linge), „Modelproeven in de baksteenindustrie”.

15.00—16.00 h: W. Weener (N.V. Dakpannenfabrieken W. Weener en Zn., Utrecht), „Het blauwsmoren van dakpannen”.

De volgende vergadering zal op Vrijdag 16 December a.s. worden gehouden; nadere mededelingen worden nog bekend gemaakt.

Ir. G. van Gijn, Secretaris.

Commissies

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

Tentamens in Uitgebreidere Theoretische Kennis in 1955.

De aanmelding voor bovengenoemde tentamens sluit heden.

Mededelingen van verwante verenigingen

Gesellschaft Deutscher Chemiker.

Hauptversammlung 11—16 September 1955, München.

De Gesellschaft Deutscher Chemiker nodigt belangstellenden uit tot deelneming aan bovengenoemde bijeenkomst. Het adres voor aanmelding en informaties is: Prof. Dr. G. M. Schwab, Director des Physikalisch-Chemischen Institutes der Universität München, München 2, Sophienstrasse 11.

De kosten voor deelneming bedragen ca. 30.— D.M. en voor dames der deelnemers 5.— D.M.

Het voorlopige programma voor deze bijeenkomst vermeldt o.a. de volgende voordrachten:

Maandag 12 September.

Festvortrag Prof. Dr. Alexander Rüstow, Heidelberg: „Forschung und Freiheit“.

Dinsdag 13 September.

Prof. Dr. Dr. h.c. W. Klemm, München (Westf.): „Die Entwicklung der anorganischen Chemie seit Kriegsende“.

Prof. Dr. R. B. Woodward, Cambridge (USA): „Some Recent advances in the Chemistry of Natural Products“.

Woensdag 14 September.

Prof. Dr. H. O. L. Fischer, Berkeley (USA): „Chemische Synthesen von Zwischenprodukten des Zuckerstoffwechsels“.

Prof. Dr. Dr. E. h. K. Freudenberg, Heidelberg: „Lignin im Rahmen der polymeren Naturstoffe“.

Prof. Dr. Dr. h.c. Ziegler, Mülheim-Ruhr: „Das Mülheimer Normaldruck-Polyäthylen-Verfahren“.

Vrijdag 16 September.

Gedenkfeier für Richard Willstätter und Hans Fischer im Kongressaal des Deutschen Museums.

Einleitung Prof. Dr. R. Kuhn, Heidelberg.

Prof. Dr. A. Stoll, Basel: „Untersuchungen in der Tropan-Reihe“.

Prof. Dr. K. Zeile, Ingelheim (Rhein): „Neuere Entwicklungen in der Chemie der Porphinfarbstoffe“.

Wij ontvingen:

(91) Van Pieterman N.V. een beschrijving van het „Ika“ electrolyse-apparaat voor het snel analyseren van metalen en een pamflet over de Universeel colorimeter van Dr. B. Lange.

(92) Van I. R. Maxwell & Co., Ltd.: Pergamon Press Books 1955. Chemistry and Chemical Engineering.

(93) Van Ir. R. Maxwell & Co., Ltd.: A complete list of Butterworths Scientific Publications 1955.

(94) Bericht No. 250 van de Afdeling Tropische Producten van het Koninklijk Instituut voor de Tropen, Cashew-noten door Ir. W. Spoon.

(95) „Naarden Nieuws“ van Juni 1955. Uitgave van de N.V. Chemische Fabriek „Naarden“. Dit orgaan is op aanvraag gratis verkrijgbaar.

(96) Van de N.V. Chemische Fabriek „Naarden“ het verslag over 1954.

Vraag en Aanbod

Plaatsing geschiedt alleen voor leden der Kon. Ned. Chem. Vereniging.

Correspondentie wordt over deze rubriek niet gevoerd: de Redactie, Lange Voorhout 5, 's-Gravenhage, zendt alleen brieven door, waarvoor men porto insluite.

Ter overneming gevraagd:

1e plaatsing.

* N. Schoorl, Deel I, II en III. Qual. org. anal.

* G. Friedel, Leçons de Cristallographie, 1926.

2e plaatsing.

* Een refractometer vlgs Abbe, ev. met thermostaatbad.

* H. Schönfeld, Neuere Verfahren zum Raffination von Ölen u. Fetten.

K. Snodgrass, Copra u. coconutoil.

G. Hefter u. H. Schönfeld, Technol. d. Fette u. Öle.

Dutz u. J. Kellner, Das Glycerin.

Ter overneming aangeboden:

1e plaatsing.

* H. Fincke, Die Kakaobutter u.i. Verfälschungen 1929.

R. Pohl, Die elektr. Fernübertragung v. Bildern, 1910.

B. Donath, Die Grundl. d. Farbenphotographie 1906.

J. J. Thomson (Lord Kelvin), Korpuskulartheorie d. Materie 1908.

Rutherford, Radioaktive Umwandlungen 1907.

De Haas-Lorentz, Die Brownsche Bewegung 1913.

Wo. Ostwald, Die Welt d. Vernachlässigten Dimensionen 1919.

O. Lehmann, Die neue Welt d. flüss. Kristalle 1911.

2e plaatsing.

* Archief voor de Javasuikeerindustrie. Jaargangen 1918 t/m 1934, incl. Verslagen en index, geb.

* Chem. Abstr. 1950, 1951 (geb.) en 1953 (los).

* Houben-Weyl, Meth. d. org. Chemie I t/m IV 2e druk 1921—24.

R. Adams, c.s., Org. Reactions I t/m VII, 1942 t/m 1953 (alleen tezamen).

Chem. Eng. Unit Processes Annual Review I t/m IV 1948 t/m 1951.

tegen verzendkosten:

Diss. v. Vloten, Krukziener, de Heus.

Het Hormoon 1953-heden.

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. 27.

Bij het Laboratorium voor propaedeutische en technische Chemie (Organische richting) wordt een hoofdassistent gevraagd (Drs. of Ir.).

Verffabriek zoekt een scheikundige (Dr., Drs. of Ir.) als leider van research en ontwikkeling.

Op het Technologisch Laboratorium der Rijksverdedigingsorganisatie T.N.O. kunnen een scheikundige (Diploma Delft of Universiteit) en een physicus (Natuurk. Ir. of Univ. opleiding) worden geplaatst.

Lips N.V. te Drunen vraagt een research-medewerker (Chem. Ir. of Drs. chemie).

Chemische Fabriek in het Noorden van het land vraagt voor spoedige indiensttreding een organisch chemicus (acad. opleiding).

Vacatures V.H.M.O.

(zie ook het blad van 2 Juli j.l.).

R.K.M.M.S. Bostel. Vacature Schei- en natuurkunde (6 uur). Sollicitaties aan het adres: Baroniestraat 22, Bostel.

H. Adelbert College, Wassenaar. Vacature Natuur- en wis-kunde (volledige betrekking). Huis met tuin beschikbaar. Sollicitaties aan het adres: Pr. Marielaan 17a, Wassenaar.

Agenda van vergaderingen

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

12, 13 en 14 Juli: 114e Algemene Vergadering der K.N.C.V. (Rotterdam). Zie Chem. Weekblad pg. 443—446, 478, 500 en 533.

21—27 Juli: XIVe Congrès International de Chimie Pure et appliquée. XVIIe Conférence de l'Union Internationale de Chimie pure et appliquée (Zürich). Zie Chem. Weekblad pg. 364.

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.