

CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE KONINKLIJKE NEDERLANDSE CHEMISCHE VERENIGING

INHOUD

	Bladz.		Bladz.
Verhandelingen, Overzichten, Verslagen.	819	Boekbesprekingen.	829
Dra. A. Nieuwenhuis, Over de chromatografie van grote moleculen.		Personalia.	832
Dr. H. B. van der Heijde, De directe potentiometrische titratie van vrij zwaveltrioxyde in oleum met water als titrant.		Verenigingsnieuws.	832
Drs. B. Labruyère, Bepaling van het watergehalte van zwavelzuur dat enkele procenten organische stof bevat.		Mededelingen van het Secretariaat. — Recueil-abonnement 1956. — Voorziening in vacatures. — Examens voor Analyst. — Secties. — Chemische Kringen. — Commissies.	
Prof. Dr. Ir. A. E. Korvezee, De berekening van moleculgewicht uit gemeten vriespuntsdalingen.		Mededelingen van verwante verenigingen.	833
Ir. J. Hannewijk, Naschrift.		Mededelingen van verschillende aard.	833
Uit Wetenschap en Techniek.	829	Wij ontvingen.	834
Jaarbeurzen: F. Willeboordse, 10de Internationale Jaarbeurs der Vlaanderen.		Vraag en Aanbod.	834
		Aangeboden betrekkingen.	834
		Gevraagde betrekkingen.	834
		Agenda van vergaderingen.	834

Verhandelingen, Overzichten, Verslagen

Over de chromatografie van grote moleculen

door A. Nieuwenhuis

545.844 : 541.64 : 547.96

De vaak tijdrovende klassieke methodes ter zuivering van macromoleculen beginnen de laatste jaren, vooral bij de proteïnen, plaats te maken voor meer moderne werkwijzen, o.a. de chromatografie. Moeilijkheden en resultaten op dit gebied worden kort besproken in dit artikel.

Ongeveer 25 jaar geleden werd al wel, ter zuivering en isolatie van macromoleculen (waarmee we moleculen bedoelen met een molecuulgewicht van ongeveer 10000 of meer) een methode toegepast, die we als een voorloper van de chromatografie kunnen beschouwen, de selectieve adsorptie nl. De werkwijze hierbij is deze, dat de oplossing geschud wordt met een bepaalde hoeveelheid fijn verdeeld adsorbens, dat daarna door filtratie of sedimentatie van de oplossing gescheiden wordt. De stof waar het om gaat bevindt zich dan in de oplossing en de verontreinigingen zijn geadsorbeerd, of omgekeerd. Het eerste is meestal voordeliger, omdat in het tweede geval de elutie moeilijkheden kan opleveren.

Maar pas de laatste jaren zijn grote vorderingen gemaakt met de eigenlijke chromatografie van deze moleculen. Dat is ook niet zo verwonderlijk als we bedenken, dat de chromatografie zelf nog maar een zeer jonge tak van de chemische wetenschap is; de ontwikkeling hiervan dateert immers pas van 1931, met de onderzoekingen van Kuhn en Lederer¹⁾ over carotinoïden.

Bovendien wordt de toepassing van een bepaalde analysemethode op gecompliceerde verbindingen

meestal voorafgegaan door onderzoek van de bouwstenen ervan. Zo is het chromatografisch onderzoek van de proteïnen te beschouwen als een verlengstuk van dat der aminozuren.

De chromatografie wordt bij de macromoleculen op twee manieren toegepast en wel:

I) Als een trap in het zuiveringsproces van de ruwe oplossing van een verbinding; meestal selectieve irreversibele adsorptie.

II) Ter partiële of (in het ideale geval) volledige scheiding van verschillende verbindingen (die dan onderling vaak sterke overeenkomst vertonen, proteïnen bijv.) uit een extract.

De tot deze groep behorende experimenten zijn het belangrijkste en hier zal dan ook de meeste aandacht aan besteed worden in dit overzicht. Ze zijn systematischer opgezet dan die van groep I. Er zijn overigens natuurlijk veel overganggevallen.

Omstreeks 1940 waren eigenlijk alleen nog maar enkele onderzoekingen van groep I bekend. Voorbeelden:

Experimenten van Zechmeister en Tóth c.s.²⁾: Emulsine, opgelost in een acetaatbuffer gaf bij percolatie over een bauxietkolom twee fracties, nl. het β -d-

glucosidase, dat grotendeels geadsorbeerd werd, en α -d-galactosidase en chitinase, die in het filtraat terecht kwamen. Deze laatste enzymen konden weer gescheiden worden door percolatie over een nieuwe kolom, waarbij galactosidase geadsorbeerd werd, chitinase daarentegen niet. Elutie van alle enzymen was mogelijk met verdunde ammonia. Ook enkele andere enzymenmengsels konden Zechmeister c.s. op deze wijze scheiden.

Pacsu en Mullen³⁾ scheidden α - en β -amylose door adsorptie aan katoen, waarbij β -amylose het sterkst geadsorbeerd werd. Elutie geschiedde met heet water.

Agner⁴⁾ isoleerde catalase uit een paardenleverextract door percolatie over tricalciumfosfaat. Het catalase werd hierbij geadsorbeerd in tegenstelling tot de rest, en kon later worden geëluëerd met een fosfaatbuffer.

Ook in 1947 was het aantal toepassingen nog niet sterk toegenomen. Zo schrijft Zechmeister⁵⁾ „Enzyme chromatography, which is a special case of the almost unstudied chromatographic treatment of proteins.....” enz.

En dit waren (en zijn) dan nog wel de in dit opzicht het best onderzochte macromoleculen.

De laatste jaren zijn er echter meer publicaties verschenen over meer of minder goed geslaagde pogingen tot chromatografische scheiding van grote moleculen, vooral van enzymenmengsels. Vooral de talrijke tot groep I behorende experimenten zullen niet alle besproken kunnen worden; we zullen ons moeten beperken tot een selectie uit de literatuur.

Eerst echter iets over de moeilijkheden waarmee een onderzoeker op dit terrein te kampen heeft.

Macromoleculen hebben een geringe diffusiesnelheid waardoor, afhankelijk van de gebruikte methode, het verdelings- of het adsorptie-evenwicht zich zeer langzaam instelt — zo er ten minste al sprake is van een evenwicht. Vaak is de adsorptie of de verdeling irreversibel.

De trage evenwichtsinstelling maakt natuurlijk een uiterst langzame percolatie noodzakelijk; zo wordt bij de chromatografie van chymotrypsinogeen, die later nog uitvoeriger ter sprake zal komen, door een kolom van 0.9×56 cm gepercoleerd met een snelheid van ongeveer 1.5 ml per uur. Bij sneller filtreren worden de pieken minder scherp.

Bij ionenuitwisselaars kunnen de moleculen niet, zoals anders schijnt te gebeuren, naar het binnenste van het adsorberende deeltje diffunderen, maar ze worden alleen aan het oppervlak geadsorbeerd; de ionenuitwisselaar moet dus zeer fijn verdeeld zijn. Ook de vertakingsgraad schijnt belangrijk en mag niet te groot zijn.

Een klein voordeel bij deze nadelen is natuurlijk de mogelijkheid tot scheiding van een mengsel grote en kleine verwante molecuulsoorten door middel van niet te fijnkorrelig adsorbens. De grote moleculen worden dan praktisch niet geadsorbeerd.

Het is eigenlijk merkwaardig, dat het aantal artikelen over de chromatografie van andere macromoleculen in het niet zinkt bij dat over eiwitten, terwijl we toch bij de proteïnen behalve de ook aan de chromatografie van alle andere macromoleculen inhaerente moeilijkheden bovendien te doen hebben met instabiliteit — een uitzondering vormen enkele eiwitten met klein molecuulgewicht zoals ribonuclease en insuline — en wel treedt denaturatie juist op onder omstandigheden, waaraan ze bij chromatografie zijn blootge-

steld. Ze denatureren nl. gemakkelijk aan grensvlakken, vooral tussen twee vloeistoffen; vandaar mischien, dat de tegenstroommethode van Craig⁶⁾, die bij de polypeptiden zoveel successen opleverde, hier bijna niet wordt vermeld. Electrophoretisch zuivere insuline werd op deze wijze gesplitst (sec. butanol — 1% waterige dichloorazijnzuuroplossing) in twee componenten met dezelfde aminozuursamenstelling. Het denaturatiegevaar schijnt in het algemeen minder groot te zijn bij adsorptie, vooral aan adsorbentia met hydrophiele groepen.

Een voordeel bij proteïnen is natuurlijk, dat er al zoveel werk was verricht op het gebied van de aminozuur- en peptidescheidingen.

Van de eiwitten is bij de enzymen het meest bereikt, wat te begrijpen is; want in de eerste plaats zijn de enzymen belangrijker, zowel voor de practijk als bij biochemisch onderzoek, en bovendien zijn ze eenvoudiger te bepalen; het is gemakkelijker, na te gaan, of een enzym verontreinigd is met een ander proteïne, dan dit te constateren bij een niet met enzymatische activiteit begaafd eiwit.

De zuiverheid van het enzym in de gepercoleerde fracties wordt veelal nagegaan door te meten:

1) de totale proteïneconcentratie (dit is de belangrijkste verontreiniging; de andere zijn meestal wel langs andere dan chromatografische weg te verwijderen) en wel meestal spectrofotometrisch; hetzij direct, door extinctiemeting bij 280 m μ , of, indirect, na reageren met ninhydrine. Ook wel anders, bijv. met de „Schlierenmethode”.

2) de concentratie van het enzym; door gebruik te maken van de enzymatische werking.

Tiselius⁷⁾ fotografeerde ook de kolommen bij bestraling met ultraviolet licht gedurende de elutie op verschillende tijdstippen en kreeg zo een beeld van de verplaatsing van eventuele zones.

Gezien zowel de gecompliceerdheid van de processen die optreden bij de chromatografie als de ingewikkelde bouw der eiwitten is het begrijpelijk, dat de theoretische achtergrond van de proeven nog duister is; wel zijn er veel experimenten over adsorptie, de meeste als voorbereiding tot de chromatografische toepassing.

Voorbeelden:

Mac Laren⁸⁾ bestudeerde de adsorptie van proteïnen (lysozym, pepsine, chymotrypsine, ovalbumine, lactoglobuline enz.) aan kaoliniet en vond, dat deze bij een pH groter dan het I.E.P. van het proteïne zeer gering was. De hoeveelheid bij constante pH en constante totale proteïneconcentratie geadsorbeerd proteïne bleek afhankelijk van concentratie en chemische samenstelling van de buffer en de concentratie van neutraal zout.

Morawetz⁹⁾ c.s. hielden zich bezig met de wisselwerking tussen runderserumalbumine en enkele synthetische polyelectrolyten als functie van de pH, ionsterkte, verhouding polymeer/proteïne en polymerisatiegraad. Catalase¹⁰⁾ kon van runderserumalbumine worden gescheiden door adsorptie aan polyacrylzuur.

Von Tavel¹⁰⁾ ging de verdeling van serumproteïnen na in tweefasige, bijna kritische mengsels van diaethyleenglycoldiaethylaether en waterige MgSO₄-oplossing; in de organische fase ging meer globuline over dan albumine.

De verdelingscoëfficiënt bleek sterk afhankelijk van de mate waarin de samenstelling van het mengsel afweek van de kritische. Deze methode is misschien geschikt voor praktische toepassing.

De onderzoeken van Moore, Stein en Hirs zullen later uitvoeriger ter sprake komen. Zij onderzochten de adsorptie van enkele eiwitten aan verschillende adsorbentia en bij verschillende pH's en meenden een positief verband te mogen leggen tussen reversibele adsorptie en chromatografische toepassingsmogelijkheid.

De adsorptie van polymeren met hoge polymerisatiegraad werd door Claesson bestudeerd¹¹⁾. Bij stoffen als polymethylmethacrylaat, polyvinylacetaat, nitrocellulose bleek de adsorptie aan geactiveerde C af te nemen met toenemend molecuulgewicht, ten minste bij molecuulgewichten boven 5000—10000. Hij verklaarde dit uit de geringe diffusiesnelheid van grote moleculen.

Om nu een indruk te geven van wat er op praktisch gebied al bereikt is, zullen enkele belangrijk geachte artikelen kort worden gerefereerd. Dit overzicht zal bijna alleen handelen over de proteïnen, want, zoals gezegd, het aantal experimenten op dit gebied met macromoleculen zonder proteïne-achtige structuur is zeer gering. Enkele zijn al besproken; op de schaarse andere artikelen over glycogene, rubber, nitrocellulose, en synthetische polymeren zal hier niet worden ingegaan. Bij de indeling is, wat de benaming van de verschillende vormen van chromatografie betreft, de meest gebruikelijke gebezigd; bij de aanduiding van enzymen is nog de in het desbetreffende artikel gebruikte nomenclatuur aangehouden, dus niet vervangen door de rationele benaming¹²⁾.

Adsorptiechromatografie.

Vermeld werd reeds de chromatografische scheiding van emulsine door Zechmeister c.s.²⁾

Belangrijk zijn de onderzoeken van Tiselius c.s.¹³⁾ en ⁷⁾, die een combinatie van chromatografie met uitzouten toepaste: „Salting-out adsorption”. Principe: de adsorptie van proteïnen (aan bijv. tricalciumfosfaat, silicagel) is sterk afhankelijk van de zoutconcentratie en pH. Door bij elutie met een zoutgradiënt te werken konden serumalbumine en globuline gescheiden worden en kon phycoerythrine gezuiverd worden. Het adsorbens werd gemengd met Hyflo-Super-Cel om het filtreren te vergemakkelijken.

In latere publicaties werden ook oriënterende proeven beschreven over de adsorptie van een serie zuivere proteïnen met zeer uiteenlopend molecuulgewicht — phycoerythrine, serumalbumine, ovalbumine, CO-haemoglobine, tabaksmozaïekvirus — opgelost in een fosfaatbuffer, meestal 0.005 of 0.01 M Na_2HPO_4 , aan een kolom van met dezelfde buffer gewassen, op een speciale manier bereid calciumfosfaat (er was nu geen Super-Cel nodig; dit gaf toch altijd het nadeel van adsorptiemogelijkheid hieraan).

Elutie geschiedde met Na_2HPO_4 -oplossingen van steeds hogere concentraties. Ieder proteïne werd geelueerd in een eigen, zeer nauw fosfaatconcentratietraject. Ook werden enkele mengsels gechromatografeerd; phycoerythrine en phycocyaan werden resp. bij 0.02 en 0.04 M geëluëerd en zo gescheiden. Tiselius begon nl. met deze gekleurde proteïnen, omdat hij dan de verplaatsing in de kolom gemakkelijk kon volgen. De verplaatsing van de andere, kleurloze,

proteïnen kon hij, zoals vermeld, nagaan door fotograferen bij ultraviolette belichting. Hier was dus niet het verschil in Rf het belangrijkste, maar de concentratie van de als elutiemiddel gebruikte buffer.

Andere onderzoekers maakten van dezelfde methode gebruik. Zo bijv. Polis en Shmukler¹⁴⁾, die uit een door gefractioneerde praecipitatie al enigszins gezuiverd extract lactoperoxydase verder isoleerden door adsorptie aan calciumfosfaat en silicagel-Hyflo mengsels, en elutie met fosfaatbuffers.

Boman¹⁵⁾ zuiverde een fosfatase. Hij werkte echter met een ionenuitwisselaar (Dowex-50) en elutie met een buffer van continu toenemende basiciteit.

Verdelingschromatografie.

Martin en Porter¹⁶⁾ vonden, dat het systeem: waterige ammoniumsulfatoplossing — cellosolve (aethyleenglycolmonoaethylaether) minder gauw denaturering gaf dan andere. Als drager diende Hyflo-Super-Cel.

Hiermee en met analoge systemen werden o.a. gechromatografeerd electrophoretisch zuiver insuline (dit gaf één actieve piek en 2 inactieve) en ribonuclease (2 pieken). Hierbij al, en vooral bij enkele andere proteïnen zoals runderserumalbumine traden overigens ook complicaties op, waarop hier niet verder zal worden ingegaan. Bij chromatografie van proteïnen volgens deze methode schijnt een sterke overeenkomst in samenstelling der fasen gunstig te zijn.

Papierchromatografie.

Zeer talrijk, maar waarschijnlijk niet zo belangrijk zijn de publicaties over papierchromatografie van proteïnen. De resultaten zijn vaak enigszins twijfelachtig. Meestal schijnt de adsorptie niet reversibel te zijn; de Rf is 0 of 1.

Grassmann en Deffner¹⁷⁾ gingen de loopsnelheden van verschillende proteïnen na bij phenol- en kresolhoudende oplosmiddelen en vonden enkele mengsels waarbij de Rf-waarden wel tussen 0 en 1 lagen. Echter was hier weer denaturatiegevaar. Andere voorbeelden:

Jermyn¹⁸⁾ onderzocht de factoren die van belang zijn bij de papierchromatografie van enkele door een Aspergillus geproduceerde enzymen (een proteïnase, amylase, catalase, en een esterase). Hij gebruikte als oplosmiddelen mengsels van waterige buffers en organische vloeistoffen, en bestudeerde de invloed van aard en concentratie van organische vloeistof en buffer, pH en concentratie van de opgeloste stof. Alle enzymen bleken meer dan één component te bevatten, waarschijnlijk geen artefacten.

Tauber en Petit¹⁹⁾ beschreven een toepassing van twee-dimensionale papierchromatografie, nl. die van o.a. cytochrom-c en globulinen, waarbij het proteïne zichtbaar gemaakt werd met eosine en methylooranje. De auteurs kregen geen goede scheiding en zijn van mening, dat de papierchromatografie van proteïnen moeilijkheden zal opleveren omdat ieder proteïne zijn eigen vloeistof nodig zou hebben.

Onderzoek van Quastel en Franklin c.s.²⁰⁾:

Na de ontwikkeling van het chromatogram met waterige buffers werden de proteïnen waarbij dit mogelijk was o.a. zichtbaar gemaakt door er haeminecomplexen van te maken en daarna met benzidine te behandelen.

Bestudeerd werden runderserum-albumine, β -lactoglobuline, caseïne, eialbumine enz. De resultaten waren niet fraai. Bij een analoge werkwijze, waarbij echter iets Tween, een oppervlakte-actieve stof was toegevoegd, kwamen bij tweedimensionale chromatografie vele fracties te voorschijn, die echter volgens andere auteurs, Hall en Wewelka²¹⁾, artefacten waren. Quastel c.s. hadden wel succes bij de scheiding van niet sterk op elkaar lijkende proteïnen bijv. bij die van cytochroom-c en serumalbumine. (Tweedimensionaal). Het albumine heeft zowel in 0.1 M sucroseoplossing als in 0.1 M tartraat een redelijke loopsnelheid, van cytochroom-c is de Rf in het eerste geval 0.

Cabib²²⁾ bereikte een goede scheiding van enkele enzymen (fosfoglucomutase en invertase uit een *Saccharomyces*) met behulp van aethanol-fosfaatmengsels. Maar bij enzymen uit gist ontstonden weer moeilijkheden bij deze werkwijze.

Mitchell²³⁾ gebruikte een zuil van filtreerpapier, de „Chromatopile”. Door met een zoutgradiënt te werken kreeg hij enkele enzymen uit takadiastase gescheiden nl. adenosinedeaminase, amylase en phosphatase.

Chromatografie over ionenuitwisselaars.

De laatste jaren is op dit gebied veel bereikt. Vooral Amberlite IRC-50 schijnt heel geschikt te zijn; het bevat (zwak zure) -COOH groepen en kan door voorbehandeling met een buffer gemakkelijk op de gewenste pH gebracht worden.

Voorbeelden:

Anyas-Weisz²⁴⁾ zuiverde pectinase (polygalacturonase) van pectase (pectinesterase) door percolatie van de waterige oplossing over een mengsel van Dowex-50 en Dowex-2 (kat- en anionenwisselaar) en wel bijna zonder activiteitsverlies, hetgeen voordien nog niet gelukt was.

Sober c.s.²⁵⁾ meldden de scheiding over Dowex-50 van eialbumine (dat, evenals bij electrophorese, 3 pieken gaf), synthetische mengsels van runderplasmaalbuminen, en CO-haemoglobine.

IRC-50 werd op dit gebied het eerst gebruikt door Paléus en Neilands²⁶⁾, die het bufferden met NH_4OH - NH_4Ac en (al vrij zuiver) cytochroom-c ermee chromatografeerden. Elutie vond plaats bij pH 9-10, waarbij 4 fracties ontstonden, o.a. een geoxydeerd en een gereduceerd cytochroom-c.

Margoliash²⁷⁾ verbeterde details van deze methode.

Zeer belangrijk is het onderzoek van Stein, Moore en Hirs. Zij gingen eerst²⁸⁾ de adsorptie na van de volgende proteïnen: Insuline, β -lactoglobuline, runderserumalbumine, haemoglobine, myoglobine, cytochroom-c, ribonuclease, en lysozym aan de adsorbentia: Celite, aardappelzetmeel, silicagel, gepoederde cellulose, calciumfosfaat, benzoëzuur, Dowex-50,

Dowex-2, Duolite-C 10 en verschillende Amberliten. Als oplosmiddelen werden getoetst waterige oplossingen van HCl en buffers.

Alleen de adsorptie van ribonuclease, lysozym, cytochroom-c en, naar later bleek, ook chymotrypsinogeen aan Amberlite IRC-50 was reversibel, en ook bleken van al deze onderzochte proteïnen en adsorbentia alleen deze combinaties geschikt voor chromatografische toepassing, (volgens de elutiemethode), zodat de auteurs reverseerbare adsorptie als voorwaarde hiervoor meenden te mogen beschouwen.

Eerst chromatografeerden zij nu, voornamelijk ter homogeniteitscontrole, langs andere weg al vrij zuiver verkregen lysozym²⁸⁾, ribonuclease²⁹⁾ en³⁰⁾ en chymotrypsinogeen³⁰⁾, resp. met fosfaatbuffers van pH 7.18, 6.47 en 6.02.

Lysozym in de vorm van het carbonaat gechromatografeerd, gaf twee pieken; een ervan ontstond niet bij een vers praeparaat zodat dus deze component bij het bewaren ontstaan zou zijn. Electrophoretisch homogeen ribonuclease, bereid uit pancreas, gaf twee actieve pieken (één zeer klein). Bij onderzoek van chymotrypsinogeenpraeparaten bleken sommige chromatografisch homogeen.

Ruwe pancreasextracten werden ook op deze wijze behandeld; bij pH 6.47 bleek scheiding mogelijk in ribonuclease A en andere eiwitten; bij pH 6.02 gaf ook α -chymotrypsinogeen een aparte piek; het was dus gescheiden van andere proteïnen w.o. chymotrypsine.

Ook onderzoekingen over de zuivering van virussen (Riley³¹⁾), en van hormonen verdienen nog vermelding. Interessant is bijv. de zuivering van een A.C.T.H. praeparaat (dat overigens hier eigenlijk niet voor bespreking in aanmerking komt, omdat het moleculgewicht < 10000 is; het bedraagt waarschijnlijk ongeveer 4500³²⁾). Dit, door praecipitatie, adsorptie aan oxycellulose enz. al enigszins gezuiverde praeparaat werd verder gezuiverd door, achtereenvolgens:

Percolatie door een Amberlite IRC-50 kolom, (elutie met geleidelijk in concentratie toenemende oplossingen van NaHCO_3 en Na_2CO_3),

en: „Counter-current distribution” in het systeem 2-butanol-waterige 0.2% trichloorazijnzuuroplossing.

Tenslotte werd een actieve fractie verkregen, die, op vele manieren onderzocht (o.a. in het door Porter¹⁶⁾ beschreven systeem: waterige ammoniumsulfaat-oplossing-aethyleenglycolmonoaethylaether, steeds homogeen bleek te zijn.

Dit overzicht is, zoals gezegd, niet volledig, maar er blijkt toch wel uit, dat, vooral bij de proteïnen, de tijdrovende klassieke zuiveringsmethoden van uitzouten en praecipiteren steeds meer vervangen worden door de chromatografie. Ofschoon volledige scheidingen nog niet bereikt zijn, opent de methode toch goede perspectieven.

1) R. Kuhn en E. Lederer, *Naturwissenschaften* 19, 306 (1931).

2) L. Zechmeister, G. Tóth en M. Balint, *Enzymologia* 5, 302 (1938).

L. Zechmeister, G. Tóth c.s., *ibid.* 7, 170 (1939); 9, 155 (1939); 11, 19 (1942).

3) E. Pacsu en J. W. Mullen, *J. Am. Chem. Soc.* 63, 1168 (1941).

4) K. Agner, *Biochem. J.* 32, 1702 (1938).

5) L. Zechmeister, *Progress in Chromatography* 1938-1947 (1950).

6) L. C. Craig c.s., *Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.* 14, 24 (1950).

7) A. Tiselius, *Angew. Chem. A.* 67, 249 (1955).

8) D. McLaren, *J. Phys. Chem.* 58, 129 (1954).

9) H. Morawetz en W. L. Hughes, *J. Phys. Chem.* 56, 64 (1954).

M. Berdick en H. Morawetz, *J. Biol. Chem.* 206, 959 (1954).

10) P. von Tavel, *Helv. Chim. Acta* 38, 520 (1955).

11) S. Claesson, *Disc. Faraday Soc.* 7, 321 (1949).

12) *Advances in Enzymology*, 14, 219 (1953).

13) C. C. Shepard en A. Tiselius, *Disc. Faraday Soc.* 7, 275 (1949).

A. Tiselius c.s., *Biochem. J.* 48, 171 (1951).

14) B. D. Polis en H. W. Shmukler, *J. Biol. Chem.* 201, 475 (1953).

15) H. G. Boman, *Nature* 173, 447 (1954).

- 16) A. J. P. Martin en R. R. Porter, *Biochem. J.* 49, 215 (1951);
ib. 53, 320 (1953).
- 17) W. Grassmann en G. Deffner, *Z. physiol. Chem.* 293, 89 (1953).
- 18) M. A. Jermyn, *Austr. J. Biol. Sci.* 6, 77 (1953).
- 19) H. Tauber en E. L. Petit, *J. Am. Chem. Soc.* 74, 2865 (1952).
- 20) A. E. Franklin en J. H. Quastel c.s., *Science* 110, 447 (1949); ibid. 111, 605 (1950); *Nature* 168, 687 (1951).
- 21) D. A. Hall en F. Wewelka, *Nature* 168, 685 (1951).
- 22) E. Cabib, *Biochim. et Biophys. Acta* 7, 604 (1951);
ibid. 8, 607 (1951).
- 23) H. K. Mitchell, M. Gordon en F. A. Haskins, *J. Biol. Chem.* 180, 1071 (1949).
- 24) L. Anyas-Weisz, *Experientia* 9, 64 (1953).
- 25) H. A. Sober c.s., *J. Am. Chem. Soc.* 74, 2734 (1952).
- 26) S. Paléus en J. B. Neilands, *Acta Chem. Scand.* 4, 1024 (1950).
- 27) E. Margoliash, *Nature* 170, 1014 (1952).
- 28) H. H. Tallan en W. H. Stein, *J. Biol. Chem.* 200, 507 (1953).
- 29) C. H. W. Hirs, W. H. Stein en S. Moore, *J. Biol. Chem.* 200, 493 (1953).
- 30) C. H. W. Hirs, *J. Biol. Chem.* 205, 95 (1953).
- 31) V. T. Riley, *Science* 107, 573 (1948).
- 32) V. T. Riley c.s., ib. 109, 361 (1949).
- 32) C. H. Li c.s., *J. Biol. Chem.* 213, 171 (1955).

De directe potentiometrische titratie van vrij zwaveltrioxyde in oleum met water als titratievloeistof *)

door Herman B. van der Heijde

546.226-325-145.14 : 545.37

Koninklijke/Shell-Laboratorium, Amsterdam (N.V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij).

The method originated by Šponar for the direct determination of sulphur trioxide in fuming sulphuric acid by potentiometric titration with water has been examined as regards its accuracy and suitability for routine purposes.

The procedure is far superior in precision to the conventional acidimetric titration. By the use of a specially designed titration vessel it becomes safe and easy to carry out.

Inleiding.

Het gehalte aan vrij zwaveltrioxyde in oleum wordt doorgaans bepaald door verdunning van een afgewogen hoeveelheid oleum met water en daaropvolgende titratie van de verkregen verdunde zwavelzuuroplossing met loog. Aan de toepassing van deze methode zijn twee bezwaren verbonden: ten eerste vereist het nauwkeurig afwegen en quantitatief in water overbrengen van betrekkelijk kleine hoeveelheden oleum een grote vaardigheid, ten tweede komt ten gevolge van het geringe verschil in molecuulgewicht tussen SO_3 en H_2SO_4 de onnauwkeurigheid in de eigenlijke zwavelzuurtitratie in zeer sterke mate in het bepaalde SO_3 -gehalte tot uiting.

Het is eenvoudig aan te tonen, dat een bepaalde relatieve fout, die men maakt bij de bepaling van het totale zwavelzuur in het geval van 20%-ig oleum tot gevolg heeft dat een bijna 25 maal zo grote relatieve fout in het SO_3 -gehalte ontstaat. Deze fout kan o.a. in de volgende oorzaken liggen:

- a) de onzekerheid in de titer van de standaardalkali;
- b) SO_3 -verliezen tijdens weging en overbrenging van het oleummonster;
- c) de titratiefout

Zelfs indien de standaarddeviatie in de gevonden hoeveelheid zwavelzuur door ieder van deze oorzaken afzonderlijk slechts 0.1 % zou bedragen (een nauwkeurigheid, die men bij routineanalyse nauwelijks kan bereiken), zou de absolute standaarddeviatie in het bepaalde percentage SO_3 (wederom voor 20%-ig oleum) bedragen:

$$\sigma_{\text{SO}_3 \text{ abs.}} = 25 \times \frac{20}{100} \times \sqrt{\sigma_a^2 + \sigma_b^2 + \sigma_c^2}, \text{ waarbij}$$

$$\sigma_a = \sigma_b = \sigma_c = 0.001, \text{ zodat } \sigma_{\text{SO}_3 \text{ abs.}} = 0.0087 \text{ of } 0.87\%$$

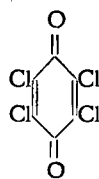
*) Voordracht, gehouden voor de Sectie voor Analytische en Microchemie van de Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging op 14 Juli 1955 te Rotterdam.

Door J. Šponar werd enkele jaren geleden in een Tsjechisch tijdschrift (*Coll. Czech. Chem. Comm.* 16, 526 (1951)) een potentiometrische titratiemethode gepubliceerd, die bovengenoemde bezwaren niet heeft. Men kan hierbij van een groter monster uitgaan; verder is de verbruikte hoeveelheid titratievloeistof recht evenredig met de hoeveelheid vrij zwaveltrioxyde. De nauwkeurigheid van de uitkomst wordt slechts beperkt door de nauwkeurigheid waarmee het equivalentiepunt van de titratiekromme bepaald kan worden. Deze kromme vertoont een steile sprong, zodat een goede nauwkeurigheid te verwachten is.

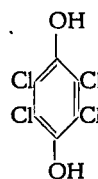
De betrouwbare en snelle bepaling van het gehalte vrij zwaveltrioxyde in oleum is voor verschillende doeleinden belangrijk o.a. voor de bestudering van sulfoneringsreacties. Derhalve hebben wij Šponar's methode getoetst en de apparatuur aan de eisen van routinegebruik aangepast.

Principe van de methode.

In de bepaling volgens Šponar wordt de titratie behulp van een electrode-systeem bestaande uit een kwik-kwiksulfaat referentiecel, en een chloranil-indicatorelectrode. De referentiecel bestaat uit kwik in contact met een verzadigde oplossing van mercuriosulfaat in geconcentreerd zwavelzuur, en is analoog aan de kalomel-electrode. De chloranil-electrode wordt gevormd door een blanke platinadraad in de te titreren vloeistof, waaraan een mengsel van chloranil (I) en hydrochloranil (II) is toegevoegd.

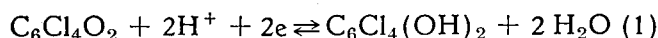


I



II

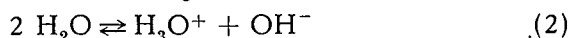
De electrochemische evenwichtsreactie die zich aan een dergelijke electrode afspeelt is:



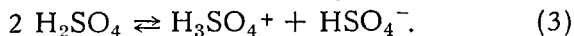
Het is wellicht nuttig, hier een sterk vereenvoudigde beschrijving te geven van de ingewikkelde evenwichtsprocessen, die zich tijdens de reactie van rokend zwavelzuur met water afspelen.

(Voor een gedetailleerde beschouwing over de in oleum en geconcentreerd zwavelzuur optredende evenwichten zij verwezen naar publicaties van Gillespie, Hughes en Ingold, J. Chem. Soc. 1950, 2473, 2493, 2516).

Op dezelfde wijze, waarop water „autoprotolytisch” dissocieert volgens:



dissocieert zuiver zwavelzuur volgens:



„Vrij” zwaveltrioxide in oleum is voornamelijk aanwezig in de vorm van pyrozwavelzuur:



hetwelk een sterker zuur (protondonor) is dan zwavelzuur, en derhalve dissocieert volgens de reactie:



Dit betekent dat de concentratie van H_3SO_4^+ -ionen in oleum groter is dan die in zuiver zwavelzuur. Toevoeging van water aan oleum heeft de ogenblikkelijke hydrolyse van pyrozwavelzuur ten gevolge:

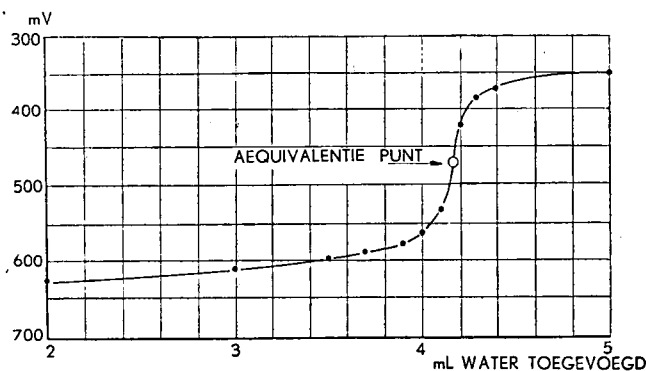
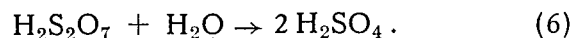


Fig. 1. Titratie van oleum met water.

Bij het equivalentiepunt (vgl. fig. 1), dat is het punt waarbij al het pyrozwavelzuur omgezet is volgens verg. (6), wordt de H_3SO_4^+ -ionenconcentratie gereduceerd tot die welke correspondeert met het autoprotolytisch evenwicht (3).

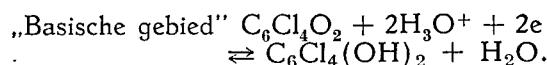
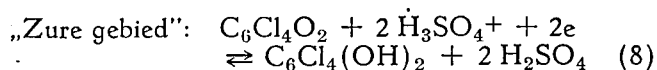
Bij toevoeging van meer water treedt het volgende evenwicht naar voren



waardoor de vorming van HSO_4^- en H_3O^+ sterk wordt bevorderd, daar water één base (proton acceptor) is t.o.v. zwavelzuur.

Deze reactie zal een vrijwel volledige verdwijning van de H_3SO_4^+ -ionen ten gevolge hebben, daar het product van de concentraties van HSO_4^- en H_3SO_4^+ ionen volgens evenwicht (3) constant moet blijven.

De electrodeacties aan beide zijden van het equivalentiepunt kunnen derhalve als volgt geschreven worden:



Deze overwegingen verklaren — althans kwalitatief — het optreden van een duidelijke potentiaalsprong op het equivalentiepunt bij de titratie van oleum met water met behulp van het genoemde electrodesysteem.

Experimentele techniek.

A. Apparatuurbeschrijving.

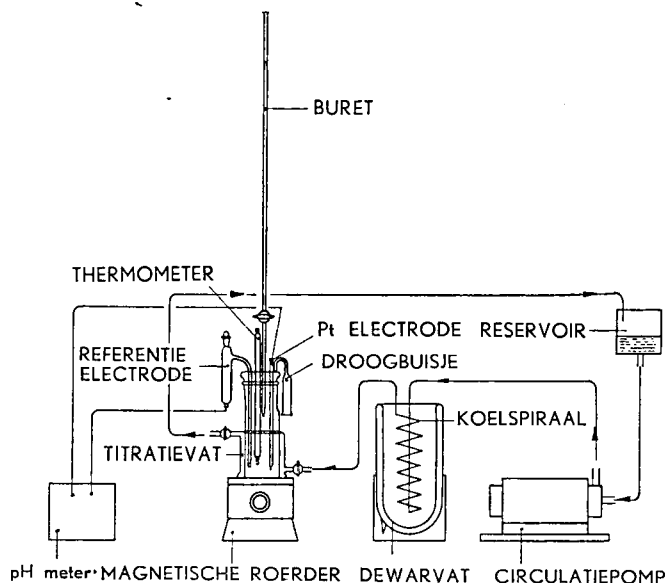
De door Šponar aangegeven procedure werd door ons zonder principiële wijzigingen toegepast. De door hem beschreven titratie-apparatuur leek ons echter ongeschikt voor routinebepalingen. Deze apparatuur werd daarom aangepast aan de voor dagelijks gebruik te stellen eisen door het aanbrengen van de volgende verbeteringen:

a. Ter verhoging van de veiligheid wordt heptaan i.p.v. water als koelmiddel gebruikt. Dit heeft bovendien het voordeel, dat het door middel van circulatie door een koelcircuit gemakkelijk op -20°C gehouden kan worden. Door deze efficiëntere koeling kan aanmerkelijk sneller getitreerd worden.

b. In plaats van een roerder van het conventionele type wordt een magnetische roerder gebruikt. Het titratievat heeft derhalve geen bewegende onderdelen, is gemakkelijker hanteerbaar en vereist minder tijd voor reiniging.

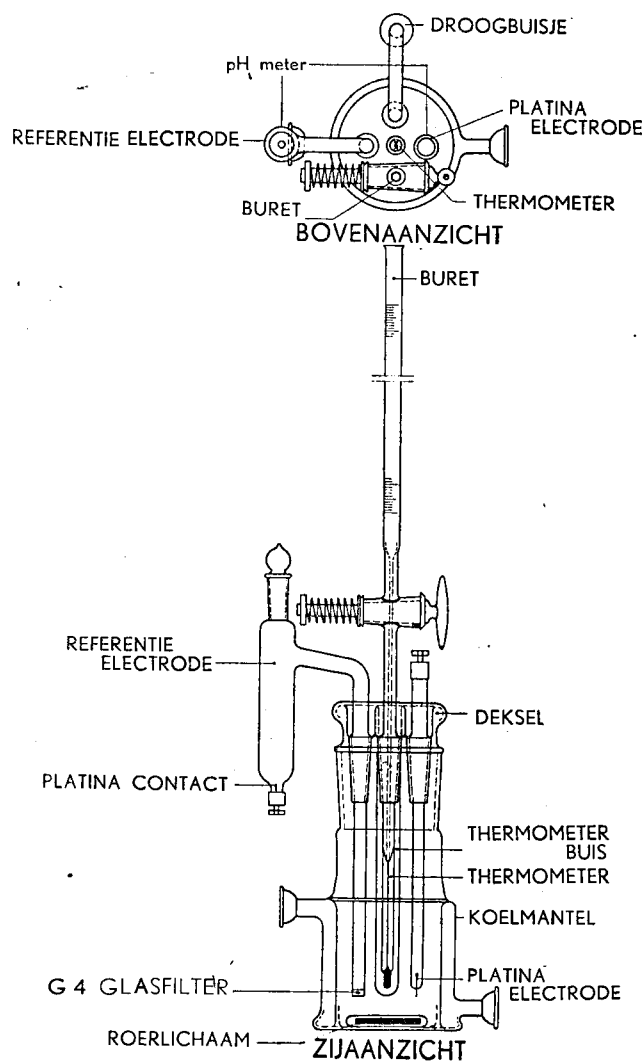
c. Het titratievat is zodanig ingericht dat het te titreren monster er direct in afgewogen kan worden, zodat SO_3 -verliezen tijdens en na het wegen vermeden worden.

De opstelling van de gehele apparatuur is in fig.



2 schematisch weergegeven, terwijl in fig. 3 een afbeelding van het titratievat is gegeven.

1. Het titratievat bestaat uit een glazen cylinder met een ingeslepen deksel. In het onderste gedeelte van het vat bevindt zich het eigenlijke reactievatje, dat met de boven- en onderzijde aan de cylinder is vastgesmolten op zodanige wijze, dat tussen de zijwand van het binnenvaatje en die van de cylinder een ruimte overblijft welke dient als koelmantel. Deze is van een aan- en een afvoerbuisje met bolslijpstukjes voorzien. De deksel bevat vijf invoeren, waarvan er vier met slijpstukjes uitgerust zijn, terwijl de vijfde (middelste) leidt naar een van onderen gesloten glazen buisje, waarin zich tijdens de titratie een thermometer bevindt. In de vier slijpstukjes passen de twee elektroden, de buret en een chloorcalciumbuisje. Zij worden tijdens de we-



ging met ingeslepen stopjes afgesloten. Het chloorcalciumbuisje dient om tijdens de titratie de verbinding met de buitenlucht te handhaven, daar door plotselinge temperatuurstijgingen anders tijdelijk overdruk kan ontstaan in het vat, hetgeen een hinderlijk opwippen van electrodes ten gevolge kan hebben.

2. De 5 ml microburet is, behalve van een slijpstuk voorzien van een staartkraan met veer, teneinde het losschieten van de kraan te voorkomen.

3. De magnetische roerder moet voldoende trekkracht bezitten om de viskeuze vloeistof tijdens de titratie goed gemengd te houden. In onze proeven werd een Amroh Stiromatic roerapparaat gebruikt en een in glas ingesmolten roerlichaam.

4. De pH-meter dient voorzien te zijn van een millivolt-schaal. In onze proeven werd een Beckman-G-pH-meter gebruikt.

5. Het koelsysteem bestaat uit een circulatiepomp, een koel-spiraal, geplaatst in een Dewar-vat en een vloeistofreservoir. Heptaan wordt als koelvloeistof gebruikt. Het Dewar-vat is gevuld met aceton/vast koolzuur. De verschillende verbindingen bestaan uit polytheen slangen.

6. De thermometer, die niet aan hoge nauwkeurigheidseisen behoeft te voldoen, is van zodanige afmetingen dat hij juist in het ervoor bestemde buisje past. Indien de meniscus zich achter de geslepen rand van de deksel bevindt, kan deze laatste doorzichtig gemaakt worden met behulp van een weinig siliconevet.

7. De electrodes. De referentie-electrode wordt als volgt bereid. Het electrodevat wordt gevuld met een verzadigde oplossing van mercurosulfaat in zwavelzuur van tenminste 96% concentratie, op zodanige wijze dat ook de zijbuis geheel gevuld is. Door een trechtertje wordt zuiver kwik in het vat gebracht, en daarna een weinig van een pasta verkregen door mercurosulfaat met een druppeltje kwik en enkele druppels 96% zwavelzuur in een mortier grondig te mengen. Tenslotte wordt met het stopje het platina contact tot volledige onderdompeling in het kwik gebracht.

De indicator-electrode bestaat uit een blanke platinadraad, en uit een mengsel van chloranil (tetrachloor-p-chinon) en hydrochloranil (tetrachloor-p-hydrochinon), beide van p.a. kwaliteit (o.a. verkrijgbaar van Eastman Organic Chemicals, Rochester, N.Y., U.S.A.) in de te titreren vloeistof.

B. Analysevoorschrift.

Aangezien de methode van Šponar een grotere bekendheid verdient wordt hieronder het volledige analysevoorschrift gegeven.

a. Droog het titratievat en ook de binnenkant van de koelmantel grondig. Weeg 50 mg chloranil en 50 mg hydrochloranil af en breng deze hoeveelheden evenals het roerlichaam in het titratievat. Sluit het vat met de deksel en met de stopjes.

b. Weeg het gesloten apparaat op een balans op 0.1 gram nauwkeurig. Giet vervolgens 80–100 gram van het te analyseren oleum in het vat — en sluit de opening weer snel met de deksel. Weeg het vat opnieuw op 0.1 gram nauwkeurig.

c. Plaats het titratievat op het roerapparaat en sluit het koelsysteem aan. Plaats vervolgens de electrode, de met water gevulde buret en de thermometer in de daarvoor bestemde openingen. Een druppel water in de thermometerbuis dient voor het verkrijgen van goed contact. Stel magnetische roerder en koelsysteem in werking.

d. Titreer met water, aanvankelijk druppelsgewijs, en later, wanneer de reactie minder hevig wordt met toevoegingen van 0.1–0.2 ml. Controleer de temperatuur geregeld. Deze moet aanvankelijk tussen 0° en 35° C blijven, in de buurt van het omslagpunt echter tussen 11°–35° C, daar het vriespunt van 100% zwavelzuur 10.3° C bedraagt. De temperatuur kan gemakkelijk geregeld worden door variatie in de stromingssnelheid van het heptaan en door toevoeging van meer vast koolzuur aan de aceton in het Dewarvat.

e. Lees gedurende de titratie de potentiaal af op de pH meter (mV schaal) en zet deze uit tegen de hoeveelheid gebruikte titrant. Bepaal het equivalentiepunt op de gebruikelijke wijze.

f. Na de titratie kan men het heptaan uit de koelmantel van het titratievat verwijderen door het reservoir te laten zakken. Het titratievat kan dan gemakkelijk weer gereinigd en gedroogd worden.

Experimentele gegevens.

Met de bovenbeschreven werkwijze werden een aantal titraties van ca. 20% oleum uitgevoerd met het doel een indruk te verkrijgen van de nauwkeurigheid van de methode. De resultaten van deze bepalingen zijn in tabel I vermeld.

Tabel I.

Resultaten van een serie onafhankelijke directe titraties van oleum met water volgens de methode van Šponar. (Alle monsters uit dezelfde voorraadsfles getrokken).

No.	% vrij SO ₃	No.	% vrij SO ₃
1	20.0	6	19.9
2	19.9	7	19.9
3	19.9	8	20.0
4	19.8	9	19.9
5	19.9	10	19.8

Uit tabel I blijkt dat de nauwkeurigheid van de methode zeer goed is: de geschatte standaarddeviatie bedraagt 0.07% vrij SO₃, en de hieruit berekende duplicerbaarheid is dan ca. 0.2% vrij SO₃ (voor ~ 20% oleum).

Men zal zich uiteraard afvragen of deze potentio-metrische methode ook in absolute zin nauwkeurig is, d.w.z. of het omslagpunt van de titratie juist samenvalt met het werkelijke equivalentiepunt (SO₃ = H₂O). Daartoe zou men de resultaten van deze methode met die van de conventionele titratiewijze van oleum willen vergelijken, daar aan de principiële

juistheid van deze laatste niet getwijfeld behoeft te worden.

Gezien de slechte dupliceerbaarheid van de conventionele titratiewijze zou men echter een buitengewoon groot aantal bepalingen daarmee uit moeten voeren, om de vergelijking op bijvoorbeeld 0.2% nauwkeurig te kunnen uitvoeren. Om enige indruk te krijgen van de overeenstemming tussen de beide methodes hebben wij een serie bepalingen volgens de conventionele methode uitgevoerd op zodanige wijze, dat wij met 95% zekerheid het gehalte aan vrij SO_3 konden vaststellen op $24.6 \pm 0.5\%$. Twee bepalingen volgens de potentiometrische methode leverden resp. 24.7 en 24.6% vrij SO_3 . De overeenstemming tussen beide methodes ligt derhalve binnen de aangegeven grenzen.

Conclusie.

De uit tien waarnemingen gevonden standaarddeviatie voor de methode van Šponar bedraagt $\sim 0.07\%$. Om een dergelijke precisie te bereiken, behoeft men niet over bijzondere ervaring te beschik-

ken. Een optimistische raming van de standaarddeviatie voor de conventionele acidimetrische methode levert ca. 1.0%.

Deze vergelijking valt dus zeer ten gunste van de methode van Šponar uit. Het is bovendien te verwachten dat de vergelijking van de reproduceerbaarheid van de beide methodes nog aanmerkelijk meer in het voordeel van de potentiometrische methode zal uitvallen. Dit is vooral gelegen in het feit dat de daarmee verkregen resultaten weinig van subjectieve criteria en individuele werkwijzen afhangen.

Voor betrouwbare bepalingen van vrij SO_3 in oleum verdient de potentiometrische methode volgens Šponar dus zonder twijfel de voorkeur boven de conventionele acidimetrische bepaling.

De auteur dankt hierbij de Directie van het Koninklijke/Shell-Laboratorium, Amsterdam voor haar toestemming tot publicatie, Dr. Ir. E. A. M. F. Dahmen voor zijn belangstelling en Mej. A. Snip voor haar assistentie bij het experimentele werk.

Amsterdam, Juni 1955.

Bepaling van het watergehalte van zwavelzuur, dat enkele percenten organische stof bevat

door B. Labrüyère

661.25 : 543.71

Laboratorium Koninklijke Zwavelzuurfabrieken, v/h Ketjen N.V., Amsterdam.

The percentage of water in sulphuric acid, containing organic compounds, was determined by potentiometric titration with oleum. This method was inspired by the work of Šponar¹⁾, who determined free sulphur trioxide in oleum by titration with water.

The repeatability of the method for acid, containing about 70% sulphuric acid, 28% water en 2% organic materials, was found to be 0.31% H_2O .

Inleiding.

Een bijzondere toepassing van de in het voorafgaande artikel beschreven methode van Šponar werd ontwikkeld op het Laboratorium van de Koninklijke Zwavelzuurfabrieken.

Bij een organisch-chemisch proces deed zich het probleem voor in zwavelzuur, dat enkele percenten organische stof bevatte, de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -verhouding vast te stellen. Een variatie op de methode van Šponar bleek in de praktijk een bevredigende oplossing voor dit probleem te geven.

Het zwavelzuur, waarin de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -verhouding moest worden bepaald, had ongeveer de volgende samenstelling:

70 gew. % H_2SO_4

28 gew. % H_2O

2 gew. % organische stof.

Voor het proces was het wenselijk de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -verhouding vast te stellen met een nauwkeurigheid van ca. 0.2 %.

Principe.

Het zwavelzuur van onbekend gehalte wordt getitreerd met 30 %-ig oleum. De indicator-electrode is een chloranil-hydrochloranil-electrode, de referentie-electrode is een mercuriosulfaat-electrode, gevuld met 95.5 %-ig zwavelzuur. Wanneer al het water is gebonden door SO_3 , treedt een potentiaalsprong op, die

wordt afgelezen op een millivoltmeter. Het verschil met de werkwijze van Šponar is, dat in ons geval het aequivalentiepunt vanaf de waterige kant wordt benaderd.

Nadat op deze wijze het watergehalte van het zuur is bepaald, wordt door een acidimetrische titratie het H_2SO_4 -gehalte vastgesteld. Hierbij wordt aangenomen, dat naast zwavelzuur geen andere zuren voorkomen. De $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -verhouding is nu bekend.

Bij deze werkwijze wordt verondersteld, dat het organische materiaal zich in alle opzichten als inerte stof gedraagt. Indien bijv. sulfonering van organische verbindingen plaats heeft tijdens de titratie, wordt een te hoog watergehalte gevonden. Het bleek, dat titraties, die bij verschillende temperaturen werden uitgevoerd op een zelfde monster zuur, hogere watergehalten gaven, naarmate de titratietemperatuur hoger was. In tabel I wordt dit gedemonstreerd.

Tabel I.

Temp. in °C	Gevonden H_2O in %
0—5*)	29.0
10—15	29.4
20—25	29.6
40—45	29.8

*) Onderkoeld geweest.

Het verschijnsel uit tabel I is te verklaren uit een

grotere reactiviteit van de organische verbindingen bij hogere temperatuur. Hierom werd de titratie in het vervolg bij zo laag mogelijke temperatuur uitgevoerd, dwz. in de buurt van het aequivalentiepunt bij ongeveer 11° C. De temperatuur kan in het algemeen niet veel lager gekozen worden, omdat 100 %-ig zwavelzuur bij 10.3° C vast wordt.

Apparatuur.

Hoewel de door ons gebruikte apparatuur in sommige opzichten verschilde van de in het voorafgaande artikel beschrevene, kan de bepaling in principe met de apparatuur van het Shell-laboratorium worden uitgevoerd. De afmetingen van titratievat en buret dienen in dit geval aangepast te worden aan titratie van 15 à 20 g zwavelzuur met 35 à 50 cm³ 30 %-ige oleum.

Aangezien het handhaven van een lage temperatuur van groot belang is, verdient het aanbeveling de koelmantel onder het titratievat te laten doorlopen. Een intensieve menging met een magnetische roerder is dan door de grotere wanddikte niet goed mogelijk, zodat de voorkeur wordt gegeven aan een kleine vinroerder, voorzien van een slot met paraffine-olie.

De buret moet op een gebruikelijke wijze afgesloten zijn van vocht uit de atmosfeer.

Werkwijze.

Met inachtneming van hetgeen in het bovenstaande reeds werd gezegd omtrent temperatuur, oleumconcentratie en hoeveelheden zwavelzuur en oleum, kan in hoofdzaken het analysevoorschrift uit het voorafgaande artikel worden gevolgd.

Nauwkeurigheid.

Een achttal duplobepalingen, uitgevoerd in acht

verschillende monsters, gaf het resultaat, samengevat in tabel II.

Tabel II.

No.	% H ₂ O		No.	% H ₂ O	
1	29.22	29.35	5	29.66	29.60
2	27.73	27.48	6	29.62	29.68
3	29.66	29.71	7	28.14	27.99
4	27.34	27.47	8	27.50	27.40

De uit deze serie bepalingen berekende geschatte standaarddeviatie bedraagt 0.093. Hieruit volgt een duplicerbaarheid van 0.31 % H₂O (95 % waarschijnlijkheid).

Discussie.

De boven beschreven methode moet beschouwd worden als een praktijkmethode, die geen volkomen exacte ondergrond heeft. Opgemerkt kan bijv. worden, dat ook bij 11° C water kan ontstaan door reactie van de organische stof. Van de aanvang af kunnen sulfonzuren of andere zuren aanwezig zijn, die bij de acidimetrische bepaling als zwavelzuur worden meegetreurd. Bovendien is niet bekend, of sulfonzuren en andere organische verbindingen invloed hebben op de ligging van het aequivalentiepunt van de potentiometrische titratie. De nadruk moge er evenwel op gelegd worden, dat de duplicerbaarheid van de bepaling zeer goed is en de methode voor de procescontrole zijn nut heeft bewezen.

Amsterdam, Augustus 1955.

¹⁾ See: Coll. Czechoslov. Chem. Commun. 16, 526-530 (1951).

De berekening van molekulgewichten uit gemeten vriespuntsdalingen

door A. E. Korvezee.

541.24.08 : 536.421.4.08

Attention is drawn to the conclusions of an article ¹⁾ on freezing-point depressions previous to that of *Hannevijk* ²⁾ on the same subject. In molecular weight calculations from these depressions the influence of non-ideality of the solution should not be neglected.

1. Kort geleden is door *Hannevijk* ²⁾ in dit tijdschrift de aandacht gevestigd op de werkwijze van *Prahl* voor de berekening van het molekulgewicht van een verbinding uit de vriespuntsdaling, die deze stof in een geschikt oplosmiddel veroorzaakt. Boven genoemde werkwijze bestaat hierin, dat men in de afleiding van de betrekking tussen het molekulgewicht *M* en de vriespuntsdaling Δ de gebruikelijke benaderingen achterwege laat. Deze benaderingen zijn de vervanging van $-\ln(1-x)$ door *x*, van de molenbreuk door de molaire verhouding en van de gemeten *T* door *T_A*. Men zou nu kunnen menen dat men, door een nauwkeurige meting op deze wijze te verwerken, inderdaad op een exacte waarde voor het molekulgewicht zou komen. Weliswaar wijst *Hannevijk* er enige malen op, dat deze werkwijze alleen voor ideale oplossingen juist is, maar toch wekt ook dit artikel de indruk, dat de daar gegeven formules als regel tot veel betrouwbaarder resultaten leiden dan de conventioneel benaderde waarde.

Deze benaderde waarde *M_H* is gegeven door:

$$M_H = 1/\Delta \cdot K \cdot \frac{G}{L/100} \quad (1)$$

met $\Delta = T_A - T$, *T_A* en *T* de stolpunten van het zuivere oplosmiddel en van de oplossing, *G* en *L* de gewichtshoeveelheden van opgeloste stof en oplosmiddel en *K* de constante van de vriespuntsdaling in dit oplosmiddel. $K = RT_A^2/100 q_A$, waarin *q_A* de smeltwarmte per gram oplosmiddel is. (Notatie in hoofdzaak volgens *Hannevijk*).

Het gebruiken van de betere benadering volgens *Prahl* heeft echter weinig zin. En wel om de volgende redenen.

Ten eerste zijn ideaal mengende stoffenparen zeldzaam en het is dus niet juist om bij een oplossing van een onbekende stof a priori ideale menging te veronderstellen.

Ten tweede kunnen de veelal optredende afwijkingen van het ideale mengen een zeer merkbare invloed hebben op het verloop van de smeltlijn en dus op het berekende molekulgewicht.

2. Desondanks kan men van een onbekende stof door middel van de vriespuntsdaling in een wille-

keurig oplosmiddel wel degelijk altijd een exacte waarde voor het molekulgewicht vinden. Dit probleem is reeds besproken in een artikel¹⁾, dat over dit zelfde onderwerp in 1946 in dit tijdschrift is gepubliceerd. Het bleek, dat men dan een groter aantal bepalingen van de vriespuntsdaling moet doen en wel bij verschillende, doch steeds lage, concentraties.

Uit elke waarneming berekent men nu het schijnbare molekulgewicht met de conventionele formule (1). Als de zo gevonden M_H -waarden tegen de gemeten vriespuntsdalingen worden uitgezet, levert extrapolatie naar $\Delta = 0$ de juiste waarde M voor het molekulgewicht.

Bovendien vindt men uit de helling van de gevonden lijnen een gegeven over de afwijking van de idealiteit in dit stelsel. Men kan er nl. de activiteit van het oplosmiddel in deze verdunde oplossing uit berekenen. Noemen wij de activiteitscoëfficiënt van het oplosmiddel γ_A , dan kan in het algemeen, wanneer de opgeloste stof geen electrolyt is, geschreven worden

$$\ln \gamma_A = \beta x^2$$

als x de molenbreuk van de opgeloste stof voorstelt. De coëfficiënt β kan nog in meer of mindere mate een functie van x zijn. Men kan nu berekenen¹⁾, dat bij kleine Δ de grootheid M_H , met $k = Q_A/RT_A$, als volgt van Δ afhangt:

$$M_H = M[1 + \frac{\Delta}{T_A} (1 + \frac{1}{2}k + \beta k)] \quad (2)$$

Uit de helling van de $M_H(\Delta)$ -lijn volgt dus direct de waarde van β in de nabijheid van $x = 0$.

Het resultaat van de toepassing van deze werkwijze op een hoeveelheid experimenteel materiaal is eveneens in het artikel van 1946 weergegeven. Het gebruikte oplosmiddel was benzeen, de onderzochte stoffen waren koolwaterstoffen. In de gereproduceerde grafieken geven de stippellijnen aan wat voor deze stoffen het verschil tussen M en M_H geweest zou zijn als de oplossingen ideaal waren geweest. Het blijkt, dat de door β veroorzaakte afwijking vooral bij alifatische koolwaterstoffen vele malen groter is. Het is dus in het algemeen zinloos om met een nauwkeurige formule het molekulgewicht van een onbekende stof te gaan uitrekenen in de veronderstelling, dat opgeloste stof en oplosmiddel ideaal mengen. Men weet dit niet van tevoren. Meent men het om een of andere reden te mogen veronderstellen, dan is het toch nog aan te raden dit, door metingen bij verschillende concentraties, aan het verloop van de $M_H(\Delta)$ -lijn te controleren.

Evenzo is het niet doeltreffend om bij hoge concentraties en grote vriespuntsdalingen te gaan werken: de punten zullen dan meestal niet meer op een rechte lijn liggen en extrapolatie van enkele waarnemingen naar $\Delta = 0$ kan een foutieve M geven. Wij zijn dus voor nauwkeurige bepalingen van een molekulgewicht gebonden aan kleine vriespuntsdalingen. Het zal wel duidelijk zijn, dat het rekening houden met Δc_p , zoals door *Hannewijk* even wordt genoemd, dan ook overbodig is.

Laboratorium voor Fysische Chemie, Technische Hogeschool, Delft.

Naschrift.

Voor berekeningen van molekulgewichten uit vriespuntsdalingen is het algemeen gebruikelijk een benaderde, „in mathematische boeien geslagen” formule te gebruiken. Ik heb er in navolging van *Prahl* op gewezen, dat men ook met de exacte formule kan werken, hoewel dit meer rekenwerk vergt. Verder heb ik betoogd dat men in geval van ideale oplossingen niet aan sterke verdunningen is gebonden, mits men de exacte formule toepast. Natuurlijk ben ik het met Professor *Korveze* volkomen eens, dat men de voorwaarde van idealiteit niet lichtvaardig moet opnemen en dat ideale oplossingen tot de uitzonderingen behoren. Dat zij echter wel bestaan, heb ik o.a. gelezen in het artikel van *Korveze*, *Heertjes*, *Hessels* en *Knip*, waar als voorbeelden genoemd worden benzeen-naphtaleen, aethanol-azijnzuur en CS_2 - CBr_4 . *Hildebrand* noemt er „by way of illustration” ook een 17-tal.

Ik was in de veronderstelling er voldoende op te hebben gewezen, dat de voorgestelde methode alleen voor een geconcentreerde oplossing mag worden toegepast, wanneer men weet, dat deze zich ideaal gedraagt en ik heb niet de indruk willen wekken, dat men molekulgewichten van onbekende stoffen nu maar klakkeloos kan gaan bepalen uit de vriespuntsdaling van de geconcentreerde oplossingen, zonder een onderzoek in te stellen naar de al of niet-idealiteit. In dit verband heb ik ook aangeraden metingen bij verschillende concentraties te verrichten. De zeer korte samenvatting kan hier misschien tot misverstand aanleiding hebben gegeven.

Het is mij bekend, dat *Bertram* de „methode *Prahl*” reeds lange tijd met succes in zijn laboratorium toepast, bijv. voor het bepalen van molekulgewichten van vetten. Als oplosmiddel gebruikt hij hierbij naph-taleen en bij wolvet salol. *Bertram* deelde dit enige jaren geleden mede in een discussie tijdens een reunie op het laboratorium voor Chemische Technologie te Delft. Zijn mededeling bracht mij er toe de berekeningswijze volgens *Prahl* te bestuderen en hoewel ik deze slechts een enkele maal heb gebruikt, leek het mij de moeite waard er in het Chemisch Weekblad de aandacht op te vestigen.

Het spijt mij, dat het door Professor *Korveze* genoemde artikel in het Chemisch Weekblad van 1946 aan mijn aandacht is ontsnapt.

Professor *Ketelaar* maakte mij er op attent, dat verschillende der gegeven formules niet door *Prahl* zijn afgeleid, doch door *van 't Hoff*. Professor *Korveze* wees nog op het grote belang van het werk van *van Laar*.

J. Hannewijk.

Vlaardingen, October 1955.

¹⁾ *Korveze*, A. E., *Heertjes*, P. M., *Hessels*, W. J. en *Knip*, K. M., Chem. Weekblad 42, 363 (1946).

²⁾ *Hannewijk*, J., Chem. Weekblad 51, 659 (1955).

Jaarbeurzen

10de Internationale Jaarbeurs der Vlaanderen gehouden te Gent 10-25 September 1955

Aan deze jaarbeurs was, met medewerking van de Vlaamse Chemische Vereniging, een tentoonstelling van „Internationale Laboratoria-uitrustingen” verbonden, als eerste in zijn soort in België.

Artilabo (Gent) exposeerde op het gebied van de chromatografie met het toestel van Graig (Quickfit & Quartz) voor de scheiding in fracties met behulp van 50 vaatjes van 25 ml. De prijs ervan bedroeg Bfr 50 000.

Verder was er de tegenwoordig steeds meer in zwang komende magnetische roerder, waarvan de vele voordelen ruimschoots opwegen tegen de weinige nadelen in het gebruik; zij zijn van zo groot belang en geven zoveel gemak, dat eigenlijk elk laboratorium enige exemplaren van deze roerder dient te hebben.

Norbert Vangele (Gent) toonde van polyaethyleen gemaakte voorwerpen op velerlei gebied. Tussen talrijke soorten trechters, doppen en slangen waren, als resultaat van een recente vinding, perfect afsluitbare kraanhevels o.a. voor bijtende vloeistoffen opgesteld, die toegepast kunnen worden op grote mandflessen, e.d.

Verrassend waren op de stand van *van Ermengem & Zn.* (Leuven) de buretten met kranen zonder plug, waarbij de hoeveelheid uitstromende vloeistof zeer nauwkeurig geregeld kan worden door een licht beweegbaar, rubber draaischijfje, voorzien van een Teflo-membraan. In de eenvoudigste uitvoering komt een dergelijke buret op niet meer dan Bfr. 50 à 60.

Voorts was er een handig en compact Bi-distillatie-toestel met een capaciteit van 1 liter/uur, verkrijgbaar voor Bfr 3750.—.

Deze Instrumentenglasblazerij zond bovendien een Van Slyke-toestel in perfecte uitvoering in.

Door de Rijksuniversiteit van Gent, in samenwerking met de Vlaamse Chemische Vereniging, was apparatuur uit de verschillende laboratoria bijeengebracht, t.w. uit het laboratorium voor Analytische Chemie (Prof. Gilles), voor Organische Chemie (Prof. Govaert), voor Pharmaceutische Chemie (Prof. Ruyssen) en voor Algemene Chemie (Prof. Goubau). Opmerkelijk is, dat men in Gent, wat de kolomchromatografie betreft, de fractieverzamelaar op basis van het tijdmechanisme veruit preferent boven die op basis van volume-, massa- of hoogteniveau-mechanisme. Het is in de praktijk gebleken, dat eerstgenoemde het gemakkelijkst en meest accuraat en bovendien het goedkoopst is. (Zie voor beschrijving: Chem. Weekblad 50, 535 (1954)). Daarnaast tonen tabellen, grafieken en apparatuur o.m. het werk der Gentse chemici op het gebied van de scheiding van vetzuren d.m.v. de „Reversed Phase” verdelingschromatografie.

Nederland werd op deze jaarbeurs vertegenwoordigd door de fa. *J. G. Vermeulen* uit Utrecht met degelijk en aantrekkelijk uitgevoerd Laboratorium-meubilair.

Als totale indruk kan gezegd worden, dat deze Eerste Internationale Tentoonstelling van Laboratoria-uitrustingen een getuigenis aflegde van een goed initiatief. En al moge dan relatief weinig nieuwe apparatuur naar voren zijn gekomen, het was desalniettemin toch zeer de moeite waard kennis te nemen van het tentoongestelde. F. Willeboordse.

Boekbeoprekingen

66.097

Catalysis, volume 2, fundamental principles (part 2), edited by *P. H. Emmett*, Gulf Research and Development Company's Multiple fellowships, Mellon Institute, Pittsburgh, Pennsylvania. Contributing authors *H. Eyring*, *H. M. Hulburt*, *W. B. Innes*, *E. L. King*, *R. B. Parlin*, *M. B. Wallenstein*, *A. Wheeler*, *B. J. Zwolinski*. Book division Reinhold Publishing Corporation, New York, 1955, VI + 473 pp., 61 fig., 53 tab., 15 × 23 cm, geb. \$ 12.—.

Het handboek van *Paul H. Emmett* tracht alles bijeen te brengen en samen te vatten wat gepubliceerd is op het gebied van katalysatoren en katalytische reacties in de chemische techniek. De eerste 2 delen behandelen algemene zaken en begrippen van de heterogene en homogene katalyse, terwijl de volgende delen gewijd zullen zijn aan gedetailleerde besprekingen van de verschillende toepassingen van katalyse. Deel 1 bevat theoriën over adsorptie, de kinetika aan oppervlakken, en hoofdstukken over het gebruik van verschillende stoffen bij en de bereiding van vaste katalysatoren (Chemisch Weekblad 51, 171 (1955)).

In het thans verschenen deel 2 zijn opgenomen een systematische indeling van de heterogene katalytische reacties in de gasphase, theoretische beschouwingen over de invloed van poriën, de eigenschappen van metalen en

halfgeleiders, wat zich afspeelt aan oppervlakken van vaste katalysatoren, en over de heterogene katalyse, benevens een uitvoerig hoofdstuk over de fysische chemie van de homogene (katalytische) reacties in de vloeibare phase. De redacteur heeft ook voor deel 2 een aantal Amerikanen bereid gevonden de afzonderlijke hoofdstukken te bewerken, de eerste 4 door medewerkers uit de industrie en de laatste 2 door personen uit universitair milieu.

De inhoud bestaat uit:

1. *W. B. Innes*. Indeling van heterogene katalytische reacties in de gasphase (104 pp.).
2. *A. Wheeler*. Reactie-snelheden en selectiviteit in katalysatorporiën (62 pp.).
3. *H. M. Hulburt*. De aard van katalysator-oppervlakken (66 pp.).
4. *H. M. Hulburt*. Aard van complexen op katalysator-oppervlakken (22 pp.).
5. *R. B. Parlin*, *M. B. Wallenstein*, *B. J. Zwolinski* en *H. Eyring*. Algemene theorieën van de heterogene katalyse (82 pp.).
6. *E. L. King*. Katalyse in homogene reacties in een vloeibare phase (120 pp.).

Uitvoerige lijsten met namen van schrijvers (12 pp.) en onderwerpen besluiten het boek.

Hoofdstuk 1 geeft met 36 tabellen (totaal 63 pp.) een aanvulling en verbetering van de indeling van katalytische

reacties in het boek „Catalysis” van S. Berkman, J. C. Morrell en G. Egloff (1940). Hoofdstuk 2 is voor een groot deel overgenomen uit „Advances in catalysis”, deel III, pp. 250—326 (1951) van W. G. Frankenburg c.s. Bij de theoretische hoofdstukken vraagt men zich af of alle beschouwingen wel van belang zijn bij katalytische reacties. Getracht is naar een zo groot mogelijke volledigheid, en daarbij is het moeilijk te vermijden, dat wel eens iets overbodigs wordt vermeld of in herhaling wordt getreden. Het boek is met ruim 900 verwijzingen naar de literatuur goed gedocumenteerd. Evenals deel 1 kan ook deel 2 worden aanbevolen aan elke physico-chemicus, die met katalytische reacties te maken heeft en het behoort te worden opgenomen in elke technische bibliotheek.

J. J. A. Blekkingh

661.715 : 665.5

The Chemistry of Petroleum Hydrocarbons, edited by Benjamin T. Brooks, Cecil E. Boord, Stewart S. Kurtz and Louis Schmerling. Reinhold Publishing Corporation, 430 Park Ave., New York 22, N.Y. Volume 1: 1954 VIII + 664 blz., 23 × 14.5 cm, geb. \$ 18.00; Volume 2: 1955, VI + 448 blz., 23 × 14.5 cm, geb. \$ 18.50; Volume 3: 1955, VII + 690 blz., 23 × 14.5 cm, geb. \$ 18.00.

Het gehele werk is opgedragen aan wijlen Vladimir N. Ipatieff en wijlen Frank C. Whitmore; in deel 1 is van beide onderzoekers een goed gelijkend portret opgenomen.

Het eerste deel behandelt het voorkomen van koolwaterstoffen in aardgasen, in benzine, in kerosine, gasoliën, smeeroliën. Het behandelt verder de samenstelling van „petroleum waxes”, types van ruwe olie, samenstelling van „shale oils”, oorsprong van petroleum, verschillende scheidingsmethodes o.a. azeotropische distillatie, selectieve absorptie, extractie door middel van oplosmiddelen, scheiding van paraffinen door middel van aducten met ureum of thiourem. De samenhang tussen de structuur van koolwaterstoffen en eigenschappen als dichtheid, brekings-index, moleculaire refractie, kookpunt wordt uitvoerig besproken. Een ruime plaats is toegekend aan de bespreking van spectroscopische methodes, ultraviolet-, infrarood- en Raman spectra, massa spectroscopie en de analytische toepassingen daarvan.

Enige hoofdstukken zijn gewijd aan de bereiding van zuivere praeparaten van alkanen, alkenen, cyclanen en aromatische koolwaterstoffen. Het is niet mogelijk om een meer gedetailleerde bespreking te geven van de rijke inhoud van dit boek, zodat ref. volstaat met de namen van de medewerkers te noemen, die de verschillende stukken hebben geschreven. J. S. Ball, C. S. Carlson, J. M. Derfer, B. F. Dudenbostel, Jr., A. W. Francis, W. A. Gruse, A. E. Hirschler, W. H. King, T. W. Legatski, D. T. MacRoberts, R. L. McLaughlin, T. S. Mertes, W. Priestley Jr., E. J. Rosenbaum, A. N. Sachanan, R. W. Schiessler, H. H. Storch, H. M. Tenney, H. M. Thorne, K. van Nes, W. S. Young.

In het tweede deel vinden wij als schrijvers van de hoofdstukken: S. Bywater, E. K. Fisher, B. S. Greensfelder, V. Haensel, J. Happel, J. Hirsch, K. K. Kearby, C. R. Kinney, L. Kramer, B. Lewis, N. A. Milas, T. H. Milliken, G. A. Mills, A. G. Oblad, N. C. Robertson, R. H. Rosenwald, F. F. Rust, A. N. Sachanan, L. Schmerling, E. W. R. Steacie, H. H. Storch, W. E. Vaughan, G. von Elbe.

In dit deel vindt men hoofdstukken over de mechanismen van de thermische ontleding van koolwaterstoffen, over thermische kalking, over samenstelling van synthetische benzines, over de bereiding van acetyleen door pyrolyse van lichte koolwaterstoffen, over pyrolytische reacties van aromatische koolwaterstoffen, over de theorie van het katalytische kraken en over de effecten van de variabelen bij het katalytische kraken. Over aromatisering en katalytische dehydrogenering, over mechanis-

men van de reacties van niet-benzoïde koolwaterstoffen, over de theorie van oxydatie van koolwaterstoffen in het algemeen. Over de oxydatie bij lage temperatuur van paraffine koolwaterstoffen en van paraffine „wax” en van olefinen. Na hoofdstukken over bereiding van z.g. synthese gas uit methaan, zuurstof en stoom volgen nog twee hoofdstukken over de partiele oxydatie van de lagere alkanen en over speciale oxydatie reacties van onverzadigde koolwaterstoffen.

In het derde deel vinden wij de volgende schrijvers: B. T. Brooks, H. C. Brown, B. B. Corson, H. L. Fisher, E. E. Gilbert, E. L. Kropa, I. E. Levine, J. M. Mavity, S. H. MacAllister, E. T. MacBee, C. D. Mackinney Jr., K. L. Nelson, M. Orchin, O. R. Pierce, H. Pines, R. E. Schaad, L. Schmerling, W. M. Smith, P. B. Stickney, C. Walling, H. E. Ungnade. Dit deel opent met een kort hoofdstuk over oxydatie van ortho-xyleen tot phtalaanhydride; hierop volgen hoofdstukken over isomerisatie van verzadigde koolwaterstoffen, chlorering van paraffinen en cycloparaffinen, fluorering van paraffinen en cycloparaffinen, nitrering van deze koolwaterstoffen en speciale chemische reacties in deze groep. Verder worden behandeld de isomerisatie van olefinen, de polymerisatie van vinyl verbindingen, polyethyleen, Diels-Alder condensaties, bereiding van benzine door polymerisatie, chemie van natuurlijke en synthetische rubbers, verschillende additiereacties van olefinen, katalytische reductie, de oxo-reactie, alkyleringen, zowel van aliphaten als van aromaten. Tenslotte korte hoofdstukken over het mechanisme van aromatische substitutie en over sulfonering en nitrering van aromatische koolwaterstoffen.

Uiteraard zijn de hoofdstukken in dit werk verschillend van omvang en kwaliteit. Het behandelde gebied is zo groot dat de schrijvers een keuze hebben moeten maken en zich in overeenstemming met de opzet van het werk beperkt hebben tot de principiële kant van het door hun behandelde gebied en niet getracht hebben een opsomming van details te geven. Over het algemeen zijn de schrijvers hierin goed geslaagd, de hoofdstukken zijn modern, ook wat aangehaalde literatuur betreft en geven een goed beeld van de huidige stand van het behandelde gebied. Het zou dan ook geen zin hebben opmerkingen over details te gaan maken. Het boek kan warm worden aanbevolen voor diegenen die met de behandelde onderwerpen te maken hebben of zich daarvoor interesseren. Druk en uitvoering zijn voortreffelijk.

J. P. Wibaut.

* * *

615.778.25

Arbeitsgemeinschaft für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen, Heft 31: Fritz Mietzsch, Chemie und wirtschaftliche Bedeutung der Sulfonamide. Gerhard Domagk, Die experimentellen Grundlagen der Chemotherapie der bakteriellen Infektionen. Westdeutscher Verlag, Köln und Opladen, 1954, 71 bladz., 12 afb., 6 tab., 1 plaat, 21 × 30 cm, DM 5.25.

De grondleggers van de toepassing der sulfonamiden als chemotherapeutica berichten in twee voordrachten op magistrale wijze over hun rijke ervaring. In de daarop volgende discussie worden nog enkele aanvullingen gegeven. Uit de aard der zaak kan in dat korte bestek slechts in zeer grote trekken een overzicht worden gegeven, maar dit is ook uitstekend en zeer lezenswaard. Belangwekkend is ook te horen, hoe men langs schijnbaar zeer kronkelende wegen tot de sulfonamiden is gekomen. Men kan slechts vermoeden hoeveel werk hieraan is besteed.

O. Wouters.

Enzymologia Acta Biocatalytica, Vol. 16, fasc. 3,4,5,6; Vol. 17, fasc. 1,2. Uitgeverij Dr. W. Junk, Den Haag, 1953—1954, Prijs per vol. (6 fasc.) f 36,—.

Bij een aankondiging van bovengenoemde afleveringen van het reeds vele malen in het Chemisch Weekblad besproken tijdschrift zij volstaan met het vestigen van de aandacht op onderstaande publicaties:

P. Kooiman, P. A. Roelofsen, S. Sweeris, Some properties of cellulase from *Myrothecium verucaria* (XVI, 237); S. Levine, A theory of multipoint binding of substrate to protein (XVI, 256, 265); H. Onrust, A. C. van der Linden, B. C. P. Jansen, Triphosphopyrithiamine and p-chloromercuribenzoate in a study on the prosthetic groups of the pyruvic acid oxidase of animal tissue (XVI, 289); H. Tauber, The oxidation of large molecules by crystalline catalase (XVI, 311); S. Hadju, A. Szent-Györgyi, The action of nitro and halocompounds on the muscle membrane (XVI, 392); L. N. Ferguson, Comments on a „Dispositive-bond theory of hydrolytic enzyme action”. (XVII, 95).

H. Veldstra.

* * *

662.612.13 : 662.75

B. P. Mullins, Ph. D., Head of Chemical Physics Dept., National Gas Turbine Establishment, British Ministry of Supply, and Chairman, A.G.A.R.D. Combustion Panel North Atlantic Treaty Organization. *Spontaneous ignition of liquid fuels*. Published for and on behalf of: The Advisory Group for Aeronautical Research and Development North Atlantic Treaty Organization, by: Butterworths Scientific Publications, London, 1955. XI + 117 pp., 18 fig., 25½ × 15½ cm, Sh. 20/— (U.K.); \$ 2.75 (U.S.A.).

Dit boek is het vierde nummer uit een serie, want het is genummerd AGARDograph No. 4, naar de eerste letters van Advisory Group Aeronautical Research Development. Zowel volgens de voorrede, als in werkelijkheid, blijkt dit werk een literatuurrecherchewerk te zijn over een onderwerp, waarvan de literatuur zo uitgebreid is, dat de schrijver, naar recensents mening, zelfs met zijn omvangrijke literatuuropgaven, lang niet alles heeft omvat, wat op dit gebied is gepubliceerd. Het onderwerp van de spontane ontbranding van vloeibare brandstoffen is een actueel onderwerp van de laatste twee decennia, waarover het laatste woord voorlopig nog wel niet zal worden gesproken. Toch dient te worden gezegd, dat de schrijver met het opstellen en de Atlantische Verdragsorganisatie met het uitgeven van dit boekwerk een nuttig werk hebben verricht, want hiermede is wat orde geschapt in de, oppervlakkig beschouwd, chaotische hoeveelheid literatuur.

Na een goed historisch overzicht worden in het tweede hoofdstuk de theoretische grondslagen afgeleid, waarna de verschillende experimentele methodes aan een grondige bespreking met daaraan gepaard een kritische beschouwing worden onderworpen. Hieraan worden acht hoofdstukken gewijd, waarbij, behalve de verschillende verwarmingsmethodes, ook de adiabatische compressiemethode worden beschouwd. Het geheel wordt uit een fysisch oogpunt benaderd, chemie moet men hier niet zoeken. Misschien daarom heeft de schrijver de reacties, welke optreden, voordat de zichtbare ontbranding optreedt, naar recensents mening, wat te vluchtig aangestipt. Daarna volgt een, uit zeer vele opgaven bijeengegaard overzicht van de temperatuur van zelfontbranding van verschillende organische verbindingen. Het is te betreuren, dat men, vermoedelijk om ruimte uit te sparen, hier de alphabetische lijst met de verschillende afkortingen in de

gegevens, achter elkaar heeft gedrukt, met als enige afscheiding een komma-punt. Hierdoor ontbreekt het in deze, belangrijke en interessante, opgaven volkomen aan overzichtelijkheid. Dat hierbij veel werk is verricht, blijkt wel uit de afzonderlijke naslaglijst, welke bij dit hoofdstuk is gevoegd.

Hierna komen de „additives”, waarvan het tetra-ethyl-lood wel de meest belangrijke is, de organische stikstofverbindingen, waaronder aniline, dat bij de eerste onderzoeken over het kloppen zulk een belangrijke rol heeft gespeeld, nog voordat men door systematisch zoeken op het tot nu toe niet te overtreffen tetra-ethyl-lood was gekomen. Over de rol, welke het lood, vermoedelijk door zijn twee oxydatietrappen, hierbij speelt, wordt niet veel medegedeeld.

In het daarop volgende hoofdstuk wordt de ontstekingsvertraging, welke reeds eerder, als het te pas kwam, is vermeld, in factoren ontleed, waarna wordt geëindigd met enige toepassingen van de in de vorige hoofdstukken bijeenvergaarde kennis op de brandgevaarlijkheid voor vliegtuigen en het kloppen van motoren. Wat hier over octaan- en cetaangetallen wordt geschreven is wel wat summier gehouden, want ook deze onderwerpen zijn een intensieve bespreking volkomen waard en ook hierin bevinden zich nog de nodige duistere punten.

De schrijver heeft zelf in het fourneren van gegevens voor dit werk een werkzaam aandeel gehad; met dit boek is wel een zeer belangrijk werk verricht. Voor ieder, die zowel uit researchoogpunt, als uit praktisch in dit (of: deze) onderwerp(en) wil verder gaan, is dit boek een onmisbare wegwijzer in de literatuur; het geeft een goede ondergrond om hierop verdere onderzoeken te baseren. Het boek wordt besloten met een bibliographie van 347 verwijzingen, een naamindex en een onderwerpindex. De uitvoering is uitstekend, band en papier van goede kwaliteit, de druk duidelijk; alleen zouden enige der figuren en graphieken duidelijker zijn geweest, als zij op een wat grotere schaal zouden zijn afgedrukt. De prijs is zeker niet hoog te noemen.

H. A. W. Scheuer.

* * *

543.8

Organic Analysis, Volume II. — Editorial Board: John Mitchell Jr., I. M. Kolthoff, E. S. Proskauer, A. Weissberger. Interscience Publishers, Inc., New York—London, 1954, VIII + 372 p., 61 fig., 15 × 23,5 cm, geb. \$ 8.50.

Zowat één jaar na het verschijnen van het eerste deel, (Chem. Weekblad, 50, 730 (1954)) beschikken we thans over Volume II van Organic Analysis. De lof van dergelijke reeksen, en van deze in het bijzonder, hoeft niet meer gezongen te worden om in te zien hoeveel dienst ze bewijzen aan vorser en analyticus. Het feitenmateriaal is te groot geworden om er nog een volledig overzicht van te kunnen blijven houden. Veiliger en minder tijdrovend is het dan, zich te verlaten op de kritische besprekingen en aanbevolen methodes van een aantal deskundigen op kwantitatief organisch-analytisch gebied. De mededeling op de omslagmap omschrijft dan ook het best de opzet van deze reeks: „... reliable and critical information about new methods and procedures reflecting the modern trend in organic analysis by emphasizing functional group analysis and instrumental techniques.”

Ook ditmaal behoren alle medewerkers, akademisch of industrieel, tot de Verenigde Staten van Amerika, doch de bibliografie is geenszins éézijdig gebleven maar quasi-volledig met bronnenopgaven uit de andere continenten.

Behandeld worden in dit tweede deel: de mikrobepaling van de karboxylgroep, de bepaling van esters, de bepaling van nitro-, nitroso- en nitraatgroepen, de toepassingen van lithiaaluminiumhydride in de organische analyse, Coulometrische bepalingen, de toepassing der polarografie in de organische analyse, methodes op basis van

de reaktiesnelheid, analyse op basis van fasenoplosbaarheid, en tenslotte een ruim theoretische behandeling van de tegenstroomverdeling. Het boek besluit met een zaakregister op de delen I en II.

Het schema van de meeste der onderdelen is hetzelfde als in Volume I: Na een inhoudstabel voor het betrokken hoofdstuk, volgt een inleidende bespreking om het onderwerp te situeren, waarna de verschillende methodes onder de loupe worden genomen, met hun voordelen en beperkingen en met de nodige aanduidingen voor de uitvoering van een aanbevolen werkwijze (reagentia, apparatuur, tabellen, berekeningen). Tenslotte de talrijke literatuuropgaven. Voor de methodes door coulometrie,

polarografie, reaktiesnelheid, fasenoplosbaarheid en tegenstroomverdeling worden evenwel slechts algemene richtlijnen verstrekt en mogelijke gebieden van toepassing aangegeven of gesuggereerd. Afgezien is daar van een opsomming van alle mogelijke gevallen.

In het algemeen echter is alles gericht op een duidelijke en praktische, zowel als betrouwbare en kritisch gekozen voorstelling van elk onderwerp, met het klaarblijkelijk gevolg dat ook Volume II een handige hulp zal zijn voor de problemen die zich in organisch-analytisch werk zo veelvuldig kunnen voordoen.

R. De Vlieghere.

Personalia

M. A. C. Theunissen Sr. †.

Op 4 November is de heer M. A. C. Theunissen Sr. in zijn woonplaats Amsterdam plotseling overleden. De heer Theunissen, die reeds meer dan 35 jaren de advertentiewinning voor de N.V. D. B. Centen's Uitgeversmaatschappij verzorgde, heeft er o.a. belangrijk toe bijgedragen om een der doelstellingen van de Redactiecommissie van het Chemisch Weekblad een grote stap nader tot verwerkelijking te brengen, waardoor de laatste jaren de advertentiepagina's tot een belangrijke en vrijwel volledige bron van informatie voor de lezers zijn geworden.

Voor al door de even opgewekte als vlotte wijze waarop de heer Theunissen zijn niet gemakkelijke taak verrichtte, doch ook door het succes, dat hij daarbij voor het Chemisch Weekblad boekte, zal de herinnering aan deze markante figuur ook op de bureaux van de Koninklijke Chemische Vereniging steeds levend blijven.

* * *

Bij de N.V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij, Hoofdkantoor te 's-Gravenhage, zijn in het tijdvak 2 September-2 November 1955 in dienst getreden de heren Ir. J. A. van der Ploeg en Ir. P. Schenk en bij het Koninklijke/Shell-laboratorium te Amsterdam de heren Dr. G. J. van Amerongen, Drs. J. H. Caro, Drs. S. Herzberg, Ir. H. Th. Philippi, Dr. Ing. G. W. van Raamsdonk, Dr. G. Schuur en Ir. F. Wattimena.

* * *

Aan de Vrije Universiteit te Amsterdam zijn geslaagd voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde, letter f, de heren P. Bennema en R. Ph. van Hoeven.

* * *

Aan de Universiteit te Leiden is bevorderd tot doctor in de wis- en natuurkunde, op proefschrift „Dielectric behaviour of polyvinylacetate in toluene“, de heer L. K. H. van Beek, geboren te Oostvoorne; idem, op proefschrift „Thermodynamic and dimensional properties of polymer molecules in solution“, de heer A. Dijkstra, geboren te Marssum.

* * *

Aan de Universiteit te Leiden is geslaagd voor het doctoraal-examen wis- en natuurkunde, de heer J. C. A. M. Witkamp, idem, voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde, letter f, de heren J. Fabius en W. van der Hoek.

Verenigingsnieuws

Mededelingen van het Secretariaat

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

Candidaat-leden.

- Broekhuijsen (R.), chem. stud., Amsterdam-C., Langebrugsteeg 13 III;
- Heijting (Mej. C.), chem. stud., Amsterdam-Z., Deurloosstraat 127 III; beiden voorgesteld door Prof. Dr. J. A. A. Ketelaar en Dr. J. Kooy, beiden te Amsterdam.
- Marsman (J. W.), chem. stud., Utrecht, van der Mondestraat 145; voorgesteld door Dr. H. A. Cysouw te Utrecht en Drs. H. J. Wigman te Lunteren.
- Tamminga (Ir. S. K.), Schiedam, Vlaardingerdijk 191 B, bact. Keuringsdienst van waren te Rotterdam; voorgesteld door Dr. F. Hoeke en Dr. H. de Graaf, beiden te Rotterdam.

- Vos (H. L.), pharm. stud., Leiden, Rapenburg 12; voorgesteld door Dr. F. Hoeke en Dr. H. Onrust, beiden te Rotterdam.

- Zwanenburg (B.), chem. cand., Groningen, P. Campersingel 5A; voorgesteld door Prof. Dr. J. M. van der Zanden te Groningen en Dr. T. van der Linden te Voorburg.

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

- Blz. 36: Boes (A.), chem. cand., Tienhoven (U.), Laan van Niftarlake 46.
- „ 42: Brouwer (Dr. L. G.), Rotterdam-N., Berglustlaan 65 B.
- „ 58: Frissel (M. J.), chem. cand., Utrecht (Tuindorp), Prof. A. Mayerlaan 22.
- „ 60: Gils (Ir. W. F. van), Vlaardingen, Riouwlaan 58.
- „ 72: Hoogendoorn (P.), chem. cand., Utrecht, v. L. van Sandenburglaan 50.
- „ „: Hoogsteen (Drs. K.), Pasadena 4, Cal., Gates and Crellin, Inst. of Techn.
- „ 75: Ipenburg (K. van), chem. cand., Zeist, van Reenenweg 24.
- „ 87: Kuhlmaier (J. H.), chem. cand., Haarlem, Voorhoutstraat 3.
- „ 96: Marches (J.), 's-Gravenhage, Groenmarkt 31.
- „ 103: Noord (Drs. K. G. de), Gouda, Schiel. Hoge Zeedijk 3.
- „ 118: Schenk (Ir. P.), 's-Gravenhage, Waalsdorperweg 171.
- „ 124: Soons (Dr. J. B. J.), Utrecht, Rubenslaan 109.
- „ 127: Stigter (Dr. D.), Amsterdam-Z., Nic. Maesstraat 47 III.
- „ 142: Wal (Ir. P. van der), Baarn, G. Flincklaan 17.
- „ 149: Zeggeren (Drs. F. van), Ottawa, Canada, 3 Redpathstraat.

Recueil-abonnement 1956.

Ten gevolge van de sterk gestegen kosten van exploitatie zal het abonnement op het Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas voor niet-leden van de K.N.C.V. met ingang van 1 Januari 1956 exclusief porto-kosten van f 25,- tot f 30,- per jaar worden verhoogd. Voor portokosten zal f 1.50 in rekening worden gebracht.

Voor donateurs en leden van de K.N.C.V. blijft de oude prijs gehandhaafd.

Voorziening in vacatures.

Verbetering.

Op blz. 795 van het Chemisch Weekblad dient de naam van de als no. 2 geplaatste candidaat in de voordracht voor de vacature Prof. Dr. H. Gerding, in de Redactiecommissie van het Chemisch Weekblad ten rechte te luiden: Dr. E. C. Kooyman, Amsterdam.

Secties

Nederlandse Keramische Vereniging

Sectie van de Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging.
Sectie van de Nederlandse Natuurkundige Vereniging.

Vergadering

op Vrijdag 16 December 1955

in de collegezaal van het Van 't Hofflaboratorium der Rijksuniversiteit, Sterrenbos 19, Utrecht.

11.00-11.45 h: Dr. E. W. Gorter (Natuurkundig Laboratorium der N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken te Eindhoven), „Kristalchemie en verzadigingsmagnetisatie van ferromagnetische spinellen“.

- 11.45–12.30 h: A. F. Tjassens Keiser (Koninklijke Nederlandse Hoogovens en Staalfabrieken N.V. te IJmuiden), „Problemen bij basische Siemens-Martinovengewelven”.
- 12.45–14.00 h: Gelegenheid tot het gebruiken van een gemeenschappelijke koffiemaaltijd in Café Restaurant „De Poort van Kleef”, Mariaplaats 7 te Utrecht. Kosten f 2.75 exclusief 15 % bediening.
- 14.15–15.15 h: Dr. Ir. D. Thoenes (Rijkswegenbouwlaboratorium der Rijkswaterstaat, 's-Gravenhage), „De wrijvingscoëfficiënt van klinkers”.
- 15.15–16.00 h: N. W. Smit (Keramische fabriek der N.V. Philips Gloeilampenfabrieken, Eindhoven), „Alkalivrij porselein”.
- Ir. G. van Gijn, Secretaris.

Vergadering op 26 en 27 April 1956 te Maastricht. Voorlopige mededeling.

Op 26 en 27 April 1956 zal door de N.K.V. te Maastricht een vergadering met excursies worden gehouden. Sprekers zijn Ir. K. L. A. van der Leeuw (Over cement), Prof. Dr. H. Salmang en Dr. H. Harkort (over fijnkeramiek); een vierde voordracht zal gewijd zijn aan een „kunstzinnig” keramisch onderwerp. De eerste dag zal tevens een huishoudelijke vergadering worden gehouden.

Sectie voor Organische Chemie.

Er zijn nog enkele leden van de Sectie voor Organische Chemie die hun contributie over het jaar 1955 nog niet hebben voldaan! Op hen wordt een dringend beroep gedaan om dit bedrag ad f 1.— alsnog ten spoedigste over te maken op Giro nr. 623368 ten name van de Penningmeester der Sectie, Prof. Schoemakerstraat 91, Delft.

Nederlandse Vereniging voor Klinische Chemie. (Sectie der Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging)

Vergadering op Zaterdag 19 November 1955.

Ochtendvergadering. Aanvang 10.45 h.

In de Collegezaal van de Interne Afdeling van het Stads en Academisch Ziekenhuis, Catharijnesingel 101 te Utrecht, zal op uitnodiging van de Nederlandse Vereniging voor Haematologie een gecombineerde „paneldiscussion” worden gehouden over:

De bepaling van de prothrombinetijd in de kliniek als controle bij de behandeling met anticoagulantia.

Deelnemers aan deze paneldiscussion zijn:

G. A. Lenstra.
Dr. K. Kok.
Dr. Th. Strengers.
Mej. E. T. v. d. Pol.
P. J. van Waeningh.
H. K. Kettenborg.
Prof. Dr. F. J. L. Jordan.
Chairman: Dr. S. I. de Vries.

Lunch. Na afloop van de paneldiscussion zal een gemeenschappelijke lunch plaats vinden in Restaurant Smits, Vredenburg 14 te Utrecht. De prijs bedraagt f 2.75.

Zij die aan de lunch wensen deel te nemen, wordt verzocht zich tijdig (lieft voor 14 November) op te geven bij de Secretaris, Racinelaaan 17, Utrecht.

Middagvergadering. Aanvang 14.00 h.

In de Collegezaal van het Fysisch Laboratorium, Bijlhouwerstraat 6 te Utrecht.

14.00 h: Opening door de Voorzitter.

14.05–14.25 h: Dr. J. de Wael (Hoofd Laboratorium voor Medische Veterinaire Chemie, Utrecht). Differentiaaldiagnose van goedaardige en kwaadaardige tumoren bij honden met behulp van papierelectrophorese. Discussie.

14.30–14.50 h: Dr. M. J. Schulte (Hoofd Laboratorium v. h. Gemeente Ziekenhuis te Arnhem). De samenstelling der bloed-eiwitten bij het pasgeboren kind. Discussie.

14.55–15.15 h: Dr. J. C. M. Verschure (Hoofd Biochemisch Laboratorium Interne Afd. S.A.Z.U.). Over bili-lipoproteïne. Discussie.

15.20–15.45 h: Drs. J. B. J. Soons (Hoofd Laboratorium St. Antonius Ziekenhuis, Utrecht). De praktische betekenis der klinisch chemische analyse bij hartoperaties onder onderkoelings-narcose. Discussie.

15.50–16.10 h: Dr. C. L. J. Vink (Hoofd Laboratorium Kinder-afdeling Acad. Ziekenhuis, Leiden). Invoering van het begrip

„Halveringstijd” bij het onderzoek van de leverfunctie. Discussie.

16.15 h: Sluiting.

Dr. J. C. M. Verschure, Voorzitter.
Ir. O. Meulemans, Secretaris.

Chemische Kringen

Chemische Kring Breda. Op Dinsdag 15 November 1955 zal in Hotel „Het Wapen van Nassau”, Prinsenkade 7, om 20.00 uur spreken: Drs. A. H. van Rij (Breda) over *Babylonië*. Introductie is gaarne toegestaan.

* * *

Haagse Chemische Kring. Voordracht op Dinsdag 15 November om 20.00 uur in Diligentia, Lange Voorhout 5, 's-Gravenhage. Dr. J. W. Pette, Hoofddirecteur van het Nederlands Instituut voor Zuivelonderzoek te Ede, spreekt over *Onderzoekingswerk, verricht aan het Nederlands Instituut voor Zuivelonderzoek*.

* * *

Haarlemse Chemische Kring. Verbetering van pag. 816. Vergadering op Maandag 14 November om 20.00 uur in het Kennemer Lyceum te Overveen. Dr. H. de Bruyn (in dienst van de Staatsmijnen, gedetacheerd bij de KEMA te Arnhem) zal spreken over *Het Nederlandse reactor-project voor de elektriciteitsvoorziening*. Introductie toegestaan.

* * *

Zwolse Chemische Kring. Vrijdag 18 November des avonds om 8 uur zal in Hotel Peeters te Zwolle, Dr. J. S. Faber, conservator aan het Pharmaceutisch Laboratorium der R.U. te Groningen spreken over *Enige moderne volumetrische bepalingsmethodes*.

Naast de snelle en uitgebreide ontwikkeling op het gebied der z.g. instrumentele analyse worden geregeld nieuwe analysemethoden ontwikkeld op het meer „klassieke” terrein der gravimetrie en titrimetrie, waarbij in de regel met een eenvoudige apparatuur kan worden volstaan. Door uitbreiding te geven aan het zuur-base-begrip volgens Arrhenius, hebben vooral Brönsted en Lewis de grondslag gelegd voor de titratiemethodes in niet-waterige oplosmiddelen, terwijl Schwarzenbach voortbouwend op de gedachtegang van Lewis de titratie van metaalionen met behulp van z.g. complexionen (bepaalde chelaat-vormers) ontwikkelde.

Aan de hand van deze theorieën zal het principe van de titratie in niet-waterige oplosmiddelen en van de complexometrie worden uiteengezet en aan de hand van praktijk-voorbeelden toegelicht.

Commissies

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

Aan de heren J. van den Boomgaard en R. Dijkstra werd op 14, resp. op 17 October 1955 het U.T.K.-diploma uitgereikt.

Mededelingen van verwante verenigingen

Société Belge de Biologie Clinique.

Wetenschappelijke bijeenkomsten in 1956.

Internationaal Congres in 1957.

De voorlopige aankondiging van de beide in 1956 te houden jaarlijkse wetenschappelijke bijeenkomsten vermeldt:

14 April 1956 te Brussel
en 10 November 1956 te Gent.

Tevens ontvingen wij bericht, dat het eerstvolgende Congrès International de Biologie Clinique in 1957 te Brussel zal worden gehouden.

Mededelingen van verschillende aard

The Institute of Metals.

Metalen bij lage temperaturen.

Bijeenkomst 7 December 1955, Londen.

Teneinde de verschillende aspecten voor metalen van een recente Parijse conferentie over lage temperaturen onder de aandacht van de metallurgen te brengen, zal door het Metal Physics Committee of the Institute of Metals een in Londen te houden bijeenkomst worden gearrangeerd. Na een korte introductie van Prof. Sir Francis Simon, Hoogleraar in de Thermodynamica, waarin uiteengezet zal worden waarom de lage tem-

peraturen van toenemend belang worden voor de metallurg zullen Dr. P. L. Smith en Dr. H. M. Rosenberg rapport uitbrengen over de recente Parijse conferentie.

De sprekers zullen een deel van het werk op het gebied van de geleidbaarheid voor warmte en voor electriciteit de revue laten passeren, evenals enige mechanische eigenschappen bij lage temperaturen (inwendige wrijving, elastische eigenschappen, vermoeidheidsverschijnselen enz.).

De bijeenkomst zal op Woensdag 7 December 1955 om 18.30 in 4 Grosvenor Gardens, Londen S.W. 1, worden gehouden. Bezoekers zijn ook zonder toegangskaarten welkom.

Bond voor Materialenkennis.

Werkplan Leergangen 1955/1956.

De werkplannen voor de leergangen CC₁, Corrosie, CK₁, Kunststoffen, CM₂, Materiaaleigenschappen van staal en gietijzer en CW₂, warmtebehandeling van ongelegeerd staal en gietijzer, welke dezer dagen zijn verschenen vermelden o.a. voor al deze leergangen de plaats, aanvang en docent benevens de eraan verbonden kosten.

Inschrijvingen kunnen per brief of telefonisch worden opgegeven aan het Bureau van de Bond voor Materialenkennis, Koninginnegracht 41, 's-Gravenhage, Telefoon Vakvoorlichting K 1700-110790.

Internationale Technische Hulp.

Het Bureau voor Internationale Technische Hulp, Alexanderstraat 14, 's-Gravenhage, deelt mede, dat zij een aanvraag ontving op het terrein van de industriële chemie.

Het betreft een uitzending naar Irak voor drie maanden (per December 1955). De job description IRQ 82.4 vermeldt de volgende bijzonderheden:

Duties: 1. To assist the Directorate of Industries of the Ministry of Economy in the organisation of the newly established laboratory for industrial chemical research and control.

2. To advise on the training of the Iraqi staff of the laboratory in the up-to-date methods of laboratory research and control, including those in the field of spectroscopy and radiation.

The new laboratory comprises a unit for spectroscopic and radiation measurement. The industries served by the Laboratory are: cement, sugar, tanning, soap, alcohol, oil, textile, ceramics.

Sollicitaties liefst voor 2 December 1955 bij het Bureau voor Internationale Technische Hulp, Alexanderstraat 14, 's-Gravenhage.

Wij ontvangen:

(162) Van Pieterman N.V. een geïllustreerd pamflet over Leidingen van Pyrex glas.

(163) Van de Kon. Machinefabriek Gebr. Stork & Co. N.V. Hengelo, Stork Nieuws, October 1955.

(164) Van de N.V. Handelsmaatschappij H. J. Gregorius, Amsterdam, de 320 bladzijden tellende, aantrekkelijk uitgevoerde catalogus No. 60 „Jenaer Glas für Laboratorien“.

Door de zeer overzichtelijke inhoud zal deze catalogus zeker aan zijn doel beantwoorden. De directe aanleiding voor het verschijnen ervan is het feit dat de bouw van de nieuwe modern ingerichte fabrieken te Mainz thans voltooid is.

Vraag en Aanbod

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

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

Ter overneming gevraagd:

2e plaatsing.

- * Mineralen voor onderwijsdoeleinden.
- * Stalen 4 laden kast (folio).
- * Holleman, Leerb. d. anorg. chem. 1947 of later.
- Glasstone, Theoretical chemistry.

Wil de aanbieder van de aangeboden boeken op blz. 765-777 beginnende met Lueger Lexicon der gesamt. Technik 10 dln t/m

Recueil 1921-1950

zijn naam en adres aan het Redactie bureau bekend maken?

Ter overneming aangeboden:

1e plaatsing.

- * Treadwell, Kurz. Lehrb. d. anal. Chem. I, II, 1930.
- Dolch, Betriebsmittelkunde f. Chemiker 1929.
- Dingemans, Electrochemie 1932.
- Krause, Maschinenkunde f. Chemiker 1926.
- Krachtwerktuigen, Stoom 1933.
- Bethmann, Kolbenpumpen u. Zentrifugalpumpen 1923.
- Rechtskundige encyclopaedie voor iedereen I, II 1934.
- Riemsdijk, Bacteriologische-serologische meth. en recepten 1941.
- Vedder, Leerb. d. bacteriologie en immunologie 1941.
- Mellor, Modern inorganic chem. 1927.
- Korevaar-Ellerbroek-Fortuin, Titelbeschrijving aan de Bibl. d. T.H. Delft 1933.
- Folia Microbiologica 1-5 (1912-1918).

Aangeboden betrekkingen

Zie de advertenties in no. 45.

N.V. Organon te Oss zoekt voor haar octrooiafdeling een chemicus die belast zal worden met het classificeren van octrooien, het uitvoeren van reches, het opstellen en behandelen van octrooiaanvragen.

N.V. Bjerbrouwerij „De Drie Hoefijzers“ te Breda vraagt voor haar bedrijfslaboratorium een bekwaam chemicus (Dr., Drs. of Ir.).

N.V. Gebr. Nagtegaal, Fabriek van Vuurvaste Producten, te Gouda zoekt voor hun bedrijf een chemisch-technisch medewerker (academische of gelijkwaardige opleiding).

Gevraagde betrekkingen

892. Scheikundig ingenieur, in het westen van het land, wenst zijn vrije tijd productief te maken met het geven van adviezen, het verrichten van literatuurstudie en vertaalwerk.

Agenda van vergaderingen

- 14 Nov.: Haarlemse Chemische Kring (Overveen): Dr. H. de Bruyn, Het Nederlandse reactor project voor de electriciteitsvoorziening. Zie Chem. Weekblad pg. 816 en 833.
- 14 Nov.: Rotterdamse Chemische Kring (Rotterdam): Dr. J. C. M. Verschure, Klinisch-chemisch onderzoek bij ziekten van lever en galwegen. Zie Chem. Weekblad pg. 817.
- 15 Nov.: Haagse Chemische Kring ('s-Gravenhage): Dr. J. W. Pette, Onderzoekingswerk, verricht aan het Nederlands Instituut voor Zuivelonderzoek. Zie Chem. Weekblad pg. 833.
- 15 Nov.: Chemische Kring Breda (Breda): Drs. A. H. van Rij, Babylonië. Zie Chem. Weekblad pg. 833.
- 17-18 Nov.: Stichting het Veiligheidsinstituut (Amsterdam). Veiligheidsdagen. Zie Chem. Weekblad pg. 700.
- 18 Nov.: Zwolse Chemische Kring (Zwolle): Dr. J. S. Faber, Enige moderne volumetrische bepalingsmethodes. Zie Chem. Weekblad pg. 833.
- 18 Nov.: Bond voor Materialenkennis, Kring Metalen (Utrecht). Men zie het programma in Chem. Weekblad pg. 763.
- 19 Nov.: Ned. Vereniging voor Klinische Chemie (Utrecht). Paneldiscussie en vergadering. Zie het volledige programma in Chem. Weekblad pg. 833.
- 7 Dec.: The Institute of Metals (London). Rapport Parijse conferentie over lage temperaturen. Zie Chem. Weekblad pg. 833.
- 16 Dec.: Nederlandse Keramische Vereniging (Utrecht): Vergadering. Zie het volledige programma in Chem. Weekblad pg. 832.

Voor de agenda van later in 1955 vallende, in het Chemisch Weekblad aangekondigde, bijeenkomsten, zie pag. 592.

Voor agenda's van belangrijke internationale bijeenkomsten zie blz. 94-96, 277-278 en 592-594.