

# CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE KONINKLIJKE NEDERLANDSE CHEMISCHE VERENIGING

## INHOUD

	Bladz.		Bladz.
<b>Verhandelingen, Overzichten, Verslagen.</b>	329	(Verbetering). — Zomervergadering 1956. — Examens voor Analyst.	
Drs. P. J. Gellings, Polarisatiecurves en hun gebruik bij het corrosieonderzoek.		<b>Mededelingen van verwante verenigingen.</b>	342
Dr. M. Verzele, Bijdrage tot het opsporen van fenolaldehyde harsen in schilderijen.		<b>Mededelingen van verschillende aard.</b>	343
<b>Boekbesprekingen.</b>	339	<b>Wij ontvingen.</b>	343
<b>Personalia.</b>	342	<b>Vraag en Aanbod.</b>	343
<b>Verenigingsnieuws.</b>	342	<b>Aangeboden betrekkingen.</b>	344
Mededelingen van het Secretariaat. — Raad van Overleg.		<b>Agenda van vergaderingen.</b>	344

## Verhandelingen, Overzichten, Verslagen

### Polarisatiecurves en hun gebruik bij het corrosieonderzoek

door P. J. Gellings

541.135.6 : 620.19

Laboratorium van Werkspoor N.V., Amsterdam.

In this article a review is given of polarisation curves and their uses in corrosion research. After a discussion of some fundamental concepts needed in the study of polarisation curves, the main causes of polarisation are reviewed. The application of these principles is discussed for several important cases such as corrosion under hydrogen evolution, cathodic protection and passivation.

Also attention is called to the many problems in these fields which are still awaiting their solution.

#### 1. Inleiding.

Bij het onderzoek naar de corrosie van metalen gaat het in verreweg de meeste gevallen om de bestudering van het gedrag van metalen in waterige elektrolytoplossingen. We zullen ons in dit artikel dan ook tot dit gebied beperken.

Men kan dit corrosieonderzoek op vele verschillende manieren aanpakken. Zo is een belangrijk gebied dat van de relatieve stabiliteit van metalen en hun verbindingen in waterige oplossing; een uitgebreide behandeling hiervan is gegeven door *Pourbaix*<sup>1)</sup>. Ondanks de algemeenheid van deze onderzoeken is het toepassingsgebied in de praktijk toch betrekkelijk klein. De reden hiervan is dat men op deze manier niets te weten komt over de snelheden van de optredende reacties doch alleen kan concluderen of een reactie op zal treden of niet.

Het is dan ook de bedoeling van dit artikel om juist de kinetika van de corrosiereacties nader te bespreken en daarbij zal blijken dat de bestudering van polarisatiecurves daarvoor een belangrijk hulpmiddel is. Behalve een overzicht van op dit gebied reeds verrichte

onderzoekingen zal ook gewezen worden op de mogelijkheden die hier nog liggen voor toekomstig onderzoek.

Begonnen zal worden met een korte bespreking van enkele belangrijke grondbegrippen die nodig zijn voor de bestudering van polarisatiecurves. Na een behandeling van de oorzaken van de polarisatie zullen dan de eigenschappen van de polarisatiecurve besproken worden. Hierna zullen de kathodische en anodische polarisatie apart behandeld worden aan de hand van enkele toepassingen. Tenslotte zal dan nog gesproken worden over de invloed van de passivering op de polarisatiecurve.

#### 2. Algemene grondbegrippen.

##### *Potentiaal.*

Als een electrode, bijvoorbeeld een metalen staaf, in een elektrolytoplossing geplaatst wordt, zal hij een elektrische lading krijgen ten gevolge van electrochemische reacties die aan het grensvlak op gaan treden. Dit veroorzaakt dan een potentiaalverschil tussen het metaal en de omringende oplossing.

Om nu deze reacties en het aandeel van het metaal daarin te bestuderen tracht men dit potentiaalverschil te meten. Zoals echter door *Guggenheim* <sup>2)</sup> en later door *de Groot* en *Tolhoek* <sup>3)</sup> bewezen is, kan een potentiaalverschil tussen twee fasen van verschillende chemische samenstelling niet gemeten worden.

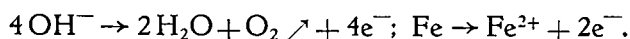
Wat wel gemeten kan worden is het potentiaalverschil tussen de klemmen (van hetzelfde metaal) van het meetinstrument. Als dus een tweede (verschillende) electrode in de oplossing geplaatst wordt en de electrodes worden verbonden met de klemmen van het meetinstrument dan wordt het „potentiaalverschil der electrodes” gevonden. Als algemene vergelijkings-electrode wordt de 1 N waterstofelectrode gebruikt waarvoor aangenomen wordt dat het potentiaalverschil met de oplossing exact 0 is.

Voor praktische metingen wordt vaak de calomel-electrode gebruikt, doch dit is een secundaire standaard die geijkt wordt op de waterstofelectrode <sup>4)</sup>.

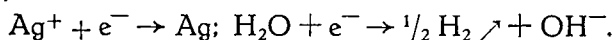
#### Electrodes <sup>5)</sup>.

We onderscheiden twee soorten electrodes: *anode* en *kathode*.

Als een electrode electronen opneemt uit ionen, atomen of moleculen van de omgeving (met inbegrip van het eigen kristalrooster) wordt hij een *anode* genoemd en de eraan optredende reactie een *oxidatie*. Voorbeelden zijn:



Als een electrode electronen afstaat aan ionen, atomen of moleculen van de omgeving wordt hij een *kathode* genoemd en de begeleidende reactie een *reductie*, bijv.:



#### Standaardpotentialen.

De potentiaal die een electrode aanneemt tengevolge van een daaraan optredende electrochemische reactie: gereduceerde vorm  $\rightleftharpoons$  geoxydeerde vorm +  $n\text{e}^-$  wordt gegeven door de vergelijking van *Nernst* die bij 25° C luidt:

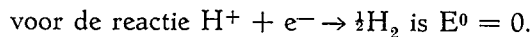
$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \log_{10} \frac{(\text{red})}{(\text{ox})}.$$

Hierin is  $E$  de potentiaal. (Red) en (ox) geven de concentratie van de gereduceerde resp. de geoxydeerde vorm. In die gevallen waar men niet meer met ideale oplossingen te maken heeft moet men in plaats van de concentraties de activiteiten gebruiken, zie daarvoor de uitgebreide behandeling in *Harned* en *Owen*. <sup>6)</sup>

Als de verhouding van de concentraties of activiteiten 1 is geldt:

$$E = E^0$$

en men noemt  $E^0$  de *standaardpotentiaal* van de beschouwde reactie. De bovengenoemde afspraak betreffende de 1 N waterstofelectrode kan dus als volgt uitgedrukt worden:



Wanneer op een electrode verschillende reacties gelijktijdig plaats vinden ligt de potentiaal tussen de *Nernst*-potentialen van de afzonderlijke reacties en men spreekt van de *mengpotentiaal*. De verschillen tussen de *Nernst*-potentialen van de afzonderlijke reacties en deze mengpotentiaal noemt men de *overspanning*. Wanneer de *Nernst*-potentiaal van één of meer

der reacties niet gedefinieerd is of niet berekend kan worden spreekt men van de *rustpotentiaal*.

Er heerst in deze gevallen, waar geen uitwendige stroom loopt, aan het oppervlak van de electrode een dynamisch evenwicht. De snelheid van de kathodische reacties is dan dus tegengesteld gelijk aan die van de anodische en men spreekt van de *uitwisselstroom* (exchange current, Auswechselfstrom) die uitvoerig besproken wordt door *Gerischer* <sup>7)</sup> <sup>8)</sup>.

#### Polarisatie.

In het geval dat de uitwendige stroom niet nul is blijkt in het algemeen de potentiaal van de electrode niet meer gelijk te zijn aan de rustpotentiaal. Bij een anode is de potentiaal verhoogd en bij een kathode verlaagd ten opzichte van de rusttoestand. Dit verschijnsel noemt men *polarisatie* en het verschil tussen de rustpotentiaal en de potentiaal in de gepolariseerde toestand noemt men ook weer de *overspanning*.

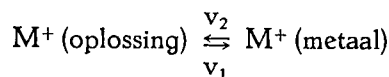
Er zijn drie factoren die tezamen de totale polarisatie van een electrode veroorzaken.

1. Weerstandspolarisatie: De concentratie van de oplossing in de omgeving van de electrode verandert als er een stroom loopt en soms wordt bovendien een oxide- of zouthuid gevormd. Hierdoor verandert de weerstand en daarmee de  $iR$  — bijdrage tot de gemeten potentiaal (zie bijv. het werk van *Falk* en medewerkers <sup>9)</sup> <sup>10)</sup>).

2. Concentratiepolarisatie: Tengevolge van de onder 1. genoemde concentratieveranderingen zullen ook de *Nernst*-potentialen veranderen en daarmee de potentiaal van de electrode <sup>11)</sup>.

Door de experimentele omstandigheden geschikt te kiezen, bijv. door goed roeren van de oplossing, de vergelijkings-electrode in nauw contact brengen met de onderzochte electrode (met behulp van een *Haber-Luggin* capillair <sup>12)</sup>) kunnen deze twee bijdragen tot de totale polarisatie sterk verminderd worden; zij zullen daarom in de rest van dit artikel niet nader bestudeerd worden. Dit wil niet zeggen dat ze onder bepaalde omstandigheden niet van belang kunnen zijn, doch in de meeste gevallen vallen ze weg naast de derde oorzaak van polarisatie.

3. Activerings- of chemische polarisatie. We zullen hier wat dieper op ingaan aan de hand van de reactie:



waarin  $v_1$  en  $v_2$  de reactiesnelheden in de aangegeven richtingen zijn.

In figuur 1 wordt schematisch de vrije energie van een ion in de omgeving van het electrodeoppervlak gegeven. Om te kunnen reageren moet een ion eerst de activeringsenergie  $Q$  overwinnen en activeringspolarisatie treedt op omdat deze activeringsenergie op verschillende wijze van de electrodepotentiaal afhangt voor de twee reactierichtingen <sup>5)</sup> <sup>13)</sup> <sup>14)</sup>.

In het geval van evenwicht is de vrije energie van de ionen in het metaal en in de oplossing gelijk. Als nu de electrodepotentiaal met  $\Delta E$  verhoogd wordt neemt de vrije energie met  $F\Delta E$  per gramion toe voor ionen aan het oppervlak van de electrode.  $F$  is hierin de Faraday, dat is de elektrische lading van 1 gramion eenwaardige ionen. We schrijven nu voor de fractie

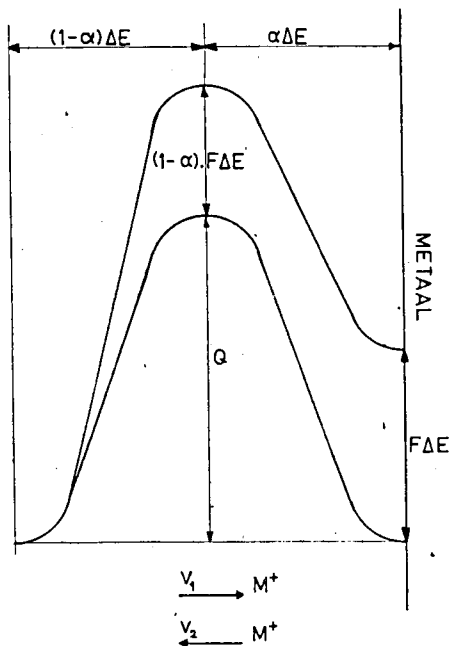


Fig. 1. Vrije energie van een ion in de omgeving van het elektrodeoppervlak.

van het totale potentiaalverschil dat ligt tussen het elektrodeoppervlak en het maximum van de vrije-energie-curve  $\alpha\Delta E$  ( $0 < \alpha < 1$ ). Dan is dus de fractie tussen dit maximum en het inwendige van de oplossing  $(1-\alpha)\Delta E$ . Het maximum der vrije energie wordt met  $(1-\alpha)F \cdot \Delta E$  per gramion verhoogd voor reactie 1. Daar de basis rechts met  $F\Delta E$  verhoogd is, is de relatieve hoogte voor reactie 2 verminderd met  $\alpha F \cdot \Delta E$  per gramion.

Hieruit tezamen met de theorie van de snelheid van chemische reacties<sup>15)</sup> volgt dat:

$$v_1 = k_1' a_{M^+} \cdot e^{-\{Q + (1-\alpha)F\Delta E\}/RT} = k_1 a_{M^+} \cdot e^{-(1-\alpha)F\Delta E/RT} \quad (1)$$

$$v_2 = k_1' a_M \cdot e^{-\{Q - \alpha F\Delta E\}/RT} = k_2 a_M \cdot e^{\alpha F\Delta E/RT} \quad (2)$$

waarvan  $v$  = reactiesnelheid,  $k'$  en  $k$  = constanten (afhankelijk van de temperatuur),  $a_i$  = activiteit van soort  $i$  en  $Q$  = activeringsenergie.

Met behulp van deze vergelijkingen zien we dat verhogen van de electrodepotentiaal – bijv. door de elektrode te verbinden met de positieve pool van een accu en een hulpelektrode in dezelfde oplossing, met de negatieve pool – de reactie 2, het oplossen van metaal, zal versnellen en reactie 1, het neerslaan van metaal, vertragen. Verlagen van de potentiaal heeft, zoals uit een analoge redenering met  $\Delta E < 0$ , volgt, het tegenovergestelde effect.

Tegelijkertijd hebben we in de vergelijkingen (1) en (2) het verband tussen potentiaal en stroom ( $i$ ), daar de stroomsterkte en de reactiesnelheid evenredig zijn:

$$i = (v_1 - v_2) \times \text{aantal electronen dat aan de reactie deelneemt} \times F.$$

Deze relatie geeft de vergelijking van de polarisatie-curve die in het hier behandelde geval luidt:

$$i = C_1 a_{M^+} \cdot e^{-(1-\alpha)F\Delta E/RT} - C_2 a_M \cdot e^{\alpha F\Delta E/RT} \quad (3)$$

waarin  $C_1$  en  $C_2$ , constanten zijn (alleen afhankelijk van de temperatuur).

In de praktijk is de juiste maat voor de reactiesnelheid niet de stroomsterkte zelf maar de stroom-

dichtheid: dat is de stroom per eenheid van elektrodeoppervlak. Zolang men steeds met electrodes van hetzelfde oppervlak werkt kan men dus met beide werken daar ze dan alleen maar een constante factor verschillen.

Vorm van de polarisatiecurve.

Voor het eenvoudigste geval nl. als in verg. (3):

$$C_1 a_{M^+} = C_2 a_M \text{ en } \alpha = 0.5 \dots (4)$$

is in figuur 2 de vorm van de polarisatiecurve gegeven.

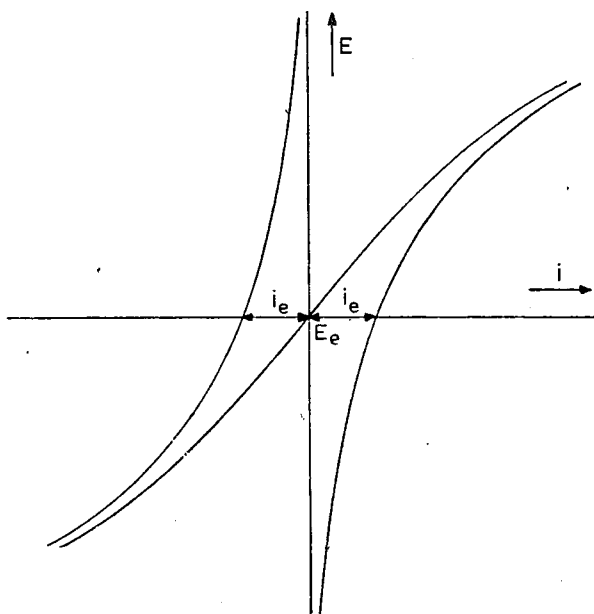


Fig. 2. Polarisationcurve volgens vergelijkingen (3) en (4).

We zien hierin de curves voor de twee deelreacties en de superpositie hiervan is de eigenlijke polarisatie-curve zoals gegeven door vergelijking (3).  $E_e$  is de rustpotentiaal en  $i_e$  is de uitwisselstroom.

In het algemeen zullen polarisatiecurves natuurlijk niet symmetrisch zijn doch in principe verandert daarmee niets, zodat hierbij niet verder stilgestaan zal worden.

Bij deze gehele behandeling is uitgegaan van de veronderstelling dat overal op het oppervlak dezelfde condities gelden. Dit hoeft niet altijd het geval te zijn, bijvoorbeeld kunnen de geometrische omstandigheden tot verschillen leiden, hetgeen behandeld wordt door *Schwerdtfeger* en *Denison*<sup>16)</sup>.

De in dit artikel gebruikte namen en definities zijn gekozen in overeenstemming met de voorstellen van het „Comité Internationale du Thermodynamique et Cinétiques Electrochimiques”<sup>17)</sup> en met de verhandelingen van *Lange*<sup>18) 19)</sup>.

### 3. Toepassingen van polarisatiecurves.

#### Algemeen.

De algemene vorm van de polarisatiecurve voert tot de onderscheiding tussen *normale* en *inerte* metalen<sup>20)</sup>.

Voor een normaal metaal heeft de polarisatiecurve de vorm die gegeven is in figuur 3a. Dit type metalen is gekenmerkt door een grote  $i_e$  en hierbij is een betrekkelijk geringe polariserende spanning voldoende om een sterke reactie te krijgen (men spreekt hierbij wel van een reversibele elektrode).

Een inert metaal heeft een polarisatiecurve zoals gegeven is in figuur 3b. Hier is  $i_e$  klein en een grote

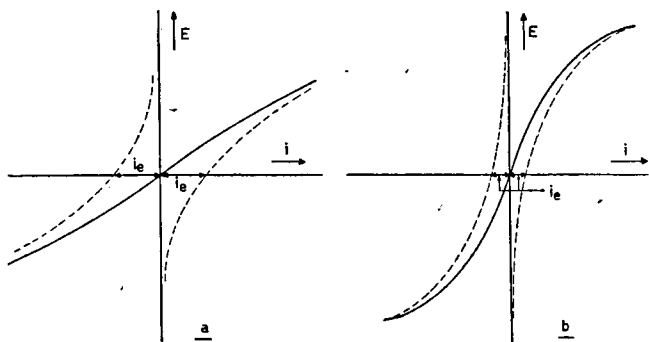


Fig. 3. Polarisation curves for different metals.  
a. metal with normal behavior;  
b. metal with inert behavior.

potential change is needed to get a strong reaction (irreversible electrode). It is naturally no sharp distinction between the inert and normal metals but a slow transition between these two types.

The difference between the normal and inert metals is not only explained by the properties of the metals but also by the composition of the solution. Especially anions, such as *Piontelli*<sup>21</sup>) shows, can lead to large differences in the same metal. Chloride ions mostly lead to flat polarization curves, chlorate ions to steep. The most other anions lie in between, unless complex formation can occur.

#### Corrosion under hydrogen development.

If a metal has a normal potential (i.e. the potential calculated with the *Nernst* equation) it is negative with respect to the normal-

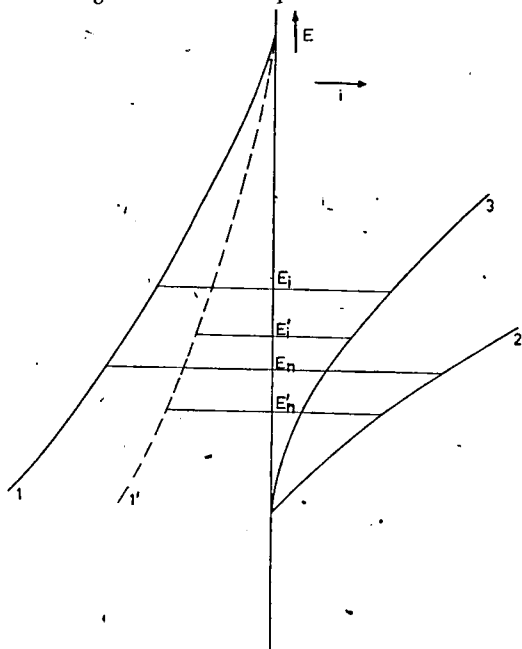
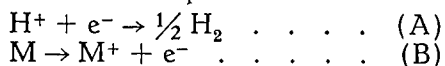


Fig. 4. Polarisation curves for different metals for corrosion under hydrogen development.

potential of hydrogen in the solution, the following reactions can occur together:



herein reaction B provides the electrons needed for reaction A.

In figure 4 are some polarization curves, which relate-

to this case, drawn. 1 is the cathodic branch of the polarization curve of reaction A. 2 and 3 are the anodic branches of the polarization curve of reaction B, where 2, resp. 3 is the case of a normal, resp. inert metal.

If no external current flows, the potential will settle at which both reactions have the same absolute rate. These potentials are given here as  $E_n$  for the normal and  $E_i$  for the inert metal. It is seen that corrosion under hydrogen development is at the first metal the strongest, because the exchange current is the largest, and the cathodic reaction is not the reduction of the metal, but the hydrogen development.

If it is possible to make one of the reactions' polarization curve steeper (compare 3 with 2 and also 1' with 1 in figure 4) then corrosion will be reduced. In certain cases this can be achieved by adding an inhibitor to the solution<sup>22) 23)</sup>. In this field there are still many questions open, especially on the question of which reaction is the strongest, and how an inhibitor affects it, what the optimal amount of inhibitor is in relation to the further composition of the solution, etc.

It must also be noted that the measurement of a polarization curve in a case like the one discussed here is a superposition of the curves of the partial reactions A and B as shown in figure 5.

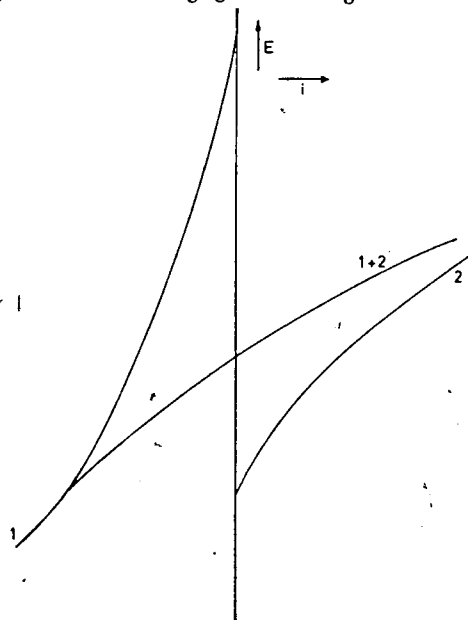


Fig. 5. Superposition of polarization curves for corrosion under hydrogen development.

*Bonhoeffer* and *Jena*<sup>25)</sup> have investigated this for iron and an analogous case for aluminum is discussed by *Petrocelli*<sup>26)</sup>. A large number of polarization curves are given by *Piontelli*<sup>12) 27)</sup>.

In general it is assumed that a linear superposition of polarization curves of partial reactions occurs, although this is not completely correct. This is an important point, because *Van Rijsselberghe*<sup>28)</sup> has shown that it may not be valid in a linear superposition to draw important conclusions for corrosion research. In principle it depends on the occurrence of a special stationary state: the one of minimum entropy production<sup>29)</sup>, which is not the case here, but it is better to go deeper into it.

Of deze lineaire superpositie geldig is of niet: normaal gedrag van een metaal leidt altijd tot een relatief vlakke, inert gedrag tot een relatief steile polarisatiecurve.

#### Kathodische bescherming.

Zoals bij de bespreking van de vergelijkingen (1) en (2) getoond werd zal verlagen van de potentiaal van een electrode de oplos- of corrosiereactie vertragen. Dit wordt nu in de praktijk veelvuldig toegepast onder de naam *kathodische bescherming*. Er bestaan twee methodes waarop dit gebeurt.

In de eerste plaats kan het te beschermen metaal verbonden worden met de negatieve pool van een gelijkstroombron. Als dan de positieve pool verbonden wordt met een hulpelectrode die zich in hetzelfde medium bevindt zal een stroom optreden waardoor kathodische bescherming verkregen wordt.

Bij de tweede methode wordt het metaal verbonden met een hulpelectrode van een onedeler metaal, dat wil zeggen van een metaal met een lagere standaardpotentiaal. Ook in dit geval (zie figuur 6) zal het

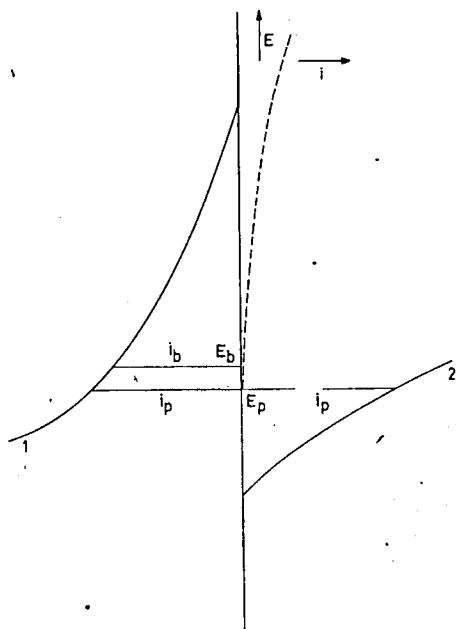


Fig. 6. Polarisation curves for cathodic protection. 1. beschermd metaal; 2. beschermend metaal.

kathodisch beschermd worden. Een stationaire toestand zal optreden wanneer potentialen van de hulpelectrode en van het beschermde metaal gelijk zijn (afgezien van een eventuele  $iR$ -term):  $E_p$ . Als deze potentiaal lager is dan  $E_b$  (of anders uitgedrukt als  $i_p > i_b$ ) zal de corrosie volledig ophouden. Uit de figuur blijkt nog dat de hulpelectrode op moet lossen om bescherming te geven en dus van tijd tot tijd vernieuwd moet worden.

Ondanks de wijdverbreide toepassingen van de kathodische bescherming zijn hier toch nog veel vragen te beantwoorden zoals: hoe groot zijn de potentiaal  $E_b$  en de stroom  $i_b$  voor verschillende metalen en hoe worden deze beïnvloed door de legeringsbestanddelen en de samenstelling van de vloeistof? Enige gevallen op dit gebied worden besproken door *Pope*<sup>30</sup>). Ook *Holler*<sup>31</sup>) en *Schwerdtfeger* en *McDorman*<sup>32</sup>) hebben enkele algemene onderzoeken op dit gebied verricht. Daar zij echter uitgaan van de benadering dat de polarisatiecurves lineair zijn hebben hun resultaten slechts een beperkt toepassingsgebied. Op de basis

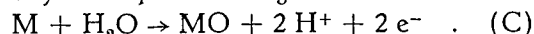
van de thermodynamica van irreversibele processen is kathodische bescherming besproken door *Johnson* en *Babb*<sup>33</sup>).

#### Anodische polarisatie. Passivering.

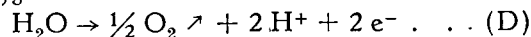
Bij anodische polarisatie wordt in het algemeen de corrosiereactie versneld en eventuele kathodische reacties (zoals waterstofontwikkeling) vertraagd (zie ook<sup>25</sup>)).

Uit de vorm van de anodische tak van de polarisatiecurve kan men de gevoeligheid van een metaal voor galvanische corrosie bepalen: des te steiler deze tak is des te lager de gevoeligheid.

Veel belangrijker is de *passivering* die verschillende metalen vertonen bij anodische polarisatie. Tot nog toe werd alleen het directe oplossen van het metaal beschouwd als anodische reactie, doch dit is geenszins de enige mogelijkheid. In vele gevallen kan bijvoorbeeld ook oxydatie optreden volgens:



Als nu een dichte, hechtende en onoplosbare oxidehuid gevormd wordt kan corrosie niet meer optreden en we krijgen de anodische reactie:



In figuur 7 is schematisch het resultaat gegeven van het verloop van de polarisatiecurve zoals deze bij ijzer gemeten is door *Pourbaix*<sup>34</sup>) en voor ijzer-chroomlegeringen door *Uhlig* en *Woodside*<sup>35</sup>).

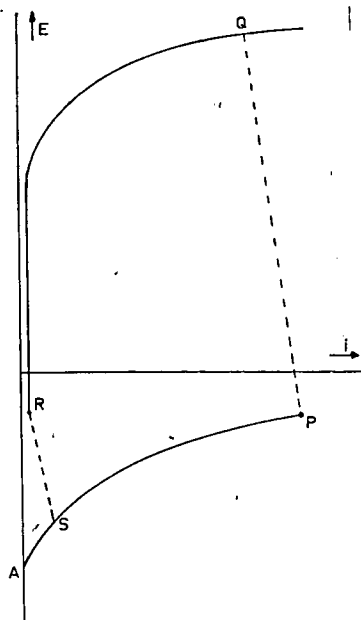


Fig. 7. Polarisation curve during passivation, taken with measuring apparatus with large internal resistance (schematic).

Wanneer men de electrode anodisch polariseert uitgaande van de rusttoestand A stijgt de potentiaal op de gewone wijze tot het punt P bereikt is. Dan treedt een sprong op tot een veel hogere waarde (bij ijzer bijv. van  $-250$  tot  $+1750$  mV) in Q. Het metaal is nu bedekt met een oxidehuid en gedraagt zich als een zuurstofelectrode. Bij verlagen van de stroom blijft de electrode zich als zuurstofelectrode gedragen om dan in het punt R op de actieve tak (S) terug te springen. Dit laatste verschijnsel wordt veroorzaakt door het feit dat een klein deel van de stroom (van de grootteorde van  $10 \mu A \cdot cm^{-2}$ ) nodig is om de langzaam oplossende oxidehuid in stand te houden. Daalt de

stroomdichtheid tot een lagere waarde dan treedt heractivering op.

Bij legeringen van ijzer met chroom blijkt het punt P naar lagere stroomdichtheden te verschuiven met stijgend chroomgehalte<sup>35)</sup> en bij hooggelegerde chroomlegeringen treedt zelfs het geval op dat het metaal al passief is in de rusttoestand en zuurstofontwikkeling de enige anodische reactie is.

Onderzoekingen van Bartlett en Stephenson<sup>36)</sup> en van Olivier<sup>37)</sup> toonden aan dat de vorm van de verkregen curve afhankelijk was van de meetopstelling. Door de inwendige weerstand hiervan zeer klein te maken, dat wil zeggen door potentiostatisch te meten, wordt deze invloed weggenomen en zij komen dan voor ijzer en ijzer-chroomlegeringen tot de curve (schematisch) van figuur 8 (let op verwisseling van de assen!).

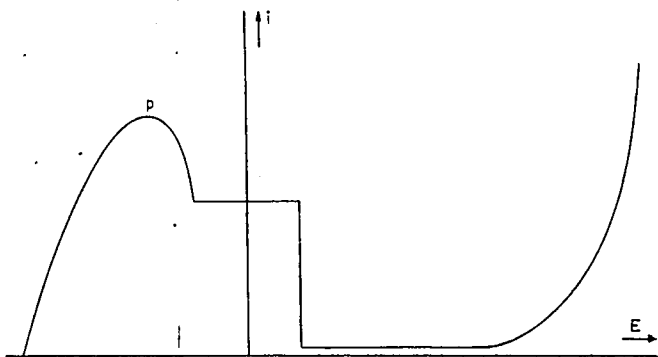


Fig. 8. Potentiostatisch bepaalde polarisatiecurve voor passivering van ijzer (schematisch).

Het maximum p komt ongeveer overeen met het punt P van figuur 7. De verklaring van de invloed van de meetopstelling wordt gegeven door Olivier<sup>37)</sup> en nog uitgebreider door Franck<sup>38)</sup>.

De resultaten van deze onderzoekingen komen in grote trekken overeen met die van de oudere, echter met dit belangrijke verschil dat het mechanisme van de passivering eerst duidelijk wordt met de potentiostatisch verkregen polarisatiecurves. Hiervoor wordt

echter verwezen naar het werk van de genoemde auteurs. Een overzicht over dit gebied wordt ook nog gegeven door Bonhoeffer<sup>39)</sup> 40) en van de oudere literatuur door Piontelli<sup>41)</sup>.

Praktisch alle tot nog toe verrichte onderzoekingen op het gebied van de passiviteit zijn verricht aan ijzer en ijzerlegeringen. In zwavelzuur milieu bijv. door Olivier<sup>37)</sup>, Defranoux<sup>42)</sup> en Franck<sup>43)</sup>; in natriumsulfaat door Uhlig en Woodside<sup>35)</sup> en in natriumcarbonaat door Pourbaix<sup>34)</sup>. Ook is aangetoond met behulp van polarisatiemetingen dat chlorionen een activerende werking hebben en dat deze weer teniet gedaan wordt door fosfaationen<sup>44)</sup>.

Van andere metalen dan ijzer is in de meeste gevallen niet meer bekend dan dat zij in bepaalde milieus gepassiveerd kunnen worden zoals lood in sulfaatoplossingen, zink in carbonaatoplossingen en titaan in chloride-oplossingen.

Verder is ook bekend dat sommige inhibitoren hun werking uitoefenen door het metaal te passiveren, bijvoorbeeld  $\text{CrO}_4^{2-}$ -ionen en soms ook (bij ijzer) fosfaationen. Ook op dit gebied zijn nog slechts enkele onderzoekingen verricht<sup>23)</sup> 45).

Tenslotte zijn er nog van de chemische kant enkele beschouwingen gewijd aan de passiviteit nl. door Hoar<sup>46)</sup> en door Pryor, Brown en Cohen<sup>47)</sup>.

#### 4. Conclusie.

Zoals uit het hier gegeven overzicht over de polarisatiecurves blijkt kunnen vele bij corrosieprocessen optredende verschijnselen daarmee bestudeerd en verklaard worden. Naast de punten waar op deze manier verklaringen gevonden zijn staan echter verschillende gebieden waar nog vele vragen op een bevredigend antwoord wachten. Een van de voornaamste voordelen van het corrosie-onderzoek met behulp van polarisatiecurves is wel dat men op deze manier doordringt tot de oorzaken van de waargenomen verschijnselen en niet, zoals bij de meeste ad hoc onderzoekingen, blijft staan bij deze verschijnselen zelf.

Tot slot wil ik gaarne mijn dank betuigen aan de heer A. Bouman, chef van het laboratorium van Werkspoor N.V., voor zijn toestemming om dit artikel te publiceren.

1) Pourbaix, M., Thermodynamics of Dilute Aqueous Solutions. London, Edward Arnold, 1949.  
 2) Guggenheim, E. A., J. Phys. Chem. 33, 842 (1929); Thermodynamics. Amsterdam, North-Holland Publ. Comp., 1949, p. 331.  
 3) Groot, S. R. de en Tolhoek, H. A., Proc. Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap 54 B, 42 (1951).  
 4) Hills, G. L. en Ives, D. J. G., Nature 165, 530 (1950).  
 5) Bethune, A. J. de, Corrosion 9, 336 (1953).  
 6) Harned, H. S. en Owen, B. B., The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions. New York, Reinhold, 1950, 2nd ed.  
 7) Gerischer, H., Z. Elektrochem. 54, 362, 366 (1950).  
 8) Gerischer, H., Z. Elektrochem. 55, 98 (1951).  
 9) Falk, G. en Lange, E., Z. Elektrochem. 54, 132 (1950).  
 10) Falk, G., Krieg, E. en Lange, E., Z. Elektrochem. 55, 396 (1951).  
 11) Nagel, K. en Renner, Th., Z. Elektrochem. 54, 547 (1950).  
 12) Piontelli, R., Z. Elektrochem. 55, 128 (1951).  
 13) Kortüm, G., Lehrbuch der Elektrochemie. Weinheim, Verlag Chemie, 1952, p. 398.  
 14) Audubert, R., J. chim. Phys. 49, C97 (1952).  
 15) Zie bijv.: Glasstone, S., Theoretical Chemistry. VanNostrand, New York, 1944, p. 396 e.v.  
 16) Schwerdtfeger, W. J. en Denison, I. A., Corrosion 11, 423 (1955).  
 17) Nomenclatuurbericht CITCE, 1953.  
 18) Lange, E., Compt. rend. Ile Réunion. CITCE 1950, 317.  
 19) Lange, E., Z. Elektrochem. 55, 76 (1951).

20) Piontelli, R., Corrosion 9, 115 (1953).  
 21) Piontelli, R., Compt. rend. Ile Réunion. CITCE 1950, 185.  
 22) Fischer, H., Compt. rend. Ile Réunion. CITCE 1950, 105.  
 23) Cross, B. L. en Hackerman, N., Corrosion 10, 407 (1954).  
 24) Mears, R. B., Corrosion 11, 362 (1955).  
 25) Bonhoeffer, K. F. en Jena, W., Z. Elektrochem. 55, 98 (1951).  
 26) Petrocelli, J. V., J. Elektrochem. Soc. 99, 513 (1952).  
 27) Piontelli, R., Compt. rend. Ile Réunion. CITCE 1950, 136.  
 28) VanRijsselberghe, P., J. Phys. Chem. 57, 275 (1953).  
 29) Zie bijv.: Groot, S. R. de, Thermodynamics of Irreversible Processes, Amsterdam, North-Holland Publ. Comp. 1951.  
 30) Pope, R., Corrosion 11, 189 (1955).  
 31) Holler, H. D., J. Elektrochem. Soc. 97, 453 (1950).  
 32) Schwerdtfeger, W. J. en McDorman, O. N., Corrosion 8, 391 (1952).  
 33) Johnson, P. A. en Babb, A. L., Ind. Eng. Chem. 46, 518 (1954).  
 34) Pourbaix, M. en VanRijsselberghe, P., Compt. rend. Ile Réunion. CITCE 1950, 219.  
 35) Uhlig, H. H. en Woodside, G. E., J. Phys. Chem. 57, 280 (1953).  
 36) Bartlett, J. H. en Stephenson, L., J. Electrochem. Soc. 99, 504 (1952).  
 37) Olivier, R., Passiviteit van IJzer- en IJzer-chroom legeringen. Diss. Leiden, 1955.  
 38) Franck, U. F., Z. physik. Chem. N.F. 3, 183 (1955).  
 39) Bonhoeffer, K. F., Z. Metallkunde 44, 77 (1953).  
 40) Bonhoeffer, K. F., Corrosion 11, 304 (1955).

- 41) Piontelli, R., Compt. rend. IIIe Réun. CITCE 1951, 51.  
 42) Defranoux, J. M., Compt. rend. IIIe Réun. CITCE 1951, 141.  
 43) Franck, U. F., Z. Naturforsch. 4a, 378 (1949).  
 44) Pourbaix, M. en Feron, J., Compt. rend. IIIe Réun. CITCE 1951, 135.

- 45) Pourbaix, M. en VanRijsselberghe, P., Corrosion 6, 313 (1950).  
 46) Hoar, T. P., Compt. rend. IIIe Réun. CITCE 1951, 146.  
 47) Pryor, M. J., Brown, F. en Cohen, M., J. Electrochem. Soc. 99, 542 (1952).

## Bijdrage tot het opsporen van fenolaldehyde harsen in schilderijen.

door M. Verzele\*).

678.632 : 543 : 75

Nadat we er ons van overtuigd hadden dat microchemisch onderzoek moeilijk een definitief antwoord kon geven op de vraag over het al of niet aanwezig zijn van fenolaldehydeharsen in een schilderij, zijn we er toe overgegaan dit probleem fotometrisch aan te pakken. Absorptiemetingen in U.V.- en I.R.-licht van schilderijmonsters, behandeld zoals verder beschreven, bleken wel in staat een definitief antwoord op bovengenoemde vraag te geven.

### 1. Inleiding.

Een normaal schilderij is samengesteld uit een beschermende oppervlakkige vernislaag, met daaronder één of meer verflagen, waarin hoofdzakelijk loodwit en een bindmiddel voorkomen naast de eigenlijke kleurstoffen. Het bindmiddel was tot voor enkele tientallen jaren hoofdzakelijk drogende olie, terwijl tegenwoordig wel eens kunstharsen die al of niet „gemodifiëerd” zijn gebruikt worden. „Gemodifiëerd” is een vakterm die beduidt dat de kunsthars behandeld werd met een min of meer grote hoeveelheid natuurlijke hars zoals bijv. colofonium. Meestal zijn deze kunstharsen van het fenolaldehyde type. Het aantonen van fenolaldehyde zal dan ook een middel kunnen zijn om de eventuele moderne oorsprong van een schilderij te bewijzen. Dit aantonen van fenolaldehyde in de zeer kleine monsters waarover men bij schilderijenonderzoek meestal slechts kan beschikken is verre van eenvoudig. De enige tot nog toe bekende methodes zijn microchemische methodes. Enkele van deze methodes werden door ons onderzocht waarbij we tot de conclusie kwamen dat het microchemische onderzoek veelal moeilijkheden oplevert en meestal geen definitief antwoord geeft op de vraag of een fenolaldehyde al dan niet aanwezig is. Fotometrisch onderzoek nu voert wel tot een definitief antwoord op die vraag, zoals duidelijk gemaakt zal worden in deze bijdrage.

### 2. Microchemisch onderzoek.

Het zijn onder meer de volgende microchemische reacties die met de aanwezigheid van fenolaldehydeharsen in schilderijen in verband gebracht zijn<sup>1)</sup>:

- a) de weerstand tegen alkali die groter is indien fenolaldehyde in het monster aanwezig is;
- b) de citroengele kleurreactie met alkali;
- c) de blauwe kleurreactie met vanilline en zwavelzuur.

a) *De weerstand tegen alkaliën van verfmonsters.*  
 Verse lijnolie lost niet op in 10 % kaliumhydroxide-oplossing (in het vervolg zullen we dit reagens „alkali” noemen), zelfs niet na dagen staan bij kamertemperatuur. Zodra de olie echter gedroogd is (oxidatie en polymerisatie) lost ze wel op met gele tot bruine kleur. Dit oplossen gebeurt des te gemakkelijker naarmate het verfmonster ouder wordt. Dit geldt slechts voor de periode van de eerste weken of maanden na het aanbrengen van de lijnolie. Oudere verf

lost even gemakkelijk op, of ze aangebracht werd twee of dertig jaar vroeger. Een behandeling met alkali gedurende een uur is voor dit oplossen voldoende. Dit gedrag hebben we kunnen vaststellen aan de hand van drogende oliemonsters die we zelf gereed maakten of afnamen van meubels waarvan de oppervlakkige olielaag tot 30 à 40 jaar oud was.

Op grond van het bovenstaande mag men dus verwachten dat een verfmonster van een schilderij waarin het bindmiddel drogende olie is, aangetast wordt door alkali en geheel of gedeeltelijk oplost. Is het bindmiddel een fenolaldehydehars, dan zal de weerstand tegen alkali groter zijn.

#### b) *De citroengele kleur van een verfmonster met alkali.*

Afgezien van het feit dat alkali met zeer veel organische verbindingen een gele tot bruine kleur geeft, is de vorming van de citroengele kleur met sommige schilderijmonsters naar onze mening eenvoudig het vormen van loodoxide (PbO). De meest voorkomende modificatie van deze stof is inderdaad geel gekleurd. Verschillende vormen van loodcarbonaat en basisch loodcarbonaat, evenals loodacetaat en loodwit werden door ons met alkali behandeld en gaven deze kleur. Verwarmen is soms en vooral met loodcarbonaat noodzakelijk. Dit is trouwens normaal, daar deze stof verder van loodoxide afstaat dan bijv. de basische zouten. Bij langer wachten gaat het loodoxide volledig in oplossing ( $K_2PbO_2$ ). Het is echter niet noodzakelijk dat het lood overgaat in de gele PbO-vorm om op te lossen. Indien lood aanwezig is als wit loodhydroxide ( $Pb(OH)_2$ ) kan het ook oplossen zonder kleurverandering. De oplosbaarheid van PbO in alkali wordt opgegeven in de „Solubilities” en is tamelijk hoog. Deze oplossing geeft een karakteristiek absorptiespectrum in U.V.-licht (zie U.V.-spectrum No. 2, Fig. 2). Het is mogelijk dat deze eigenschap van alkalische loodoxide-oplossingen nog niet werd gesignaleerd. Een analoog spectrum wordt niet verkregen met de overeenkomstige zinkwitverbinding. We beschikken aldus over een middel om het loodgehalte van een schilderij te bepalen en om eventuele vervalsingen in dit opzicht na te gaan.

Op een verfmonster is de citroengele kleur slechts

\*) Geassocieerde van het Nationaal Fonds voor Wetenschappelijk Onderzoek van België.



eventueel te zien als het een licht gekleurd monster is. De kleur verdwijnt na enkele uren door oplossen van het gevormde loodoxide.

Steunend op de voorgaande beschouwingen kan deze kleurreactie dus gegeven worden door om het even welk loodhoudend schilderij, terwijl dit toch niet noodzakelijk het geval behoeft te zijn (zie verder).

c) De blauwe kleur met vanilline/zwavelzuur-reagens.

Het bovenbedoelde vanilline/zwavelzuur-reagens is een 1% oplossing van vanilline in geconcentreerd zwavelzuur. In het vervolg zullen we het kortweg „vanilline” noemen. Dit reagens zou met fenolaldehydarsen een karakteristieke blauwe kleur moeten geven. Inderdaad geven sommige in de handel voorkomende fenolaldehydarsen een rode of blauwe kleurreactie, andere echter weer niet. Over de oorzaak hiervan konden we in de literatuur niets vinden<sup>2) 3)</sup>. Fenolaldehyde dat we zelf vervaardigden gaf de reactie niet. Specifiek is de eventuele reactie zeker niet, want vanilline geeft een kleur met een gehele rij stoffen, zowel natuurharsen als synthetische harsen. Het blijkt nochtans dat natuurharsen een meer rood-violette kleur geven, terwijl sommige synthetische fenolaldehyde harsen, vooral als ze niet gemodificeerd zijn, eerder een blauwe tint vertonen. Colofonium vooral geeft een zeer sterke kleurreactie die in het begin bijna bloedrood is om dan naar het violet-purper om te slaan. Ook schellak en benzoëhars geven een rood-violette tint. Aangezien nu de meeste schilderijen beschermd worden door een vernislaag die veelal een dergelijke natuurhars bevat, ligt het voor de hand dat deze vernislaag met de grootste nauwgezetheid dient te worden weggenomen voor het nemen van de proef op een verfmonster. Doet men dit niet, dan krijgt men natuurlijk kleuren met alle mogelijke schilderijen. Het wegnemen van de vernislaag gebeurt met een oplosmiddel bestaande uit 25 ml tetraline, 75 ml benzeen en 50 ml absolute alcohol. Dit mengsel, dat een oude verflaag niet aantast, zullen we in het vervolg kortweg oplosmiddel noemen. Na het wegnemen der vernislaag, kunnen nog andere moeilijkheden optreden. De in de overblijvende verf aanwezige gedroogde olie geeft door inwerking van het zwavelzuur alleen een bruine kleur. Dit is de normale verkoling van een gevoelige organische verbinding met zwavelzuur. Deze bruine kleur nu kan gemakkelijk een andere kleur wijzigen of camoufleren. Om de vanilline kleurreactie uit te voeren op een schilderijmonster zal men dit dan ook vooraf zorgvuldig met oplosmiddel en alkali moeten behandelen. Het is echter duidelijk dat men deze vanillineproef met de meeste verfmonsters niet zal kunnen nemen, omdat alles opgelost zal zijn (vernis in het oplosmiddel, drogende olie en loodwit in alkali) en er niets meer zal overblijven om de proef op te doen.

Als besluit van dit algemene gedeelte over de microchemische proeven zien we dus dat deze weinig doorslaggevend kunnen genoemd worden, dat ze zeer delicaat zijn en de grootste ervaring vereisen bij de uitvoering.

### 3. Fotometrisch onderzoek van verfmonsters.

Een gecombineerd onderzoek in ultra-violet (U.V.) en in infra-rood (I.R.) licht heeft veel kans om de aanwezigheid van een fenolaldehydepolymer in een schilderijmonster aan te tonen. Is er een dergelijk produkt aanwezig, dan is het of weinig gepolymeriseerd en dan nog oplosbaar in waterige alkali;

hetgeen dan zal moeten blijken uit het voor fenolische verbindingen karakteristieke U.V.-spectrum in alkalisch en zuur milieu, zoals is geïllustreerd in het U.V.-spectrum van fenol zelf (Fig. 1) of het fenolaldehyde is sterk gepolymeriseerd en niet meer oplosbaar in waterige alkali, in welk geval een I.R.-spectrum van de onoplosbare rest veel kans heeft om resultaat op te leveren aangezien de storende bijmengselen zoals vernis, drogende olie en loodverbindingen verdwenen zijn door de opeenvolgende behandelingen met oplosmiddel en alkali.

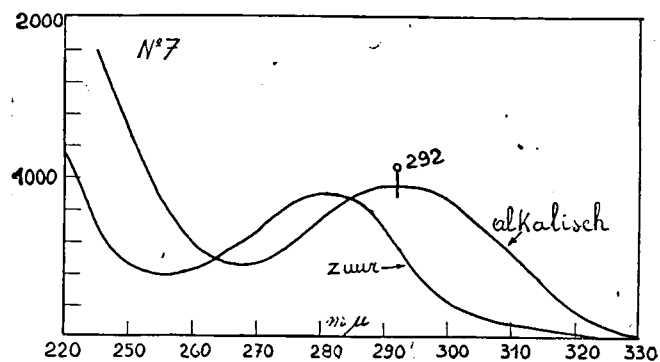


Fig. 1. U.V. spectrum No. 7. Weinig gepolymeriseerd fenolaldehydarsen. Opgenomen in alkalisch en in zuur milieu. Maximum bij 292 m $\mu$ . Komt overeen met fenol-spectrum.

#### A. Ultra-violet onderzoek<sup>\*)</sup>.

De in alkali oplosbare verbindingen welke een fenolgroep bevatten vertonen een U.V.-spectrum dat een karakteristieke verschuiving ondergaat als we van alkalisch naar zuur milieu overgaan. Zoals reeds gezegd is dit geïllustreerd door Fig. 1.

We kunnen hier onmiddellijk aan toevoegen dat we in de U.V.-spectra der onderzochte schilderijen nooit een maximum bij ca. 292 m $\mu$  hebben waargenomen, hetgeen de aanwezigheid van in alkali oplosbare fenolaldehydarsen in de monsters uitsluit. Het U.V.-onderzoek blijkt echter toch nog van groot belang omdat het ons in staat stelt iets meer te weten te komen omtrent de quantitative samenstelling van schilderijmonsters.

Aangezien alkalische loodoxide-oplossingen absorptie vertonen in het U.V. met een maximum bij 240 m $\mu$  en geen absorptie meer bij 275 m $\mu$  en aangezien gedroogde olie (U.V.-spectrum No. 1, Fig. 2) nog duidelijke absorptie vertoont bij 275 m $\mu$  is het mogelijk langs deze weg mengsels te analyseren. Bij 275 m $\mu$  is de absorptie van een mengsel alleen te wijten aan gedroogde olie. Door nu de waarde voor gedroogde olie bij 240 m $\mu$  af te trekken van de absorptie van het mengsel, kan men de absorptie veroorzaakt door loodoxide vinden. Rekening houdende van de specifieke extincties berekent men dan gemakkelijk de respectieve hoeveelheden en procenten dezer stoffen. Dit is geïllustreerd door U.V.-spectrum No. 3 in Fig. 2.

Deze fotometrische analysemethode, die algemeen gebruikt kan worden voor binaire of zelfs ternaire mengsels, kan hier niet nader uitgelegd worden. Meer bijzonderheden kan men echter vinden in het uitstekende werk van Gillam en Stern<sup>4)</sup>.

<sup>\*)</sup> De quantitative bepalingen die in dit onderzoek voorkomen zijn niet uitgevoerd met het oog op het verkrijgen van absoluut nauwkeurige resultaten. Dit is trouwens ook niet nodig. In die zin zouden bijv. cijfers zoals specifieke extincties wel verbeterd kunnen worden. Voor de orde van grootte der quantitative en voor de kwalitatieve resultaten staan we echter in.



## B. Infra-rood onderzoek.

Infra-rood spectra werden opgenomen met een Perkin Elmer Double Beam Model 21 I.R. spectrofotometer; van gedroogde olie (Fig. 3), van fenolaldehyde (Fig. 4) en van het gemodificeerde fenolaldehyde Albertol III L (Fig. 5 en 6). De enige methode die we konden gebruiken was die van een suspensie in

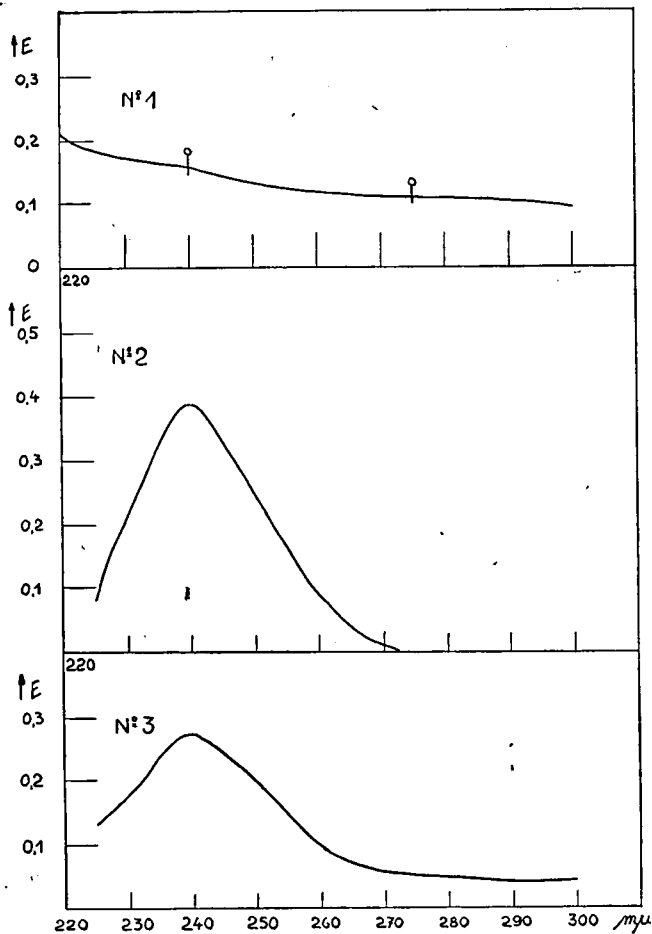


Fig. 2. U.V. spectra No. 1, 2 en 3 opgenomen met Unicam SP 500 toestel in 0.02 N. KOH. No. 1; 3.52 mg gedroogde lijnolie per 100 ml.  $E_{1\%}^{1\text{cm}}$  bij 240  $m\mu$  = 44.6.  $E_{1\%}^{1\text{cm}}$  bij 275  $m\mu$  = 32.0.

No. 2; 2.32 mg  $\text{PbCO}_3$  per 100 ml.  $E_{1\%}^{1\text{cm}}$  bij 240  $m\mu$  herleid voor  $\text{Pb(OH)}_2$  = 183. Geen absorptie bij 275  $m\mu$ .

No. 3; mengsel van gedroogde lijnolie en  $\text{Pb(OH)}_2$  in verhouding van 62.6 % lijnolie en 37.4 %  $\text{Pb(OH)}_2$ . Gevonden door middel van U.V. spectrum: 63.1 % gedroogde olie en 36.9 %  $\text{Pb(OH)}_2$ .

een geperst kaliumbromide plaatje, omdat de stoffen onoplosbaar en vast zijn. Dit ging meestal zeer goed aangezien de produkten broos waren en zich gemakkelijk lieten verpulveren met KBr. Alleen de gedroogde olie leverde wat moeilijkheden op door haar kleverige natuur. De plaatjes werden geperst met 235 mg KBr en 1.5 à 2 mg produkt in een handpers, na malen en mengen in een agaten mortier of in een bolmolen.

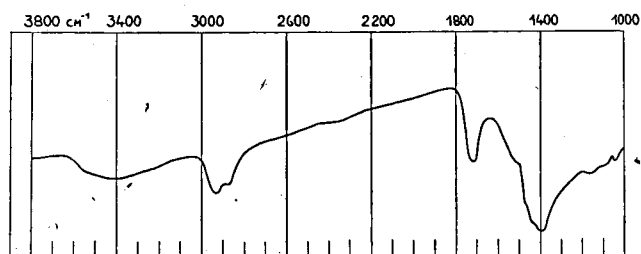


Fig. 3. I.R.-spectrum. Drogende olie. Oud schilderij. 2 mg in 230 mg KBr. NaCl prisma.

De absorptiebanden worden veroorzaakt door functionele groepen in het molecule. Van belang voor ons zijn de -OH-band bij 3300 tot 3600  $\text{cm}^{-1}$ , de -CO-band bij 1725  $\text{cm}^{-1}$  en het bandendoublet bij 1600  $\text{cm}^{-1}$  veroorzaakt door de fenylgroep. Bij het Albertol komt de fenylband niet zeer goed door naast de zeer zware -CO-band (Fig. 5). Om deze reden hebben we het spectrum ook opgenomen met een  $\text{CaF}_2$ -prisma dat een

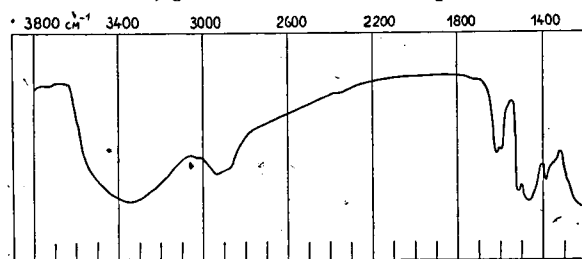


Fig. 4. I.R.-spectrum. Fenol-formolhars in 235 mg KBr. NaCl prisma.

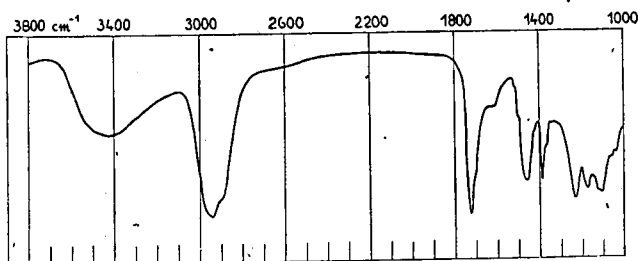


Fig. 5. I.R.-spectrum. Albertol 111 L. 1.75 mg in 230 mg KBr. NaCl prisma.

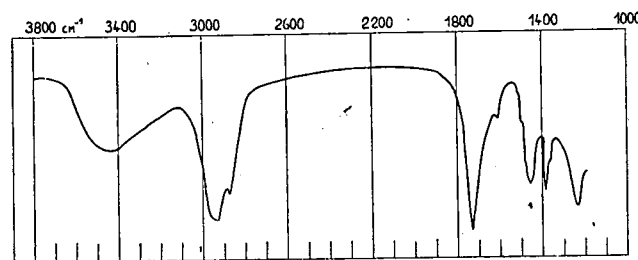


Fig. 6. I.R.-spectrum. Albertol 111 L. 2.4 mg in 240 mg KBr.  $\text{CaF}_2$ -prisma.

iets betere resolutie geeft (Fig. 6). Uit de intensiteit van de -CO-band kunnen we afleiden dat het Albertol 111 L sterk gemodificeerd is. Het fenolaldehyde spectrum vertoont duidelijk een doublet bij 1600  $\text{cm}^{-1}$ . Dit doublet moet toegeschreven worden aan de fenylkern zoals blijkt uit de volgende literatuurcitaten. Uit „The Infra Red Spectra of Complex Molecules” van Bellamy<sup>5)</sup>

Aromatische verbindingen geven aanleiding tot... karakteristieke banden zodat hun identificatie door I.R.-fotometrie gewoonlijk eenvoudig is... het is bovendien ook gewoonlijk mogelijk de graad van substitutie af te leiden uit de eventuele verschuiving naar kortere golflengten. Deze banden (een doublet bij 1600  $\text{cm}^{-1}$  o.a.) zijn ten eerste karakteristiek voor de aromatische ring (fenylgroep) zelf.

Uit „Infra Red Determination of Organic Structures” van Randall en medewerkers<sup>6)</sup>

...banden bij 1605 en 1618  $\text{cm}^{-1}$  zijn karakteristiek voor de fenylgroep.

Uit „Perkin Elmer Instruction Manual”<sup>7)</sup>

...een doublet bij ca. 1600  $\text{cm}^{-1}$  is veroorzaakt door de fenylgroep.

Wat de -OH-band betreft, deze heeft voor drogende olie haar maximum intensiteit bij 3410  $\text{cm}^{-1}$ , terwijl fenolaldehydehars dit maximum vertoont bij

3350  $\text{cm}^{-1}$ . Deze lage waarden voor de -OH-band vinden hun oorsprong in de polymere natuur van het materiaal, in waterstofbrugvorming en ook in het feit dat de spectra werden opgenomen op stoffen in vaste toestand. De lagere waarde gevonden bij het fenolaldehyde vergeleken met die gevonden voor de gedroogde olie is verenigbaar met de ervaring van verschillende auteurs dat de fenolische -OH-band optreedt bij een iets lager golfgetal dan de gewone alcoholische -OH-band (zie hierover eveneens *Bellamy*).

Ten slotte kunnen we er nog bijvoegen dat het U.V.-onderzoek op het monster als zodanig kan geschieden en voor de metingen ongeveer 3 ml waterige oplossing van 1 mg per 100 ml nodig zijn, t.t.z. dat een monstertje van ca. 0.03 mg kan volstaan. Het I.R.-onderzoek daarentegen kan slechts nuttig zijn op reeds gezuiverde stoffen waarvan dan 1.5 mg ter beschikking moet staan, hetgeen een veel groter monster betekent.

#### 4. Onderzoek van zeven Vermeer-schilderijen en van het Nizza Laatste Avondmaal.

##### A. Microchemische proeven.

Van de zeven aan Vermeer (of aan deze meester toegeschreven) schilderijen bevinden zich er vier in het Rijksmuseum en drie in het Mauritshuis. Van de volgende schilderijen werden monsters genomen:

No. 1 en 2, Cat. 2528	(De Brief)
No. 3, Cat. 2527	(De Lezeres)
No. 4, Cat. 2527A	(De Melkmeid)
No. 5 en 6, Cat. 2527A2	(Het Straatje)
No. 7, Cat. 670	(Het Meisje)
No. 8 en 9, Cat. 92	(Zicht op Delft)
No. 10, Cat. 406	(Bad van Diana)

Van monster No. 7 bleek niet voldoende materiaal aanwezig te zijn om er de proeven op te doen.

De monsters Nos 1, 2, 4, 5, 6, 8, 9 en 10 gedroegen zich alle ongeveer op dezelfde wijze. Met het oplosmiddel werd de vernislaag weggenomen waarna geen zichtbare aantasting van de verflaag werd waargenomen. Door alkali werden de monsters aangetast. Ze vallen uiteen, waarbij meestal een wit pigment vrij komt en na langere tijd alles oplost. Een citroengele kleur werd hierbij niet waargenomen. Met vanilline was de proef op al deze monsters (na wegnemen van de vernislaag) negatief; er was dus geen rode, violette of blauwe kleur te zien.

Monster No. 3 echter gedroeg zich geheel anders. Het bestond uit een 1 mm dikke rode onderlaag bedekt met een zwart verflaagje, dat in het oplosmiddel oplost. Alkali geeft geen waarneembare aantasting. Zelfs in kokende alkali lost niets op. Dit materiaal bevat dus geen lood en geen gedroogde olie. Met vanilline geeft het zwarte laagje na 10 minuten een roodviolette kleur. De rode laag geeft geen kleur. Men kan deze laag trouwens niet verkolen en ze is dus van minerale natuur. Ze lost volledig op in verdund salpeterzuur. Deze proeven op monster No. 3 bewijzen overduidelijk dat we hier met materiaal te doen hebben van totaal andere samenstelling dan de overige monsters der Vermeer-schilderijen. Het ligt voor de hand te veronderstellen dat we met restauratie te doen hebben. Op deze vraag kon Dr. van Schendel, Directeur der afdeling Schilderijen van het Rijksmuseum te Amsterdam na nader onderzoek op het schilderij zelf, deze opinie bevestigen. Van het Nizza Laatste Avondmaal beschikten we over monsters afkomstig van een lichte

en van een donkere plaats uit het schilderij. De drie microchemische proeven geven hier het volgende resultaat: niet alles lost op in oplosmiddel en alkali; een citroengele kleur treedt onmiddellijk op bij het behandelen van het lichte monster met alkali; na het wegnemen van de vernislaag met het oplosmiddel en van de gedroogde olie en het loodwit met alkali, blijft er iets over dat met vanilline een blauwe kleur geeft.

Er is dus langs microchemische weg een verschil vast te stellen tussen de Vermeer-monsters enerzijds en de Nizza L.A.-monsters anderzijds.

##### B. Ultra-violet onderzoek.

Van het Nizza L.A. beschikten we zoals gezegd over monsters genomen op twee verschillende plaatsen: 18.5 mg op een donkere plaats (monster A) en 15.9 mg op een lichte plaats (monster B). Als we anderzijds alle Vermeer-monsters die zich op dezelfde wijze gedroegen en die ons overbleven samenvoegden, hielden we nog 15.57 mg over (monster C). Door behandelen gedurende vierentwintig uur met het oplosmiddel en door bepalen van het resterende gewicht konden we de hoeveelheid vernis berekenen in elk monster. De rest der drie monsters werd daarna afzonderlijk gedurende vijf uur behandeld met alkali. De

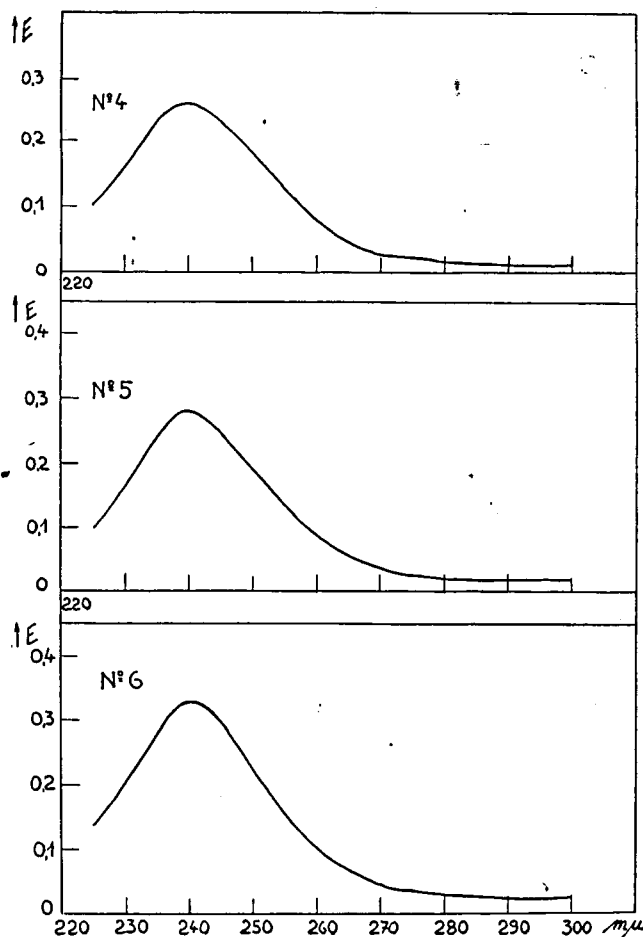


Fig. 7. U.V. spectra No. 4, 5 en 6 opgenomen met Unicam SP 500 toestel in 0.02 N KOH.

No. 4: In alkali oplosbaar gedeelte van een schilderijmonster van moderne oorsprong. Ontdaan van vernis. Bestaat uit 54.5%  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  en 45.5% gedroogde olie.

No. 5: In alkali oplosbaar gedeelte van een monster van een Vermeerschilderij. Ontdaan van vernis. 60.0%  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  en 40.0% drogende olie.

No. 6: In alkali oplosbaar gedeelte van een monster van het Nizza L.A. Ontdaan van vernis. 60.6%  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  en 39.4% drogende olie.

monsters van het Nizza L.A. schenen op het oog niet veel te veranderen of te verminderen, buiten het optreden en verdwijnen van de gele kleur bij het lichte monster. Het Vermeer-monster ging bijna geheel in oplossing. Alle monsters bestonden hoofdzakelijk uit drogende olie en loodwitverf, aangezien er na de proef met alkali respectievelijk slechts 1.5, 1.0 en 0.3 mg overbleef. Bij de monsters van het Nizza L.A. was het de oppervlakteverflaag die overbleef en hierdoor kreeg men de indruk dat er geen aantasting was opgetreden. De geringe Vermeer-rest bestond kennelijk (binoculair microscoop) uit een heterogeen mengsel van stof, doek enz. De U.V.-spectra van de alkalische oplossingen verkregen met het Vermeer-monster en met een der monsters van het Nizza L.A. zijn weergegeven en vergeleken met het spectrum verkregen van een authentiek drogende olie/loodwit-schilderij van recente oorsprong in Fig. 7 (U.V.-spectra No. 4, 5 en 6). In geen enkel geval is er hier dus sprake van in alkali oplosbaar of weinig gepolymeriseerd fenolaldehyde.

Op de aangegeven wijze werd het procentische gehalte aan loodhydroxide en gedroogde olie der monsters A, B en C berekend.

Samenstelling van de monsters A, B en C in gewichtsprocenten.

	Vernis	Pb(OH) <sub>2</sub>	Drogende olie	Rest
Monster A (Nizza L.A.)	15.5	41.7	34.8	8.0
Monster B ( „ „ )	15.1	47.6	31.0	6.3
Monster C (Vermeer)	24.6	44.0	29.4	2.0

Bij de rest van het monster A, afkomstig van de donkere plaats uit het Nizza L.A., was nog gekleurd materiaal aanwezig dat kennelijk niet tot de oppervlaktelaag behoorde. Dit konden wij op mechanische wijze verwijderen onder een loupe.

Na deze proeven bleef er van de Nizza L.A.-monsters nog te zamen 1.5 mg over. Dit materiaal zag er tamelijk homogeen uit en was lichtgrijs gekleurd. Hier van namen we een I.R.-spectrum.

- 1) Coremans, P., Van Meegeren's Faked Vermeers and De Hooghs, J. M. Meulenhoff, Amsterdam 1949.
- 2) Meurice, Ch. en Vaerenbergh, J. Van, Ingénieur Chimiste, Juni (1951).
- 3) Meurice, Ch., Ingénieur Chimiste, Décembre (1952).
- 4) Gillam, A. E. en Stern, E. S., Electronic Absorption Spectroscopy. Edward Arnold Publishers 1954, p. 188.

### C. Infra-Rood onderzoek.

Het spectrum van deze rest van het Nizza L.A., opgenomen met een CaF<sub>2</sub>-prisma, is weergegeven in Fig. 8. Dit spectrum is helemaal te vergelijken met het

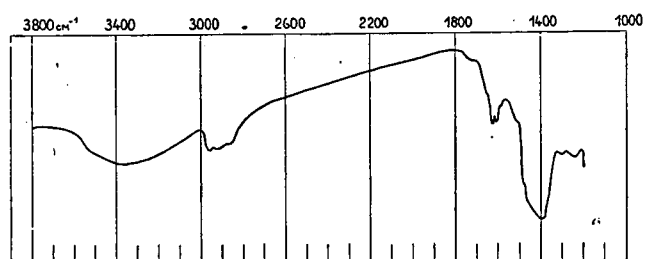


Fig. 8. Nizza L.A. 1.5 mg in 230 mg KBr. CaF<sub>2</sub> prisma.

spectrum van zuiver fenolaldehyde (Fig. 4). We vinden het fenyldoublet terug, geen -CO-band en de -OH-band heeft haar maximum intensiteit bij 3350 cm<sup>-1</sup>. We hebben hier dus te doen met een fenolaldehyd.

### 5. Besluit.

We hebben aangetoond hoe men door middel van fotometrische bepalingen in het U.V.- en I.R.-gebied de samenstelling van een schilderijmonster kan onderzoeken en de eventuele aanwezigheid van fenolaldehyd kan aantonen.

Bij het toepassen van deze werkwijze op zeven Vermeer-schilderijen vonden we zoals te verwachten was geen fenolaldehyd, terwijl dit wel het geval was met monsters van het Nizza Laatste Avondmaal. Hieruit moet men besluiten dat het Nizza Laatste Avondmaal van recente oorsprong is.

Laboratorium voor Organische Chemie,

Directeur: Prof. F. Govaert,

Universiteit te Gent, België.

- 5) Bellamy, L. J., The Infra Red Spectra of Complex Molecules. John Wiley N.Y. 1954.
- 6) Randall, H. M., Fowles, R. G., Nelson Fuson en Dangle, J. R., Infra Red Determination of Organic Structures. D. van Nostrand Company N.Y. 1949.
- 7) Perkin Elmer, Infra Red Equipment. Instruction Manual. 1952.

## Boekbesprekingen

621.693.2(24) : 620.197.5  
 Ir. J. F. Bogtstra (T.N.O. — Delft) en Ir. M. Oudemán (Shell-Amsterdam), Kathodische bescherming van ondergrondse buisleidingen, Rapport van Corrosie-Commissie II voor de bestudering van buisaantasting door bodeminvloeden. Publicatie no. 35, Metaal Instituut T.N.O., Afd. Corrosie. Nijverheidsorganisatie T.N.O., 's-Gravenhage, Juli 1955, 21 × 30 cm, 39 pp., 25 fig., 5 tab., f 5,—.

In de inleiding wordt opgemerkt, dat het aantal toepassingen van kathodische bescherming van buisleidingen in Nederland nog gering is. Een behandeling van dit onderwerp in deze vorm is evenwel zeker op zijn plaats. In deze publicatie vinden we uitvoerige en duidelijke beschrijvingen van een zestal ervaringen in Nederland en België. Een conclusie van algemene aard willen we hier

herhalen, nl., „Het is veel goedkoper een nieuwe buisleiding van een goede bekleding te voorzien en door kathodische bescherming het ijzer ter plaatse van fouten en beschadigingen in de bekleding te beschermen, dan alleen kathodische bescherming en geen bekleding toe te passen”. Vele nuttige aanwijzingen maken de resultaten van deze ervaringen ook dienstbaar voor de toepassing van kathodische bescherming op ander terrein. Die aanwijzingen worden aangevuld met instructieve figuren.

Na deze lofzang een tweetal opmerkingen. Voor het begrip corrosie-element worden betrekkelijk willekeurig electrisch-, lokaal-, galvanisch- en concentratie-element gebruikt. Waar de term „opofferingsanoden” wordt gebruikt, beantwoorden „offeranoden” even goed aan het doel en liggen zeker beter in ons oor.

Een uitgave die door belanghebbenden dankbaar zal worden geraadpleegd.

A. Slooff.

R. C. Burrell, *Organic Chemistry, its Significance for the Biological Sciences*. 1955 Burgess Publishing Company, Minneapolis (U.S.A.), 21 × 28 cm, 243 pp. en XVII. Prijs \$ 4.25, in ringband.

Wie, afgaande op de titel op de buitenomslag van dit werkje, een discussie verwacht over de rol, die de organische chemie bij het onderricht in de biologische wetenschappen behoort te spelen, komt bedrogen uit. Beter wordt de bedoeling weergegeven door de toevoeging op de eerste binnenpagina: „with special reference to”, want we hebben hier te doen met een elementair overzicht van de organische verbindingen, die voor de levensprocessen van plant en dier van belang zijn.

Het boek bestaat uit twee delen: Part I, „Fundamentals of Organic Chemistry” (104 pag.) en Part II „The Chemical Composition of Plants and Animals with special reference to the organic compounds” (121 pag.), gevolgd door 3 appendices (5 pag.) en een index (11 pag.).

Het eerste deel behandelt de organische chemie op een niveau, gemiddeld lager dan dat, wat op onze HBS-en en gymnasia afd. B wordt bereikt. Hoewel in het eerste hoofdstuk een (ook bij onze studiosi niet altijd overbodig) pleidooi wordt gehouden voor het „studeren om meer inzicht te verkrijgen”, tegenover het zich tevreden stellen met „results without theory”, blijkt in het vervolg zeer weinig van dit loffelijk streven en wordt zorgvuldig alles, wat naar „theorie” zweemt, vermeden. Electronenformules worden genoemd, doch nergens gebruikt. Dit leidt dan ook tot ernstige fouten, bijv. het vrijwel consequent gebruik van stikstofatomen met 5 covalente bindingen, van ringvormige betaïneformules, e.d.

In deel II wordt op verschillende zaken betreffende de voornaamste biochemisch belangrijke verbindingen (koolhydraten, vetten, eiwitten) iets uitvoeriger ingegaan en wordt nogal wat materiaal in tabellen verwerkt.

Naar het oordeel van ref. zal er aan dit boek in Nederland weinig behoefte bestaan. De denkbeelden over wat hoger onderwijs moet zijn, en van welk niveau men daarbij moet uitgaan, zijn hier nu eenmaal geheel anders dan in de Verenigde Staten.

G. B. R. de Graaff.

\* \* \*

661(047.1)

Annual Reports on the Progress of applied Chemistry, Vol. XXXIX. Society of Chemical Industry, London 1954, 14 × 22 cm, 1125 pp.

Het refereren en samenvatten tot een leesbaar en actueel geheel van het enorme aantal literatuurgegevens dat telkenjare verschijnt over de meest uiteenlopende terreinen van de toegepaste chemie, is een taak die steeds hoger eisen stelt. In dit verband kunnen we ook ditmaal verklaren, dat de samenstellers van deze nieuwe uitgave van de Annual Reports hierin weer op voortreffelijke wijze zijn geslaagd.

Vergeleken met de vorige uitgave, is het aantal bladzijden weer iets toegenomen (van 989 tot 1125). De titels van de hoofdstukken zijn voor het merendeel gelijk gebleven, al is de volgorde deels gewijzigd, terwijl de onderverdeling soms een uitbreiding heeft ondergaan.

De hoofdingeling is als volgt: Inorganic Chemistry 9—85; Metals 85—165; Fuel and fuel products 165—239; Organic Chemistry 239—377; Biological Products 377—475; Textile, Plastics, Adhesives and Paints, 475—643; Food and Agriculture 643—889; Chemical Engineering and Hazards, 889—921; Name Index 921—1003; Subject Index 1003—1125.

De verschillende hoofdstukken staan onder redactie van competente redacteuren, verbonden aan researchinstellingen, fabrieken, concerns etc., waarvan de meeste ons reeds bekend zijn van vorige uitgaven van de Annual

Reports. Zij worden zelf weer bijgestaan door vele medewerkers.

Naast de in hoge mate dominerende Engelse en Amerikaanse vakliteratuur en de in mindere mate vertegenwoordigde Duitse en Franse literatuur, treft men hier en daar ook referaten aan, ontleend aan Russische tijdschriften.

Het stemt prettig te constateren, dat ook het werk van verschillende landgenoten wordt gerefereerd. Een enkele maal troffen we publicaties aan, verschenen in Nederlandse vakbladen. (zie bijv. pag. 651, Landbouwkundig Tijdschrift en pag. 412, Chemisch Weekblad).

Ook in deze uitgave wordt de actualiteit weer verhoogd, door het vermelden van verschillende gegevens van economische aard en van gerealiseerde fabricagemethodes. We noemen hier geheel willekeurig de bouw van een met turf gestookte gasturbine, de fabricage van de dimethylester van terephtaalzuur (grondstof voor dacron, teryleen etc.) in de U.S.A., Engeland, Duitsland en Frankrijk, productiegegevens in enkele landen van deze polyestervezels, de fabricage van PVC uit dichlooraethaan door de B.P.M. te Pernis. We vermelden verder nieuwe procédés voor het looien van dierlijke huid met waterglas (ook destijds in Nederland reeds onderzocht), Nederlandse onderzoeken over corrosie van wasmachines onder invloed van optische bleekmiddelen, etc.

Op de in Nederland ontwikkelde en inmiddels toegepaste nieuwe procédés voor de winning van aardappelmeel had wellicht iets meer de nadruk gelegd kunnen worden.

De rubriek „errata” op pag. 920 valt, gezien de goede typografische verzorging die we steeds gewoon zijn, even uit de toon.

Wij twijfelen er overigens niet aan, of deze nieuwe uitgave van de Annual Reports zal weer een uitgebreide lezerskring vinden.

A. J. de Kok.

\* \* \*

608:54

Richard Clements, B.sc (Hons), F.L.S., *Modern chemical discoveries*, uitg. Routledge & Kegan Paul Ltd. Broadway House 68—74 Carter Lane, London, 1954, 290 pag., 59 foto's, 22 × 14 cm, prijs 25 s.

Wie de titel van dit werk leest verwacht dat de inhoud ervan uit een behandeling van chemische ontdekkingen van de laatste jaren bestaat. Inderdaad bevat dit boek een beschrijving van een groot aantal actuele onderwerpen der chemie. We treffen in zes delen die de 40 hoofdstukken samenbundelen korte en bondige schetsen aan van allerlei chemische problemen. Echter, temeer daar de schrijver dit werk ziet als een voortzetting van Tilden's *Chemical Discovery and Invention in the 20th Century*, heeft hij o.i. dikwijls te lang stil gestaan bij de voorgeschiedenis van de onderwerpen. Dit neemt evenwel niet weg dat wat Clements schrijft zeer duidelijk, overzichtelijk en vooral bevattelijk is. Juist om zijn laatstgenoemd kenmerk is het werk aan te bevelen voor leken. Een pas afgestudeerde chemicus zal er weinig nieuws uithalen; Clements' boek lijkt ons voor hem dan ook niet bedoeld. De oudere chemicus die niet geheel op de hoogte kan blijven van de vooruitgang der chemie in al zijn aspecten en vooral de docent zal er veel van zijn gading in vinden.

Veel aandacht wordt besteed aan de beschrijving van de atoomenergie (65 van de 290 pag.). Verder krijgen de onderdelen der fysische, anorganische, organische en industriële chemie alsmede van de chemie der levende natuur een punctuele behandeling hoewel bij onderwerpen als waterstof, niet meer dan middelbare schoolstof behandeld wordt. Vooral door het groot aantal onderwerpen is dit boek zeer geschikt om de wetenschappelijk georiënteerde, hetzij de student of de wat „verouderde” chemicus wegwijst te maken in de moderne experimentele scheikunde.

J. W. van Spronsen.

J. P. Greenstein, *Advances in Cancer Research*, volume III. Academic Press Inc., Publishers, New York, 1955, 16 × 23 cm, VIII + 369 pp., 30 fig., \$ 8.50.

In het 3e deel van *Advances in Cancer Research* komt in het hoofdstuk over de aetiologie van de longkanker tot uiting dat men zich reeds een tamelijk duidelijk beeld gaat vormen over de pathogenese van deze aandoening. Hoewel het verband tussen het roken, speciaal van cigaretten, en het adeno-carcinoom minder nauw is dan tussen het roken en de plaveisel-cel-, de „oat-cell“- en de ongedifferentieerde typen van longkanker, is het vermoeden redelijk dat de toeneming van het tabaksgebruik voor het grootste deel aansprakelijk is voor de stijgende mortaliteit. Of aan het 3,4-benzopyreen-gehalte van de tabaksrook de carcinogene werking moet worden toegeschreven is nog niet zeker. Atmosferische radio-activiteit wordt ook als oorzaak genoemd, terwijl ook een erfelijke ontvanke-lijkheid van invloed zou zijn. Het meest opmerkelijke is wel de uitgebreide groep van stoffen — zelfs anorganische —, die kanker kunnen opwekken van de bronchiale slijm- vliezen. Of er éénzelfde mechanisme is waardoor elk van deze verschillende stoffen hun werking ontplooiën is nog onbekend.

In het hoofdstuk over de ontwikkeling en het metabolisme van thyroïdtumoren wordt een uiteenzetting gegeven van tumor-transplantatie-proeven bij de muis en de rat. De verminderde capaciteit om jodium op te hopen en vast te leggen in deze experimenteel verkregen thyroïd-tumoren, welke eveneens bij het menselijke schildklier-carcinoom is waargenomen, is aanleiding om te veronderstellen dat eenzelfde principe zal gelden voor de fononele veranderingen van het schildklier-neoplasma, welke gedurende de schildklier-carcinogenese zowel in het dier als in de mens ontstaan.

Over de samenhang tussen de electronische structuur en de carcinogene werkzaamheid handelt het volgende hoofdstuk. Het optreden van carcinogene activiteit in een aromatische koolwaterstof wordt gedacht te zijn bepaald door het voorkomen van een actieve K<sub>1</sub>„region“ in de verbinding (bijv. de 9—10 binding in phenanthreen). Indien echter tevens een L<sub>1</sub>„region“ (bijv. de 9—10 binding in anthraceen) in het molecule aanwezig is, dan moet nog aan de voorwaarde voldaan zijn dat deze binding niet reactief zij. Het metabolisme van deze aromatische koolwaterstoffen verloopt door middel van dehydreringsprocessen tot hydroxy-derivaten, waarbij de plaats van oxydatie bijna steeds gelegen is vlak naast de K<sub>1</sub>„region“, omdat deze plaats reeds in beslag genomen is door een voorafgaande reactie met de cel. De plaatsen in de buurt van de K<sub>1</sub>„region“, waar deze metabolische processen zich afspelen, worden M<sub>1</sub>„regions“ genoemd. Zij schijnen als derde factor voor de carcinogene werkzaamheid van belang te zijn.

De carcinogenese wordt vervolgens ter sprake gebracht, waarbij vermeld wordt dat de carcinogene aromatische koolwaterstoffen de cel binnen dringen door de lipoid-bestanddelen daarvan. Deze binnendringing gaat gepaard met een gedeeltelijke desorganisatie van de lipoiden (lipoidolysis). De lipoidolysis is echter niet het essentiële van de carcinogenese, welke een aantasting van bepaalde eiwitssystemen is. Ook wordt het zwavelmetabolisme in deze bespreking betrokken. Het blijkt dat koolwaterstoffen een invloed hebben op de SH-groepen van enzymen. De mening wordt uitgesproken dat bij de carcinogenese een zgn. ultrastructurele verandering van het celplasma de essentiële wijziging is van de eiwitten, waarbij de chemische samenstelling als zodanig niet in het geding is, maar slechts wijzigingen in de fijnere structurele opbouw van de eiwitcomponenten („folding specificity“), die een abnormaal driedimensionaal patroon tot gevolg hebben.

Tevens wordt gewezen op de abnormale hoeveelheid

waterstofperoxyde in neoplastische en pre-neoplastische weefsels.

Het spreekt vanzelf dat onderzoekingen bij proefdieren een ruime plaats in dit boek innemen. Een afzonderlijk hoofdstuk is gewijd aan de longtumoren bij proefdieren, waarin zowel de morfologie, als de biochemie en de histogenese der longtumoren bij de muis ter sprake komen.

Uit studies over het oxydatieve metabolisme van neoplastische weefsels, zoals beschreven in het laatste hoofdstuk, blijkt dat er kwalitatief geen verschil bestaat tussen de glycolyse van normaal- en van tumorweefsel. De cytochrom-oxydase activiteit blijkt in tumorweefsel geringer te zijn dan in normaal weefsel.

Er zijn geen aanwijzingen dat de electronen-transport in de kanker cel op andere wijze geschiedt dan in de normale cel. Ook de ademhaling schijnt bij tumorweefsel van dezelfde orde van grootte te zijn als bij normale weefsels. Het zuurstofverbruik neemt bij toevoeging van succinaat aan normaal weefsel of aan goedaardige granulaties sterk toe; bij gelijksoortige maligne weefsels echter is dit in veel mindere mate het geval. De „oxydatieve-reserve“ van de tumorcel (cytochrom c) is lager dan die van de normale cel. De oxydatieve capaciteit is dus voldoende groot om een hoog ademhalingsniveau te handhaven, maar zij is niet voldoende bij een verhoogd zuurstofverbruik tengevolge van hogere substraat-concentraties.

Evenals de vorige delen is dit boek een ieder aanbevolen, die belang stelt in het kanker-vraagstuk.

P. Schlemper.

\* \* \*

547

Roger Adams, Editor in chief: *Organic Reactions*. Vol VIII. John Wiley and Sons, Inc., New York. Chapman & Hall, Ltd., London, 437 blz., 15 × 23 cm, geb. \$ 12.—

De voorafgaande delen van dit werk werden eveneens reeds in het *Chemisch Weekblad* besproken, naar welke besprekingen hier in grote lijn verwezen kan worden. Het verschijnen van een nieuwe band van „*Organic Reactions*“ is echter steeds weer een belangrijke gebeurtenis voor een organisch-chemicus.

Het achtste deel van *Organic Reactions* dat voor ons ligt, handhaaft de traditie van de eerder verschenen delen en verdient dan ook dezelfde waardering. Het behandelt: o.a. katalytische hydrering van esters en alcoholen; synthese van ketonen uitgaande van zuurchloriden en organische metaalverbindingen; acylering van ketonen en vorming van  $\beta$ -diketonen of  $\beta$ -keto-aldehyden; de Sommelet reactie (bereiding van aldehyden uit alkylhalogeen-verbindingen onder inwerking van hexmethyleentetramine); de synthese van aldehyden, uitgaande van carbonzuren; de vervanging van waterstof door metaal met behulp van organische lithiumverbindingen; de syntheses en reacties van  $\beta$ -lactonen; de reactie van diazomethaan en derivaten met aldehyden en ketonen.

De kritische beschouwingen over de mechanismen, in het bijzonder van de door zuur gekataliseerde splitsing der Reissert-verbindingen en van de Sommelet-reactie, zullen zeer gewaardeerd worden.

S. Herzberg.

\* \* \*

## Personalia

Drs. E. K. Duursma te Leeuwarden is thans scheikundige aan het Zoölogische Station in Den Helder.

\* \* \*

Prof. Ir. J. P. W. Houtman te Amsterdam is sinds 15 maart 1956 werkzaam bij de Staatsmijnen, afd. K.E.M.A., Arnhem.

\* \* \*

Dr. Ir. R. Houwink is benoemd tot Technisch Directeur van het Reactor Centrum Nederland.

Dit instituut, gevestigd in Den Haag, heeft tot opdracht om in ons land atoomenergie voor industriële doeleinden tot ontwikkeling te brengen. Het Rijk en het Bedrijfsleven verzorgen gezamenlijk de financiering van het RNC.

\* \* \*

Prof. Dr. D. W. van Krevelen, Chef van het Centraal Laboratorium van de Staatsmijnen in Limburg te Geleen maakt momenteel op uitnodiging van de Universiteiten van Ljubljana en Belgrado een studiereis in Jugoslavië. Op 7 mei zal Prof. van Krevelen in het Kohlenforschungsinstitut te Belgrado en op 14 mei in Chemisches Institut Universität te Ljubljana een voordracht houden over „Die Steinkohlestruktur als Forschungsgebiet“.

\* \* \*

Ir. Tjioe Pek Sioe te Djakarta is thans werkzaam als scheikundige bij de Lever's Zeepfabrieken Indonesia N.V. aldaar.

\* \* \*

Aan de Vrije Universiteit te Amsterdam is bevorderd tot doctor in de wis- en natuurkunde, op proefschrift „Synthesis and pharmacological properties of a series of substituted dimethylaminoethyl benzohydril ethers“, de heer A. F. Harms, geboren te Amsterdam.

\* \* \*

Aan de Universiteit te Leiden is geslaagd voor het doctoraal-examen wis- en natuurkunde, de heer J. A. Cras.

## Verenigingsnieuws

### Mededelingen van het Secretariaat

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

#### Nieuwe leden.

De in het Chemisch Weekblad van 10 maart 1956 onder 223 t/m 227 voorgestelden, zijn thans aangenomen als buitengewone leden van de Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging.

#### Voorgesteld als lid of buitengewoon lid.

252. Kuypers (J.), tech. stud., Delft, Nieuwelaan 38; voorgesteld door Ir. J. R. A. Baas en Drs. H. F. W. Kleijn, beiden te Delft.
253. Makkink (Ir. J. Ph.), ’s-Gravenhage, Kwikstaartlaan 7, dir. N.V. Chem. Fabriek Gembo, Winschoten/Amsterdam; voorgesteld door Dr. Ir. M. A. Scheffer en Ir. C. H. Elzenga, beiden te Delft.

#### Adreswijzigingen, enz. aan te brengen in de ledenlijst 1955.

- Blz. 52: Boersma (Drs. J.), Vlaardingen, Vetteroordstraat 67 c.
- „ 59: Brenkman (Ir. J. A.), Gouda, de la Rey laan 11.
- „ 62: Burggraaf (A. J.), tech. stud., Woerden, Nieuwendijk 61.
- „ 74: Doornbos (D. A.), chem. stud., Groningen, Marktstraat 19.
- „ 76: Duursma (Drs. E. K.), Den Helder, Jan Verfaillieweg 184.
- „ 96: Goverde (Ir. B. C.), Oss, Industriesingel 41.
- „ A69: Hamilton-Sesseler (Mevr. Dra. W. M.), Hilversum, van der Lindenlaan 13.
- „ A71: Hauw (Drs. Tj. van der), Oegstgeest, Fred. Hendriklaan 15.
- „ A79: Houtman (Prof. Ir. J. P. W.), Arnhem, G. Voethstr. 5.
- „ A90: Kock (Drs. R. J. de), Oegstgeest, Oudenhoflaan 14.
- „ A93: Kramer (Ir. A.), Giessen (N.Br.), Maasdijk 21.
- „ 103: Losekoot (Drs. J. A.), Schaarsbergen, Oranjekazerne 413 G.B.G., K.-Cie.
- „ 109: Möller (Drs. W. J. H. M.), ’s-Gravenhage, N. Odijkstraat 6.

- Blz. 128: Rutten (J. J. M. H.), ap., Groningen, Moddermanlaan 55.
- „ 130: Schenck (Drs. P. A.), Amsterdam-O., Marconistr. 3 II.
- „ 140: Steuns (Ir. C. H.), Leeuwarden, Emmakade Z.Z. 40.
- „ „: Stein (Drs. H. N.), Wageningen, Hinkeloordseweg 3.
- „ 145: Tjioe Pek Sioe (Ir.), Djakarta-Kota, Java, Djalangke, p.a. Lever's Zeepfabrieken Ind. N.V.
- „ 159: Wegelin (Dr. E.), 's-Gravenhage, Muurbloemweg 5.

#### Raad van Overleg.

De in het Chemisch Weekblad op pagina 320 aangekondigde voorjaarsvergadering van de Raad van Overleg moet wegens onvoorziene omstandigheden worden uitgesteld.

De bijeenkomst van dit college zal dientengevolge niet op 2 juni a.s. plaats vinden doch op zaterdagmiddag 9 juni a.s.

Plaats van samenkomst en aanvangsuur blijven ongewijzigd.

### Examens voor Analyst

#### Examen voor Klinisch Analyst, diploma C (oude en nieuwe vorm).

De aanmelding voor bovengenoemde examens sluit heden, zie oproep in Chemisch Weekblad van 7 april 1956, blz. 261 e.v.

#### Examen voor leerling-analyst (medische richting).

Zoals in het Chemisch Weekblad 51, 814 (1955) is bekend gemaakt is in het programma voor het praktische gedeelte onder „bloed“ de bepaling van bilirubine vervallen en vervangen door de bepaling van de icterische index. Het is de Centrale Commissie gebleken dat in de gangbare Nederlandse voorschriftenboeken deze bepaling niet voorkomt. Zij acht het derhalve gewenst onderstaand voorschrift, dat ontleend is aan Laboratory Methods of the U.S. Army, 5. edition, Philadelphia, 1946 onder de aandacht van belanghebbenden te brengen.

#### Bepaling icterische index.

(Lab. Meth. of the U.S. Army blz. 71).

#### Principe:

Men vergelijkt de gele kleur van het serum met een standaardoplossing van kalium-bichromaat.

#### Reagentia:

1. Standaard-oplossing kaliumbichromaat: in een maatkolf van 1 liter brengt men 0.1 gram kaliumbichromaat. Los dit op in ca. 500 ml aq.dest. Voeg 2 druppels geconc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> toe en vul aan tot 1 liter.

#### Bepaling:

Serum zo verdunnen met 0.9% NaCl, dat de kleur ervan ongeveer gelijk is aan die van de standaard-oplossing. Lees af in de colorimeter.

#### Berekening:

$\frac{\text{aflezing standaard}}{\text{aflezing serum}} \times \text{verdunding serum} = \text{icterische index.}$

### Mededelingen van verwante verenigingen

#### Nederlandse Natuurkundige Vereniging.

##### Voorlopige mededeling.

##### Zomervergadering N.N.V.

De zomervergadering wordt dit jaar op 8 en 9 juni te Groningen gehouden. Het programma begint met wetenschappelijke voordrachten op vrijdagmiddag 8 juni. Na een gemeenschappelijk diner wordt 's avonds een cabaretvoorstelling aangeboden. De zaterdagochtend wordt besteed aan een rondleiding door het Natuurkundig Laboratorium, terwijl 's middags een excursie door de provincie Groningen wordt georganiseerd, waarbij tevens een lunch wordt aangeboden.

Namens de regelingscommissie der Zomervergadering N.N.V.,  
A. van der Woude,  
Natuurkundig Laboratorium,  
Westersingel 34, Groningen.

#### Société Chimique de France.

##### Assemblée annuelle 24-25 mei 1956.

De jaarlijkse bijeenkomst van de Franse Chemische Vereniging zal op 24 en 25 mei a.s. in Maison de la Chimie, 28, rue St.-Dominique te Parijs plaats vinden.

#### Programma:

- Pr. Barton (Londen), Conformation et réactivité des structures.  
Pr. Brown (Lafayette-Indiana), Effet stérique dans les réactions de substitution.  
Pr. Cornubert (Nancy), Le principe de la prééminence des liaisons équatoriales.  
Pr. Mousseron (Montpellier), Influence des substitutions vicinales dans les réactions des dérivés du cyclohexane.  
Dr. Naves (Genève), Conformation en série terpénique.  
Pr. Prelog (Zürich), Influence stérique dans la synthèse asymétrique.  
Dr. Conia (Paris), Influence stérique dans l'alcoylation des cétones.  
Pr. Dubois (Saarbrücken), Conformation et réactivité de composés carbonylés simples et à fonction complexe.  
Dr. Felkin (Paris), Influence stérique dans la formation des couples threo-érythro.  
Une séance sera réservée aux communications des jeunes Membres des seize Section de Province.  
Banquet annuel.

### Mededelingen van verschillende aard

#### Examen statistisch analist

Onder auspiciën van de Vereniging voor Statistiek zal ook dit jaar het examen Statistisch Analyst worden afgenomen. Dit examen bestaat uit twee delen. In het eerste deel wordt de algemene statistische theorie geëxamineerd; het tweede deel omvat een aantal onderwerpen, dat in het bijzonder van belang is voor het industriële toepassingsgebied.

Het programma van de exameneisen is verkrijgbaar tegen storting van een bedrag van f 1.— op girorekening 202091 ten name van de Vereniging voor Statistiek in Den Haag.

Men kan het examen doen voor alleen het eerste gedeelte, of voor het eerste en tweede gedeelte tezamen. Het schriftelijke examen zal worden afgenomen op maandag 1 en dinsdag 2 oktober 1956, het mondelinge gedeelte op donderdag 8 en vrijdag 9 november, en indien dit nodig mocht zijn ook nog op 10 november.

Aanmeldingen voor het examen dienen te worden ingezonden aan de Secretaris van de examen-commissie, J. E. Nater, Dove- netelweg 57, Den Haag.

#### Paedagogisch Instituut aan de Rijks-Universiteit te Utrecht

##### Avondcolleges in de natuurkunde

aan de Rijksuniversiteit te Utrecht, voor afgestudeerden.

De hoogleraren in natuurkunde aan de Rijksuniversiteit te Utrecht hebben besloten in de komende cursus, in het Fysisch Laboratorium, Bijlhouwerstraat, een serie avondcolleges voor afgestudeerden te geven. De bedoeling is afgestudeerden op academisch peil voor te lichten over en in te leiden in actuele onderwerpen, zowel op theoretisch als op experimenteel gebied. Men hoopt met deze colleges tevens tegemoet te komen aan de klacht van vele afgestudeerden (vooral leraren), dat zij zo weinig aanleiding krijgen hun op de universiteit geleerde denk- en werktechniek door oefening paraat te houden. Het niveau van deze colleges zal boven dat van vacanciecursussen en symposia gehouden worden.

De serie strekt zich uit over 8 avonden, verdeeld over 8 opeenvolgende weken in oktober en november. 4 Avonden, te verzorgen door de theoretici, zullen besteed worden aan de quantummechanica en wel in het bijzonder gericht zijn op de toepassing bij de kernphysica en 4 avonden, te verzorgen door de experimentatoren, aan de experimentele kernphysica, aansluitend op de theoretische stof en zoveel mogelijk met demonstraties. De avonden zullen afwisselend theoretisch en experimenteel zijn. Het eerste avondcollege is vastgesteld op 1 oktober 1956.

#### Internationale Commissie voor de anorganische chemische nomenclatuur.

De internationale commissie voor de anorganische chemische nomenclatuur heeft van 11-20 april in Reading vergaderd. Alle leden waren aanwezig, te weten Prof. Silverman, Pittsburgh (voorzitter); Prof. Bénard, Parijs; Prof. Bjerrum, Kopenhagen; Prof. Buchner, Velp; Prof. Feitknecht, Bern; Prof. Jensen, Kopenhagen (ondervoorzitter); Prof. Malatesta, Milaan; Prof. Oelander, Stockholm; Prof. Remy, Hamburg en Dr. Cheesman, Reading (secretaris). Ook de ere-voorzitter, Prof. Bassett, Reading, was tegenwoordig. De andere ere-voorzitter, Dr. Jorissen had bericht niet te kunnen komen.

De commissie heeft het in 1955 gepubliceerde ontwerp van regels aan een volledige revisie onderworpen. Zij verwacht dat de definitieve redactie der door haar genomen beslissingen nog in dit jaar gereed zal komen. Zij zal dan ter gelegenheid van de 19e conferentie, die in juli 1957 in Parijs gehouden zal worden, haar voorstellen aan de Conseil de l'Union kunnen aanbieden, waarna de publikatie zal kunnen volgen.

#### Mathematisch Centrum

##### Voordracht over Reeksontwikkelingen. 29 mei 1956.

Op 29 mei a.s. zal Prof. Dr. H. Bremekamp om 20.- h in het gebouw van het Mathematisch Centrum, 2e Boerhaavestraat 49, Amsterdam-O in de serie „Elementaire onderwerpen van hoger standpunt belicht” een voordracht houden over *Reeksontwikkelingen*.

De toegang is gratis. Belangstellenden zijn van harte welkom.

**Opzoek voor gegadigden naar een toelage uit het „Van 't Hoff-fonds” ter ondersteuning van onderzoekingen op het gebied der zuivere en toegepaste scheikunde.**

Volgens de statuten van het „Van 't Hoff-Fonds”, opgericht de 28e juni 1913, wordt het volgende ter kennis van belanghebbenden gebracht.

Het doel van dit fonds, dat beheerd wordt door de Kon. Nederlandse Akademie van Wetenschappen te Amsterdam, is om ieder jaar voor de 1e maart uit de rente van het kapitaal aan onderzoekers op het gebied der zuivere of toegepaste scheikunde, *steun voor wetenschappelijk onderzoek* te verlenen. Zij, die voor een toelage in aanmerking willen komen, worden verzocht zich voor de 1e november van dit jaar te richten tot de Commissie, die met de beoordeling der ingekomen aanvragen en met de vaststelling der uit te keren bedragen is belast.

De namen van hen, die een toelage ontvangen, worden bekend gemaakt. Zij zijn geheel vrij in de wijze, waarop, of het tijdschrift waarin zij de onderzoekingen willen publiceren, die met steun van het „Van 't Hoff-Fonds” zijn verricht, indien in deze publicatie slechts melding wordt gemaakt, dat voor het onderhavige onderzoek deze steun is verleend. De Commissie zal er prijs op stellen enige exemplaren van de desbetreffende publicatie te mogen ontvangen.

De voor het volgende jaar beschikbare som bedraagt ongeveer f 1600.—. Aanvragen behoren per aangetekend schrijven te worden gericht aan *Het Bestuur der Kon. Nederlandse Akademie van Wetenschappen, bestemd voor de Commissie van het „Van 't Hoff-Fonds”, Trippenhuis, Amsterdam*. In deze aanvraag moet het doel, waarvoor de toelage moet dienen, worden uiteengezet, alsmede de redenen, waarom steun wordt gevraagd, terwijl uitdrukkelijk moet worden vermeld, welk bedrag wordt verlangd. Toelagen voor de salariering van assistenten of voor levensonderhoud kunnen niet worden verleend.

Namens de Commissie voor het „Van 't Hoff-Fonds”,

J. P. Wibaut, Voorzitter.

E. Havinga, Secretaris.

#### Wij ontvingen:

(243) Van Werkspoor N.V. Amsterdam, Lijst van aanwinsten van de bibliotheek, 1 jan.-30 april 1956.

### 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.

- \* M. Berthelot, Les origines de l'alchimie.
- \* Noyons c.s., Chemie en kliniek, 4 dln of alleen 4e deel. Karrer, Org. Chemie, recente druk.
- Peters and van Slyke, Quant. clinical Chemistry.

Ter overneming aangeboden:

1e plaatsing.

- \* Quart. Revs. 1 t/m 7 (1947 t/m 1953) geb. J. Chem. Soc., 1952, ongebr.
- Helv. Chim. Acta 35 (1952), ongebr.
- \* Recueil 1946 t/m 1955 (no. 7, 1951 onbreekt), ongebr.



Chem. Weekblad 1948 t/m 1950 (- nr. 2, 3, 4 en 42), 1951 (- nr. 21 en 44), 1952 (- 15, 22 en 37), 1953, 1954 (- nr. 38), ongeb.

\* Anal. Chem. 1951-1953 ingeb.

\* Philips pH-meter.

#### 2e plaatsing.

- \* Voeding, 1-7 in 5 banden met kaartsyst. Handwörterb. d. Naturwissenschaften, 10 b.d. 1e druk. Discovery 1950-1954 geb., 1955 in afl. Die Umschau, 1950-1954 geb., 1955 in afl.
- \* FAO/WHO, Protein malnutrition 1955. Progress in the chem. of fats and lipids, vol. 2. FAO, L'amélioration des herbages dans le monde 1956. Lockwood, La meunerie. AOAC, Official methods of analysis, 7th ed.
- \* Chem. Weekblad 1939 t/m 1945 geb., 1946 in afl. Pharm. Weekblad 1941 en 1942, geb. Tijdschr. v. Artsenijkunde, 1943.
- \* Steinheil polarimeter, geschikt voor serie-bepalingen.
- \* Chem. Weekblad 32 t/m 39 (1955 t/m 1942), geb. 40 t/m 51 (1943 t/m 1955) los, compl. J. Inst. Metals 77, afl. 5 en 6 (1950); Vol. 78 t/m 80 (1950-1952) los, compleet; bevattend Metallurgical Abstr. 17, afl. 11 en 12 (1950), vol. 18 en 19 (1950-1952). Chem. Eng. News 31 t/m 33 (1953 t/m 1955), los compl.
- \* Chem. Weekblad 1946 t/m 1952, compl. Holleman, Leerb. d. org. chemie 16e druk, anorg. chemie, 1e druk. Eucken, Grundr. d. physik. Chemie, 5. Auflage. Feigl, Qual. Analysis by spot test 1939.
- \* F. Gstinrer, Chem.-phys. Vitamin-Bestimmungsmethoden, 3. Aufl., 1941. P. Karrer, Lehrb. d. org. Chem. 7. Aufl. 1941. C. Weygand, Org. preparations, 1945. Organic Reactions, Vol. I, II en III. W. Theilheimer, Synth. Method. d. org. Chemie. Teil 1, 2, 3, 4. A. E. van Arkel, Moleculen en kristallen, 1941. A. Eucken, Grundr. d. physik. Chem. 4. Aufl. 1934. G. L. de Haas-Lorentz, De beide hoofdwetten d. thermodynamica. 1938. H. A. Lorentz, Thermodyn. (Clay-Jolles) 1929. H. Ulich, Chem. Thermodynamik. 1930. G. Herzberg, Molekülspektren und Molekülstruktur. I. Zweiatomige Moleküle 1939. G. Herzberg, Atomspektren und Atomstruktur, 1936. Grimsehl Lehrb. d. Physik. Band II, Teil 2, Materie und Ather, 1934. A. J. Rutgers, Phys. scheikunde 1939. E. C. Grey, Practical chem. by micro-methods. 1925. F. Schneider, Qual. org. microanalyse, 1946. M. Sartori, Die Chemie der Kampfstoffe. 1940. H. Mark, The general chem. of high polymeric substances 1940. H. R. Kruyt en H. S. van Klooster, Colloids, 2nd ed. 1930. S. Valentiner, Vektoranalyse, (Samml. Göschen Band 354) 1943. R. Haussner, Anal. Geometrie der Ebene (S.G. Band 65) 1934. G. Joos, Lehrb. d. theor. Physik. 3. Aufl. 1939. E. Hjelt, Geschichte der org. Chemie, 1916.
- \* Meijer en Jacobson, Lehrb. d. org. Chemie Band I, 1 (1907), 2 (1913); Band II, 1 (1902), 2 (1903); 3 (2de druk) (1920). Paul Karrer, Lehrb. organ. Chemie, 1928. Holleman, Lehrb. d. org. chem. 15e druk, 1920; anorg. chem., 16e druk (1920). Gatterman, Praxis d. org. Chemikers, 18e druk 1923. R. Zsigmondy, Kolloidchemie, 3e druk 1920. Alfr. Kuhn, Kolloidchem. Taschenbuch, 1935. Prickner, Bodemkunde f. Landwirte. 2e dr. 1926. Went, Leerb. algemene plantkunde 1923. Rippel, Vorlesungen über Bodenmicrobiologie 1933. Cohen, Physik. chem. Metamorphose. 1927. Vorles. f. Ärzte, Physik. Chem. 1907. Sommerfeld, Atombau u. Spektralliniën, 2e druk 1921. Wiedeman u. Ebert, Physik. Praktikum, 5e druk 1904. Kussell, Micro-organ. of the soil 1923. Lehnartz, Handb. Feuer u. Explosionsgefahr. 4e dr. 1936. Nernst, Theor. Chemie, 15e dr. 1926. Fitting, Jost, Schenck u. Karsten, Lehrb. d. Botanik 1919. Bennett, Cosmetic formulary 1937. Clulson, Modern cosmetics. 1938. Ostwald, Grundlagen d. anal. Chemie, 7e druk 1920. Gatterman, Praxis d. org. Chemikers, 15e druk 1920.

Pummerer, Org. Chemie 2e dr. 1923.

Dorner, Methoden zur Uutersuch. Bakteriën-Reinkulturen.

Löhnis, Landwirtsch. bakteriöl. Praktikum.

Liebigs, Annalen der Chemie, Band 453.

Recueil 56 (1937) no. 1 en 3.

Chem. Jaarboekje, 1937, 1939, 1940 en 1941.

Knox, Physico-chem. calculations, 63e druk 1902.

Faust, Kunstseide, 5e druk 1935.

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

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

## Aangeboden betrekkingen

Zie de advertenties in no. 18.

Het Nederlandsch Octrooibureau zoekt een ingeschreven chemisch octrooigemachtigde.

Middelbare Technische School te Dordrecht vraagt per 1 september a.s. een leraar in natuur- en scheikunde. (Ir., Dr. of Drs.). Wessanen's Koninklijke Fabrieken N.V., Wormerveer vraagt een chemicus (Dr. of Drs.) voor rechearchwerk.

De N.V. Zuid Nederlandsche Spiritusfabriek, Bergen op Zoom vraagt een scheikundig ingenieur, bij voorkeur met microbiologische scholing.

Snel groeiend chemisch bedrijf in het Westen des lands, zoekt voor de coördinatie van de productie-afdelingen en het productie-bureau in een zijner fabrieken een chemicus (Ir., Dr. of Drs.).

Aan het Maerlant-Lyceum, te 's-Gravenhage, moet met ingang van 1 september 1956 een betrekking worden vervuld van leraar (ares) in de natuurkunde en/of de scheikunde.

### Vacatures V.H.M.O.

R.H.B.S., 's-Hertogenbosch; vacature natuur- en/of wiskunde (2 h) per 1 sept. 1956. Sollicitaties aan de 1e inspectie Limburg, M. van der Weyst, W. van Oranjelaan 13, 's-Hertogenbosch.

Jac. P. Thijssse-Lyceum, Overveen; vacature natuurkunde (mogelijk voll. betrek.; ev. te combineren met wiskunde) per 1 sept. 1956. Sollicitaties aan de rector, Elswoutslaan 20, Overveen.

Willem de Zwijger Lyceum (christ. grondsl.), Bussum; vacature scheikunde (7 h) per 1 sept. 1956. Sollicitaties aan de secretaris van het Bestuur, Mr. H. J. Bool, Goudenregenstraat 27, Bussum.

Coornhert-Gymnasium, Gouda; vacatures scheikunde (9 h) en natuurkunde (11 h) per 1 sept. 1956, liefst gecombineerd. Sollicitaties aan de secretaris van Curatoren, Mr. J. L. J. A. van Mechelen, Markt 61, Gouda.

Christ. H.B.S., Middelburg; vacatures scheikunde (10 h) en natuurkunde (15 h) per 1 sept. 1956. Sollicitaties aan de Dir. H. J. van Alphen, Dam 61, Middelburg.

## Agenda van vergaderingen

10-13 Mei: Bunsen-Gesellschaft für physik. Chemie e.V. (Freiburg i.Br.). Hauptversammlung. Men zie het programma in Chem. Weekblad pg. 179.

11 Mei: Zwolse Chemisch Kring (Zwolle). Prof. Dr. Hl. de Vries, Ouderdomsbepaling met behulp van radioactieve koolstof. Zie Chemisch Weekblad pg. 307.

11 mei: Nederlandse Natuurkundige Vereniging. Excursie naar het Neher-laboratorium te Leidschendam. Zie Chem. Weekblad pg. 325.

14-19 Mei: Colloquium Spectroscopicum Internationale VI. (Amsterdam). Men zie het volledige programma in Chem. Weekblad pg. 114.

14-19 Mei: Tentoonstelling spectroscopische instrumenten (Amsterdam). Men zie de gegevens in Chemisch Weekblad pg. 291.

30, 31 Mei en 1 juni: Zesde lustrum van het Chemisch Dispuut Leiden. Men zie Chemisch Weekblad pg. 291.

31 Mei: Kon. Instituut van Ingenieurs (Delft). Vergadering: Invloed van atoomindustrie op de werktuigbouwkunde. Men zie het Chem. Weekblad pg. 291.

Voor agenda's van belangrijke internationale bijeenkomsten zie blz. 117-120 en 164.