

CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING EN VAN
DE VEREENIGING VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE INDUSTRIE

Hoofredacteur: Dr. W. P. JORISSEN, Leiden, Zoeterwoudsche Singel 18, telefoon 648
(part. adres: Hooge Rijndijk 15, telefoon 1449, postrekening 3569).

Redactie-Commissie: Th. H. Bernsen, Dr. G. de Bruin, Dr. G. C. A. van Dorp, Dr. A. W. K. de Jong en
Dr. R. T. A. Mees.

N.V. D. B. CENTEN's Uitgevers-Maatschappij, Amsterdam C., O.Z. Voorburgwal 115, telefoon 48695,
postrekening 39514.

Medewerkers: Prof. Dr. J. H. Aberson, Ir. F. Donker Duyvis, Prof. Dr. G. Hondius Boldingh, Dr. H. C. Prinsen Geerligs,
Dr. P. J. H. van Ginneken, Prof. Dr. W. C. de Graaff, Dr. D. J. Hissink, Prof. Dr. L. van Itallie, Dr. J. W. J. Jacobs,
Prof. Dr. A. J. Kluyver, Prof. Dr. I. M. Kolthoff, Dr. P. A. Meerburg, Dr. J. F. van Oss, Dr. L. Th. Reicher, Prof. Dr. W.
Reinders, Prof. Dr. W. E. Ringer, Ir. J. Rutten, Prof. Dr. B. Sjoelma, Dr. Th. Strengers, Dr. G. L. Voerman, Prof. Dr.
O. de Vries, Ir. D. van der Want, Prof. Dr. H. I. Waterman en anderen.

INHOUD: Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Verslag van voordrachten en discussies, gehouden in het Cellulose-symposium van de sectie voor colloidchemie der Ned. Chem. Vereeniging, op 4 en 5 Mei 1932, te Delft, waarin opgenomen de volgende voordrachten: Prof. Dr. G. van Iterson, Biologische inleiding tot het cellulose-symposium; Prof. Dr. J. Böeseken, Inleiding over de cellulose uit een organisch-chemisch oogpunt; Prof. Dr. H. R. Kruyt, De cellulose van kolloidchemisch standpunt; Dr. J. R. Katz, Röntgenografische inleiding tot het cellulose-symposium; Ir. E. L. Selleger, De verandering van de cellulose bij het malen in de papierfabriek; Ir. L. de Weerd, De oriëntering der vezels in het papierblad; Dr. J. G. Weeldenburg, De colloidchemie van het viscosereidingsproces; Dr. H. L. Bredée, De colloidchemie van het viscose-spinproces; Dr. L. A. van Bergen, Over de cohaesie in de kunstzijden vezel als functie van de laagsgewijzen opbouw en de daarna gehouden discussies. — Boekaankondigingen. — Personalia, enz. — Ter bespreking ontvangen boeken. — Correspondentie, enz. — Oproep voor het Analyst-examen.

MEDEDEELINGEN VAN HET ALGEMEEN BESTUUR DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

Het Algemeen Bestuur is van 1 Januari 1933 af als volg samengesteld:

Dr. Jan Smit, Amsterdam, Voorzitter	} Dagelijksch Bestuur.
Ir. Jan Straub, Amsterdam, Ondervoorzitter	
Dr. G. J. van Meurs, Secretaris-Penningmeester	
Mej. Dr. H. H. de Wolff, Rotterdam.	
Dr. A. W. K. de Jong, Wassenaar.	
Dr. C. A. Lobry de Bruyn, Amsterdam.	
Prof. Dr. H. G. Bungenberg de Jong, Leiden.	
Ir. H. W. Mauser Jr., Delft.	
S. Schwarz, Amsterdam, aangewezen door de Ver. v. d. N. Ch. Ind.	

Commissies.

In de samenstelling van verschillende commissies is op 1 Jan. wijziging gekomen. Men zie hiervoor blz. 718 van den vorigen jaargang. De daar genoemde, als no. 1 voor iedere vacature voorgedragen, personen zijn in de Algemeene Vergadering van 28 December 1932 als zoodanig benoemd.

Contributie 1933.

De penningmeester verzoekt den leden, de voor het loopende jaar verschuldigde contributie zoo spoedig mogelijk te voldoen per giro (No. 7680) of postwissel, of door overschrijving op de rekening van de Ned. Chem. Ver. bij de Amsterdamsche Bank, kantoor Dordrecht.

De contributie bedraagt:
voor leden in Nederland en Ned. O. en W.-Indië f 15.—;
met abonnement op het Recueil f 21.—;
voor leden in het buitenland: f 18.—; met abonnement op het Recueil f 24.—.

Adressen voor correspondentie.

Ten einde noodeloos werk en vertraging in de afdoening te voorkomen, wordt men verzocht, zijn correspondentie aan het juiste adres te richten, te weten;

Correspondentie betreffende de Ned. Chem. Ver. als zoodanig, lidmaatschap (aanmelding, bedanken, blijvende adreswijziging), abonnement Recueil voor leden der Ned. Chem. Ver. (aanmelding, bedanken) aan den Secretaris-Penningmeester: Dr. G. J. van Meurs, Burg. de Raadtsingel 23f te Dordrecht.

Correspondentie betreffende den inhoud van het Chemisch Weekblad en van het Recueil, de Chemische Arbeidsbeurs, ter bespreking aangeboden boeken, de rubriek „Vraag en Aanbod“, aan den Hoofredacteur: Dr. W. P. Jorissen, Zoeterwoudsche Singel 18, te Leiden.

Correspondentie betreffende de verzending van het Chemisch Weekblad en van het Recueil (dus ook opgaven van de adressen, waar de tijdschriften tijdelijk heen gezonden moeten worden), abonnementen op de tijdschriften voor niet-leden, advertenties, rubriek voor handel en industrie, aan de N.V. D. B. Centen's Uitgevers-Maatschappij, O. Z. Voorburgwal 115, Amsterdam (C).

Buitenlandsche tijdschriften.

Ingevolge een overeenkomst, gesloten met den Voorzitter van den Octrooiraad, worden de buitenlandsche tijdschriften, die — in ruil voor de toezending van het Recueil of het Chem. Weekblad — tot nu toe door het Secretariaat worden ontvangen, van 1 Januari af aan de Bibliotheek van den Octrooiraad toegezonden. Zij worden daar bewaard en ingebonden en op verzoek uitgeleend maar blijven het eigendom van de Ned. Chem. Ver.

Hieronder volgt een lijst van de bedoelde tijdschriften:

1. Pharmaceutisch tijdschrift (België).
 2. L'Industrie Chimique.
 3. Chimie et industrie.
 4. La revue des produits chimiques.
 5. Collection des travaux chimiques de Tchécoslovaquie.
 6. Bulletin des matières grasses.
 7. Zeitschrift für allgemeine und anorganische Chemie.
 8. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
 9. Oesterreichische Chemiker-Zeitung.
 10. Acta Phytochimica (Tokyo).
 11. Transactions of the Faraday Society.
 12. Preprints and Bulletin of the Electrochemical Society.
 13. Advance Copies of the Institute of Metals.
 14. Journal of the Franklin Institute.
 15. Journal of the Society of Chem. Ind. (Japan).
 16. Bulletin of the Chemical Society of Japan.
 17. Scientific Papers of the Institute of Phys. and Chem. Research (Japan).
 18. Journal of the Indian Chemical Society.
 19. Anales de la Sociedad Esp. de Fisica y Quimica.
 20. Anales de la Asociacion Química Argentina.
 21. Roczniki Chemji (Warszawa).
 22. Journal de la société phys.-chim. Russe.
 23. Complete Abstracts of Japanese Chem. Literature.
- Van de meeste van deze tijdschriften zijn ook de complete jaargangen 1931 en 1932 (van enkele ook 1930) in de Bibliotheek van den Octrooiraad aanwezig.

VERSLAG VAN VOORDRACHTEN EN DIS-
CUSSIES, GEHOUDEN IN HET CELLULOSE-
SYMPOSIUM VAN DE SECTIE VOOR
COLLOID-CHEMIE DER NED. CHEM.
VEREENIGING, OP 4 EN 5 MEI 1932,
TE DELFT.

Voorwoord van den sectie-secretaris. Op verzoek van de chemici van Van Gelder's Papierfabrieken te Velzen en van de Drukkerij van Johannes Enschede & Zonen te Haarlem heeft ondergeteekende de mogelijkheid onderzocht van het organiseren van een bijeenkomst van wetenschappelijk en technisch geïnteresseerden voor de cellulose. Hij heeft voor zulk een plan sterken steun gevonden bij den voorzitter der sectie, Dr. J. R. Katz, en bij Prof. Van Iterson, die bereid bleek, het voorzitterschap der ontworpen vergadering op zich te nemen. Voor dien steun, in het bijzonder ook bij de keuze der te behandelen onderwerpen, brengt hij hun beiden hier zijn welgemeenden dank, alsook aan de verschillende sprekers, die door het houden van gezamenlijke voorbesprekingen het verband der voordrachten hebben bevorderd. Zeer verheugend was het, dat voor de verschillende gewenschte algemeene inleidingen Nederlandsche deskundigen gevonden konden worden. Van belang was ook de actieve deelneming van wetenschappelijke krachten uit de industrie, zonder welke een welslagen van de gemaakte plannen niet mogelijk zou zijn geweest.

Ten slotte een woord van dank aan de industrieelen, die aanmerkelijk in de kosten der vergadering hebben bijgedragen en aan Mej. Ir. Sloep, die door de vlotte regeling van alle huishoudelijke aangelegenheden de vele — omstreeks honderd twintig — deelnemers ten zeerste aan zich verplicht heeft.

JAN STRAUB.

Volgorde der verslagen van voordrachten
en discussies.

I. *Algemeen wetenschappelijk gedeelte.*

- G. van Iterson, Biologische inleiding tot het cellulose-symposium blz. 2.
J. Böeseken, Inleiding over de cellulose uit een organisch-chemisch oogpunt, blz. 20.
H. R. Kruyt, De cellulose van kolloid-chemisch standpunt, blz. 24.
J. R. Katz, Röntgenografische inleiding tot het cellulose symposium, blz. 26.
Discussie van het behandelde in de algemeen wetenschappelijke voordrachten, blz. 41.

II. *Technisch wetenschappelijk gedeelte.*

- E. L. Selleger, De verandering van de cellulose bij het malen in de papierfabriek, blz. 44.
L. de Weerd, De oriëntering der vezels in het papierblad, blz. 47.
Discussie der voordrachten van E. L. Selleger en L. de Weerd, blz. 47.
J. G. Weeldenburg, De colloidchemie van het viscose-bereidingsproces, blz. 47.
Discussie der voordracht van J. G. Weeldenburg, blz. 51.
H. L. Bredée, De colloidchemie van het viscose-spinproces, blz. 51.
L. A. van Bergen, Over de cohaesie in de kunstzijden vezel als functie van haar laagsgewijzen opbouw, blz. 54.
Discussie der voordrachten van H. L. Bredée en L. A. van Bergen, blz. 58.

547.458.8 : 581

BIOLOGISCHE INLEIDING TOT
HET CELLULOSE-SYMPOSIUM

door
G. VAN ITERSON Jr.

1. *Microscopische waarnemingen.*

Verschillende microscopisch waarneembare structuureigenaardigheden van plantaardige celwanden zijn op ongedwongen wijze te verklaren, wanneer men aanneemt, dat in die wanden reeksen van, in ééne richting gerekte, submicroscopische, kristallijne micellen — kristallieten — voorkomen, waartusschen men zich intermicellaire stof heeft te denken, die uit water kan bestaan, maar ook uit allerlei andere materie.

In een voordracht, die ik op 28 December 1926 voor de Nederlandsch Chemische Vereeniging heb gehouden¹⁾, heb ik daarvan voorbeelden gegeven. Wanneer ik nu naga, wat er sedert op het gebied van de zuivere morphologie van de celwanden nieuw is gevonden en waaraan zich de bedoelde theorie laat toetsen, dan kan ik de winst niet groot noemen. Dit behoeft echter niet te verwonderen, want de microscopische bouw van celwanden heeft, vooral in de tweede helft van de vorige eeuw en in het begin van deze, de aandacht gehad van de beste plantenanatomen en de bekwaamste microscopisten. Sommigen onder hen hebben een belangrijk deel van hun levens-taak aan de bestudeering der celwanden gewijd.

Merkwaardig is echter wel, dat studies, zooals die van G. Krabbe²⁾, C. Correns³⁾, A. Zimmermann⁴⁾, Eduard Strasburger⁵⁾, Fr. von Höhnelt⁶⁾, F. Noll⁷⁾ betrekkelijk slecht aan het huidige geslacht bekend zijn. Een verklaring daarvoor moet waarschijnlijk in den grooten omvang van die oudere celwandliteratuur worden gezocht, want wij kunnen nu eenmaal tegenwoordig den tijd niet vinden om een dik werk, zooals dat van E. Strasburger „Ueber den Bau und das Wachstum vegetabilischer Zellhäute“, rustig te bestudeeren.

¹⁾ Gepubliceerd onder den titel „De wording van den plant-aardigen celwand“ in Chem. Weekblad 24, 166—187 (1927).

²⁾ Ein Beitrag zur Kenntnis der Struktur und des Wachstums vegetab. Zellhäute, Pringsh. Jahrb. 18, 420 (1887).

³⁾ Men zie o.a. Ueber Dickenwachstum durch Intussusception bei einigen Algenmembranen, Flora 72, 298—347 (1889); Zur Kenntnis der inneren Struktur der vegetab. Zellmembranen, Pringsh. Jahrb. 23, 254—338 (1892); Zur Kenntnis der inneren Struktur einiger Algenmembranen, Zimmermann's Beitr. Morph. Physiol. Pflanzenz. 1, 260—305 (1893); Ueber die Querlamellierung der Bastzellmembranen, Ber. deut. botan. Ges. 11, 410—425 (1893); Ueber die vegetab. Zellmembranen, Pringsh. Jahrb. 26, 587—673 (1894); Ueber die Membran von Caulerpa, Ber. deut. botan. Ges. 12, 355—367 (1894).

⁴⁾ Molekular-physikalische Unters., Ber. deut. botan. Ges. 1, 533—540 (1883); 2, 124—129, XXXV—LII (1884); Ueber das Wachstum der Zellmembran, Zimmermann's Beitr. Morph. Physiol. Pflanzenz. 1, 198—259 (1893).

⁵⁾ Histologische Beiträge Heft II, Ueber den Bau und das Wachstum vegetabilischer Zellhäute, Jena 1889; Die pflanzlichen Zellhäute, Pringsh. Jahrb. 31, 512—598 (1898).

⁶⁾ Ueber die Mechanik des Aufbaues der veget. Zellmembran, Bot. Ztg. 40, 594 u. f. (1882); Ueber das Verhalten der veget. Zellmembran bei der Quellung, Ber. deut. botan. Ges. 2, 41—51 (1884); Ueber den Einfl. des Rindendruckes auf die Beschaffenheit der Bastfasern der Dikotylen, Pringsh. Jahrb. 15, 311—326 (1884); Die Mikrosk. der techn. verw. Faserst., 2. Aufl. zonder jaartal (hierin zijn ook de verdere publicaties over vezelstoffen van dezen schrijver vermeld).

⁷⁾ Experimentelle Unters. üb. das Wachstum der Zellmembran, Abh. Senckenb. naturf. Ges. 15, 101—159 (1887).

Maar te betreuen is dit wel, want het huidige geslacht kan uit die oude werken vele gegevens halen, die voor de moderne onderzoekingen van groote waarde zijn.

Laat mij dit toelichten met een voorbeeld, waarmee ik dan tevens de gelegenheid krijg den microscopischen bouw van celwanden te bespreken voor een geval, dat momenteel in het centrum der belangstelling staat. Daarbij veroorloof ik mij eerst een korte uitwijding op röntgenografisch gebied om U de beteekenis van het voorbeeld duidelijk te maken.

Ik behoef U wel niet in herinnering te brengen, hoe wij het eerste röntgenografische onderzoek van cellulose danken aan P. Scherrer⁸⁾ en hoe dit werd verricht voor ramie. Al spoedig is men het er daarna over eens geworden, dat uit zulke „vezeldiagrammen” mag worden geconcludeerd, dat de fundamentele cel, waaruit men de cellulosekristallieten door parallele verplaatsingen moet opgebouwd denken, in de richting van de vezelas 10.2 à 10.3 Å.E. hoog is. Welke de andere afmetingen van die fundamentele cel zijn en hoe die cel in de vezelwanden geplaatst is, daarvoor leverden die diagrammen onvoldoende gegevens.

H. Mark en G. von Susich⁹⁾ hebben in 1929 gebracht, dit probleem wat nader tot zijn oplossing te brengen door een gerekte film van B-cellulose (d.i. cellulose, als wandstof gevormd door een azijnbacterie, *Bacterium xylinum*) voor röntgenografisch onderzoek te gebruiken. Zulk een film bezit namelijk een hooger graad van oriëntering der kristallieten dan een vezel. Zij kwamen daardoor inderdaad tot een bepaalde opvatting omtrent den vorm van de fundamentele cel en beschouwen die als een prisma met de ribben $a = 8.3$, $b = 10.3$ en $c = 7.9$ Å.E., waarbij a en c een hoek van 84° met elkander vormen, terwijl b loodrecht op het vlak van a en c zou staan. In figuur 1a is zulk een fundamentele cel afgebeeld en, om de

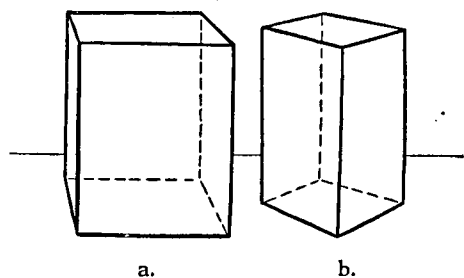


Fig. 1. De fundamentele cel van de cellulosekristalliet, a. volgens Mark en v. Susich, b. volgens Sponsler.

gedachten nader te bepalen, merk ik op, dat volgens de schattingen van R. O. Herzog¹⁰⁾ in één kristalliet naast en achter elkaar ongeveer 10 van zulke fundamentele cellen zouden voorkomen; in de hoogterichting ongeveer 100. J. Hengstenberg en H. Mark¹¹⁾ kwamen met een verbeterde werkwijze tot schattingen voor deze aantallen van 7 en 60. Men heeft die cijfers uiteraard als benaderde gemiddelde waarden te beschouwen. In ieder geval kan men zich — als men

⁸⁾ Bestimm. der inneren Struktur und der Grösse von kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen, in R. Zsigmondy's Kolloidchemie, 3. Aufl. 387—409, 1920.

⁹⁾ Ueber den Bau des kristallisierten Anteils der Cellulose III, Z. physik. Chem. B. 4, 431—439 (1929).

¹⁰⁾ Zur Erkenntnis der Cellulose-Faser, Ber. 58, 1254—1262 (1925) en Der Feinbau der Zellulosefaser und seine Bedeutung für die Aufschliessung, Papier-Fabr. 23, 121—122 (1925).

¹¹⁾ Ueber Form u. Grösse der Mizelle von Zellulose und Kautschuk, Z. Krist. 69, 271—284 (1929).

deze beschouwingswijze aanvaardt — de kristallieten ongeveer als staafjes met rechthoekige doorsneden denken, terwijl men de lengte als ongeveer 10 maal de dikte moet aannemen. Nog voeg ik hieraan toe, dat men zich volgens R. O. Herzog in een vezelfibril (d.i. een van de lange, nog juist met den microscoop waarneembare, elementen, waarin men de vezel door druk kan doen uiteenvallen) van de ramievezel ongeveer 100 kristallieten naast elkaar heeft te denken, terwijl in den vezelwand weer ongeveer 100 fibrillen naast elkaar zouden staan.

Zooals gezegd, zijn de bovengenoemde waarden voor de 3 afmetingen der fundamentele cel gebaseerd op waarnemingen, verricht met B-cellulose. Maar het staat natuurlijk niet vast, dat B-cellulose met cellulose der celwanden van hogere planten gelijk is te stellen.

Zoo beteekende het dan ook een stap voorwaarts, toen O. L. Sponsler¹²⁾ van de Universiteit te Los Angeles in 1930 een plantaardig object aanwees met groote, uniforme celwanden, geschikt om daaruit — door lapjes op elkaar te plakken — schijfjes en cubi te maken, die zich voor een röntgenografisch onderzoek leenen. In 1931 heeft hij over dit onderzoek een nadere publicatie gegeven¹³⁾. In deze publicatie vermeldt Sponsler alleen, dat hij een Valonia-soort (een groen-alg) gebruikte. Later is bekend geworden, dat hij Valonia ventricosa ter beschikking had. Dit onderzoek leidde hem tot een opvatting van de fundamentele cel, die afweek van de bovengenoemde. De afmetingen zouden zijn: $a = 5.35$, $b = 10.3$ en $c = 6.1$ Å.E., terwijl de hoek tusschen a en c ongeveer 88° zou zijn en b loodrecht op het vlak van a en c zou staan. Bij Valonia zouden de a- en de c-as respectievelijk radiaal en tangential in den wand staan, maar de b-as zou bij deze alg allerlei standen innemen. Bij vlas en ramie zouden de a- en de c-as weder radiaal en tangential liggen, maar zou die b-as vrijwel in de richting van de vezelas vallen.

Dit werk van Sponsler heeft het vorige jaar aan R. D. Preston¹⁴⁾ aan de Universiteit te Leeds tot een nader onderzoek van den microscopischen bouw van den wand van diezelfde Valonia-soort aanleiding gegeven. Preston ontving het daarvoor noodige materiaal van Sponsler, maar hij vond een soortgelijken bouw in de wanden van Valonia utricularis, die hij uit de Middellandsche Zee kreeg. Zijn onderzoek, waarop ik nog terugkom, scheen aanvankelijk Sponsler's resultaten volkomen te bevestigen, maar bij nadere overweging kwam W. T. Astbury, die aan dezelfde universiteit werkzaam is, toch tot het resultaat, dat de conclusie, betreffende den willekeurigen stand van de b-as, niet vaststond¹⁵⁾ en misschien verklaard zou moeten worden uit het opeenplakken van stukjes celwand. Zoo besloot Astbury¹⁶⁾ dan tot een hernieuwd röntgenografisch onderzoek, maar nu van enkelvoudige celwanden. Dit bracht hem en zijn medewerkers het zeer verrassende resultaat, dat er in den enkel-

¹²⁾ New Data on Cellulose Space Lattice, Nature 125, 633 (1930).

¹³⁾ Orientation of Cellulose Space Lattice in the Cell Wall, Protoplasma 12, 241—254 (1931).

¹⁴⁾ The structure of the Wall of Valonia ventricosa, Proc. Leeds Phil. Soc. 2, 185—195 (1931).

¹⁵⁾ Ook zelf had ik reeds twijfel over de juistheid dezer conclusie geopperd; men zie het geroneografeerd Collegedictaat 1930—1931, p. 78.

¹⁶⁾ W. T. Astbury, T. C. Marwick en J. D. Bernal, X-Ray Analysis of the Structure of the Wall of Valonia ventricosa, Proc. Roy. Soc. London B, 109, 443—450 (1932).

voudigen wand van *Valonia* slechts twee richtingen zijn aan te wijzen, waarin de b-assen van fundamentele cellen van cellulosekristallieten georiënteerd zijn, welke richtingen een grooten hoek met elkaar maken. Soms was er in de röntgenogrammen een aanwijzing voor een oriëntering in een derde richting; meestal komen er echter, blijkens de röntgenogrammen, in twee richtingen ongeveer evenveel kristallieten voor.

Wij geven hiernaast in figuur 2 een schets naar een röntgenogram van den wand van een *Valonia* volgens Astbury. Uit de twee paren van donkere (aequatoriale) interferentievlekken kan men reeds be-

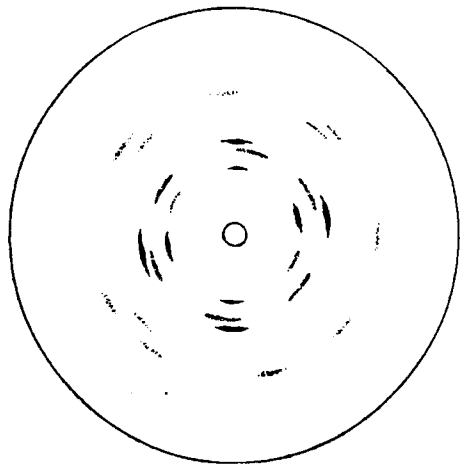


Fig. 2. Röntgenogram van een enkelvoudigen celwand van *Valonia ventricosa*; de straling loodrecht op het vlak van den wand. Het diagram toont een oriëntering van cellulosekristallieten in 2 richtingen, die een hoek van 78° met elkaar maken, en een aanwijzing voor een oriëntering in een intermediaire richting (naar W. T. Astbury, T. C. Marwick en J. D. Bernal).

sluiten, dat er 2 richtingen zijn, waarin de kristallieten zijn georiënteerd (hier vormen die een hoek van ongeveer 78° met elkaar); bij nadere studie van de andere interferentiestippen wordt dit uiteraard nog duidelijker.

Dit resultaat bracht Astbury tot een nieuw microscopisch onderzoek van den wand en dat leverde al

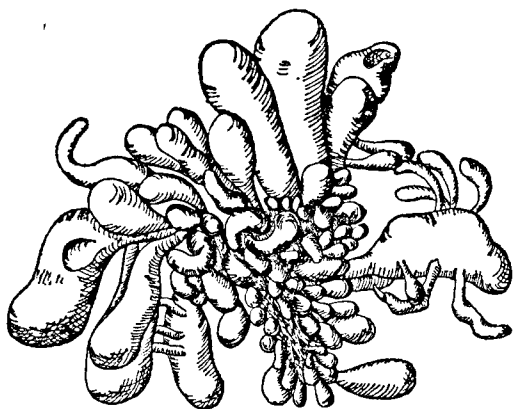


Fig. 3. Een groep van blaasvormige cellen van *Valonia macrophysa* op een brokstukje van een schelp (naar P. Kuckuck).

spoedig de verklaring van het merkwaardige röntgen-diagram.

Door de welwillendheid van het Zoölogisch Station te Napels kwam ik zelf in het bezit van levende exemplaren van *Valonia utricularis* en van *V. macro-*

physa. Ik geef in figuur 3 een tekening van de laatste soort, welke tekening ik aan P. Kuckuck ontleen. Nadat ik daarover verschillende waarnemingen had gedaan, die het optisch onderzoek van Preston en het nadere microscopische onderzoek van Astbury bevestigden en aanvulden, bleek mij, dat reeds C. v. Nägeli¹⁷⁾ in 1864 enkele dezer bijzonderheden gezien had, terwijl in 1893 een uitstekende, uitgebreide studie door C. Correns¹⁸⁾ is verricht, welke onderzoeker zich weliswaar in hoofdzaak met de wanden van andere algen bezighield, maar die toch de verkregen resultaten ook aan *Valonia utricularis* had getoetst.

Maakt men een dwarscoupe van den wand der zeer groote cellen van *Valonia*'s, dan ziet men, dat deze wand opgebouwd is uit een vrij groot aantal lamellen. (Ik gebruik hier den term „lamel” in de ruime betekenis, die F. Brand daaraan in 1908 heeft toegekend, niet in den engeren zin, waarin E. Strasburger in 1882 dit woord gebruikte). Preston vond voor *V. ventricosa* zelfs 40 lamellen; ik zelf heb er voor *V. utricularis* een 20-tal kunnen tellen. Bedenkt men, dat de geheele wand ongeveer 10μ dik is, dan ziet men in, dat die dikte der lamellen nadert tot de grens van wat onze microscopen goed oplossen. Aan de buitenzijde wordt de wand door een, in samenstelling en in brekingsindex afwijkende, laag begrensd, die merkwaardigerwijze in het uitvoerig onderzoek van Correns geen vermelding vond en die bij microchemisch onderzoek zeer hinderlijk is. Voor *Cladophora*-cellwanden, die een overeenkomstigen bouw bezitten, vermeldt F. Brand¹⁹⁾ deze laag wel; hij noemt ze de „Decklamelle”.

Beziet men den wand in eene richting, loodrecht op het vlak van den wand, dan neemt men fijne strepingen waar en wel doorgaans in twee richtingen, die een hoek met elkaar maken, welke soms nabij 90° komt, maar ook wel vrij belangrijk minder kan zijn. Voor *V. ventricosa* heeft Astbury hoeken gevonden, varieerende tusschen 80° en 60° . Soms treden drie strepingen op, maar de derde streping is meestal onduidelijker. Bij andere groenalgen, zooals de reeds genoemde *Cladophora*-soorten, nadert die hoek vaak zeer dicht tot 90° en daarbij loopt de eene richting steiler (ze maakt een hoek van 20 à 30° met de lengteas der draadvormige alg).

Bij instellen met den microscoop op verschillende diepten in den wand, blijkt nu, dat de twee of drie systemen van strepingen niet in eenzelfde lamel voorkomen, maar in verschillende lamellen. Soortgelijke structuren heeft men herhaaldelijk bij celwanden gevonden. Ik heb in mijn samenvattende lezing van December 1926 (l.c.) reeds verteld, hoe men de technische vezels zelfs weleens naar de spiraalsgewijze strepingen in de verschillende lagen in 3 groepen indeelt.

Artburg oppert deze structuur als een „mogelijkheid” — hij had haar als „vaststaande” bij Correns kunnen lezen — en ook het feit, dat in ieder der 20 à 40 lamellen één streping voorkomt en wel door-

¹⁷⁾ Ueber den inneren Bau der vegetabilischen Zellenmembranen, Sitz. ber. Bayer. Akad. Wiss. München, 7 Mai 1864, 308—311.

¹⁸⁾ de tweede onder 3 geciteerde verhandeling.

¹⁹⁾ Ueb. die Faserstruktur d. *Cladophora*-Membran, Ber. deut. botan. Ges. 24, 64—71 (1906) en Ueber Membran, Scheidewände und Gelenke d. Algengattung *Cladophora*, ibid. 26, 114—143 (1908).

gaans zóó, dat de streping van de eerste lamel precies loopt in dezelfde richting als die der derde, der vijfde, zevende, enz., terwijl de streping der tweede lamel vrijwel evenwijdig is aan die der vierde, zesde enz. Ik heb in figuur 4 een stukje van een wand en een vrijgekomen lamel met de strepingen weergegeven. Is er nog een 3e soort streping, dan ziet men die alleen bij enkele instellingen, dus in speciale lamellen.

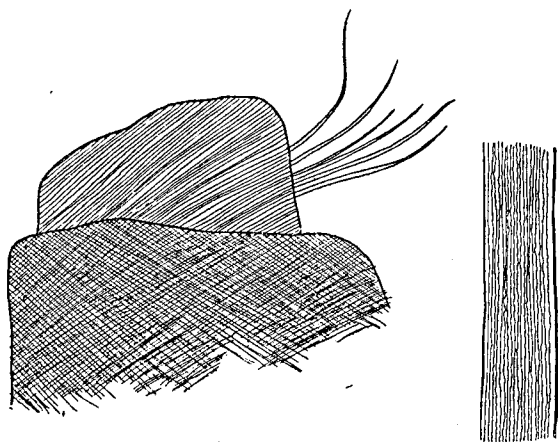


Fig. 4. Aanzicht van een stukje van een celwand van Valonia met vrij geprepareerde lamel en fibrillen en (rechts) dwarscoupe van een zelfden celwand — de laatste veel sterker vergroot.

Nu wijzen de röntgenogrammen van gestreepte celwanden geheel algemeen uit, dat de cellulosekristallieten in celwanden steeds zoodanig staan, dat de langste as der fundamentele cel ($b = 10.3$) en dus ook (zie het vroeger meegedeelde) de langste afmeting van de kristallieten valt in de richting van de streping. Door de waarneming van de 2 strepingsystemen in den wand van Valonia was dus door Astbury het typisch röntgenogram van de wanden dezer alg verklaard. De gelijke intensiteit van de 2 stelsels van interferentiestippen, die in dat beeld regelmatig voorkomen, vindt hare verklaring in de zoeven beschreven, regelmatige afwisseling van de strepingsrichting in de opeenvolgende (blijkens de dwarsdoorsneden) ongeveer even dikke lamellen. Het nu en dan aantreffen van een derde stelsel van interferentiestippen met zwakke intensiteit wordt verklaard door het hier en daar voorkomen van lamellen met een streping in intermediaire richting.

Ik laat de verdere bespreking van de röntgenografie aan Dr. Katz over. Dat ik ze releveerde, diende in de eerste plaats om Uw belangstelling gaande te maken voor een schets van den microscopischen bouw van den wand van deze algen²⁰⁾.

Laat ik U nog eenige bijzonderheden van de structuur vertellen, die Astbury nog niet vermeldt, maar die aan Correns bekend waren.

Bij scherp waarnemen van de dwarsdoorsneden constateert men, dat de lamellen niet vlak zijn, maar eenigszins gegolfd (zie figuur 4). Die golving is naar mijn meening geringer dan ze door Correns werd afgebeeld. Ik acht het wel waarschijnlijk, dat de merkwaardige iriseering, die de celwanden van Valonia's kenmerkt, aan deze structuur moeten worden toegeschreven.

²⁰⁾ Voor een beschrijving der leefwijze en morphologische bijzonderheden verwijs ik naar P. Kuckuck, Abh. üb. Meeresalgen, Ueber den Bau u. d. Fortpflanzung von Halicystis und Valonia, Botan. Ztg. 65 I, 139—185 (1907).

Het gelukt vrij gemakkelijk, de bedoelde lamellen te scheiden, vooral als men den wand eerst met verdund zuur behandelt. Men ziet dan, dat iedere lamel inderdaad in slechts één richting een streping vertoont. Ook kan men een lamel door zachten druk in fibrillen doen uiteenvallen. Het blijkt dan, dat de richting der fibrillen in de lamel beantwoordt aan die der strepingen.

Correns denkt zich de fibrillen en ook de lamellen onderling gescheiden door amorphe materie met (in den natuurlijke toestand) een ander vochtgehalte dan de fibrillen; in droge wanden ziet hij namelijk geen lamellen en geen streping. Bewijzend is dit laatste argument niet.

Ik wees er reeds in mijn lezing van 1926 op, hoe de samenkoppeling van de kristallieten tot fibrillen een nog onopgehelderd probleem is. Het is zeker, dat zich in de fibrillen van zeer vele wanden intermicellaire stof tusschen de kristallieten bevindt; de fibrillen stemmen trouwens zeer algemeen in chemische en physische eigenschappen geheel overeen met de wanden, waaruit zij werden geïsoleerd. Het staat echter niet vast, dat de intermicellaire stof een rol speelt bij den samenhang van de kristallieten tot fibrillen. Als men dit aanneemt, is ook nog volstrekt niet verklaard, waarom men de fibrillen gemakkelijker uiteen kan doen wijken dan de kristallieten.

Intusschen releveer ik hier, hoe de slijtbaarheid der lamellen in de richting der streping in ieder geval pleit voor het voorkomen in die richting van sterk samenhangende reeksen van kristallieten. Daaraan voeg ik nog toe, dat ook het voorkomen in de lamellen van insluitels, die in de richting van de streping sterk gerekt zijn, in denzelfden zin is te duiden. Misschien moet men zich den samenhang van cellulosekristallieten tot fibrillen op overeenkomstige manier denken als K. Herrmann, O. Gerngross en W. Abitz²¹⁾ aannemen, dat de kristallieten in gelatine en kollageen zijn verbonden. Deze onderzoekers onderstellen, dat daarbij de einden der kristallieten niet glad zijn, maar dat ze, doordat sommige moleculen uitsteken, „franje” bezitten. De franjeslippen van naburige kristallieten zouden elkaar vasthouden door dezelfde soort krachten, als waarmee de moleculen tot kristallieten kunnen worden verbonden.

Het is noodig hier te releveeren, dat reeds Nägeli in 1879 de mogelijkheid van vergroeiën van micellen tot lijnvormige lichaampjes, op de wijze van kristalvergroeiingen aannam. Ook stip ik hier aan, dat, naar mijne meening, deze „franjetheorie” een brug slaat tusschen de micellentheorie van C. Nägeli en de „Wabentheorie” van O. Bütschli.

2. De dubbele breking van celwanden.

Het zal wel niet noodig zijn, er aan te herinneren, dat de natuurlijke celwanden dubbelbrekend zijn. Men vergelijkt ze weleens (als ze vlak neergelegd zijn) met de bekende planparallele kristalplaatjes. Reeds C. v. Nägeli heeft er echter op gewezen, dat men de plantencelwanden, die uit lamellen met verschillend gerichte strepingen zijn opgebouwd, beter kan vergelijken met stelsels van twee of meer van zulke plaatjes, welke zóó op elkaar worden gelegd, dat de assen

²¹⁾ Zur röntgenografischen Strukturforschung des Gelatine-micells. Z. physik. Chem. B 10, 371—394 (1930).

der werkzame brekingsindexellipsen hoeken met elkaar vormen ²²⁾.

Terecht is dit ook door Astbury ingezien, toen hij de optische eigenschappen van den celwand van Valonia nader bestudeerde. Hij heeft in de eerste plaats van zulk een wand, als één geheel beschouwd, in het mineralogische laboratorium van de universiteit te Leeds de twee hoofdbrekingsindices, gelegen in het vlak van den wand, laten vaststellen en kreeg daarvoor opgegeven: respectievelijk 1.56 en 1.554. In aanmerking nemende, dat de kristallieten in den wand in twee richtingen zijn geplaatst, die een constanten hoek met elkaar maken, en onderstellende, dat er evenveel van de twee soorten kristallieten voorkomen, becijfert Astbury dan de hoofdbrekingsindices van een kristalliet, welke zouden bedragen: 1.545 en 1.58.

A. Frey ²³⁾ is in 1927 tot het resultaat gekomen, dat celwanden, die uit zuivere cellulose zijn opgebouwd, als hoofdbrekingsindices (van den drogen wand) in het vlak van den wand bezitten: 1.533 en 1.594.

Ik zelf heb aan de vrije fibrillen van Valonia-wanden (ik praepareerde die vrij zonder den wand met chemicaliën te behandelen) volgens de methode van Becke den kleinsten en den grootsten brekingsindex bepaald, wat in verband met de geringe dikte der fibrillen een vrij inspannend werk is, maar mij, dank zij de uitstekende optische uitrusting van den nieuwsten Zeiss-microscop, gelukte. Dit leidde tot 1.533 en 1.598. Men ziet, dat hier een zeer groote overeenkomst met Frey's waarnemingen voor cellulose-wanden werd bereikt.

Mijn uitkomst maakte het zeer waarschijnlijk, dat de droge (bij het imbibeeren van de fibrillen met vloeistoffen wordt het water verdrongen) wand van Valonia uit zuivere cellulose is opgebouwd, want celwanden met belangrijke hoeveelheden intermicellaire substantie wijken in brekingsindices van de cellulosewanden af.

De oude strijdvrage: wordt de dubbele breking van celwanden door vastgelegde spanningen veroorzaakt, dan wel door georiënteerde, submicroscopische kristalletjes, is door de onderzoekingen van H. Ambronn ²⁴⁾ en zijn leerlingen met groote stelligheid in den laatsten zin beantwoord. De veranderingen, die de dubbele breking van celwanden vertoont, wanneer die wanden met vloeistoffen met verschillende brekingsindices worden geïmbibeerd, konden zij namelijk volledig verklaren met behulp van de theorie van O. Wiener ²⁵⁾ over de optische eigenschappen van gemengde lichamen, opgebouwd uit deeltjes, die klein zijn ten opzichte van de golflengte van het licht, die afwijken van den ronden vorm (bijvoorbeeld staafjes)

²²⁾ De optische verschijnselen van zulke stelsels van plaatjes zijn uitvoerig besproken in C. Nägeli u. S. Schwendener, *Das Mikroskop* 332—337, 1877.

²³⁾ Das Brechungsvermögen der Zellulosefasern, *Kolloidchem. Beihefte* 23, 40—50 (1927).

²⁴⁾ Als baanbrekende publicatie citeer ik: Ueb. das Zusammenwirken von Stäbchen-doppelbrechung u. Eigen-doppelbrechung, *Kolloid-Z.* 18, 90—97 (1916) en 273—281 (1916) en 20, 173—185 (1917). Een samenvattend overzicht van verkregen resultaten vindt men in H. Ambronn u. A. Frey, *Das Polarisationsmikroskop*, 1926.

²⁵⁾ De eerste publicatie van Wiener op dit gebied dateert van 1902; deze werd door enkele andere kleine geschriften gevolgd; de theorie is echter eerst geheel algemeen behandeld in zijn streng mathematische verhandeling: Die Theorie des Mischkörpers für das Feld der stationären Strömung, *Abh. Sächs. Akad. Wiss.* 32, 507—604 (1912).

en die met bepaalde rangschikkingen in de lichamen zijn geplaatst. Gemengde lichamen, uit isotrope deeltjes opgebouwd, kunnen blijkens deze theorie dubbelbrekend zijn; men spreekt dan van zuivere *vorm-dubbele breking*, welke term m.i. beter door *structuur-dubbele breking* wordt vervangen. Natuurlijk geldt dit ook, als één of meer der stoffen zelf dubbelbrekend is; men drukt dit meestal uit door te spreken van samenwerking van vorm-dubbele breking en *eigen-dubbele breking*.

Ik reproduceer hier in figuur 5 eenige, tot nu toe niet gepubliceerde, uitkomsten van Mej. Ir. L. Corbeau, in mijn laboratorium verkregen, over de dubbele breking van ramie en van twee soorten acetaatzijde in media van verschillende brekingsindex. De techniek harer bepalingsmethode sloot zich grootendeels aan bij die, welke A. Moehring ²⁶⁾, o.a. ook voor de ramievezel, toepaste. In enkele belangrijke opzichten heeft zij echter die techniek verbeterd. Om niet te uitvoerig te worden, volsta ik met de mededeeling, dat Moehring in zijn grafiek het verband tusschen

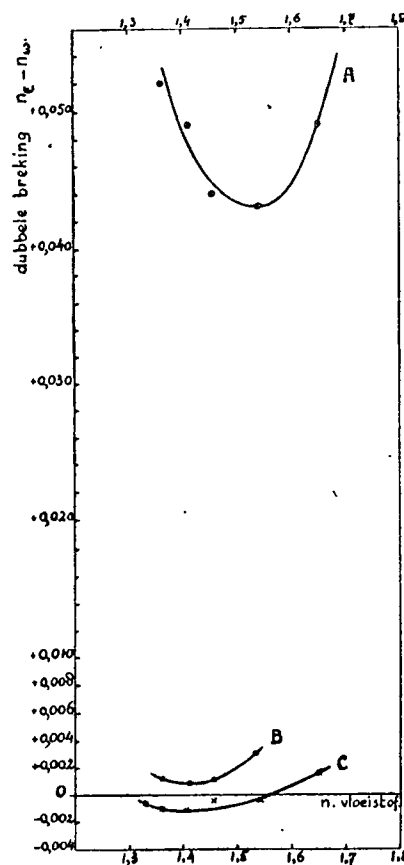


Fig. 5. Het verband tusschen de dubbele breking (voor zoogenaamd „wit” licht) en den brekingsindex van imbibitievloeistoffen (voor Na-licht). A voor ramie, B voor droog gesponnen acetaatzijde, C voor nat gesponnen acetaatzijde.

het zoogenaamd wegverschil $d(n_1 - n_2)$ (waarin d de dikte van den wand, n_1 en n_2 de beide hoofdbrekingsindices zijn) en den brekingsindex der verschillende imbibitievloeistoffen grafisch voorstelde. Mej. Corbeau kon echter het verband tusschen de dubbele breking ($n_1 - n_2$) en dien brekingsindex ge-

²⁶⁾ Beiträge zur Frage nach dem Wesen der Doppelbrechung der organisierten Substanz. *Wissenschaft Industrie* 1, 50—94 (1922), in uittreksel opgenomen onder den titel „Zur Doppelbrechung natürl. Zellulosefasern und des Chitins” in *Kolloidchem. Beihefte* 23, 162—188 (1927).

ven. Men kan dit ook aldus uitdrukken: Moehring gaf voor de dubbele breking een relatieve, Mej. Corbeau de absolute waarde.

Het verloop der kromme voor de ramievezel is op grond van de theorie van O. Wiener te verwachten, wanneer men aanneemt, dat de ramievezel is opgebouwd uit submicroscopische, dubbelbrekende *staafjes*, die met de lengterichting in de richting van de vezel liggen en die in de met vloeistof geïmibiteerde vezel omringd zijn door de imbitievloeistof; de *eigen* dubbele breking der staafjes moet daarbij zóó worden aangenomen, dat de grootste as van de indexellips valt in de richting der staafjes, waarbij de eenvoudigste onderstelling is, dat de staafjes éénassig *positief* dubbelbrekend zijn. De kromme voor de droog gesponnen acetaatzijde kan uit dezelfde praemissen worden verklaard, alleen moet daarvoor de positieve eigen dubbele breking der staafjes veel geringer worden ondersteld. De kromme voor de nat gesponnen acetaatzijde vindt hare verklaring, als men aanneemt, dat de staafjes in deze zijde éénassig *negatief* dubbelbrekend zijn.

Vooral de kromme voor de natgesponnen acetaatzijde is interessant, immers ze vertoont bij toenemen van den brekingsindex van het imbitiemedium een verandering van de dubbele breking van positief in negatief en dan weder in positief. Het verschil tusschen de twee acetaatzijden is toe te schrijven aan het acetaatgehalte en er is dan ook een zijde met een acetaatgehalte denkbaar, waar de kromme juist de X-as raakt. In dat geval moeten wij volgens de theorie van Wiener een menglichaam uit twee isotrope stoffen (isotrope kristallieten en imbitievloeistof) aannemen. In vloeistoffen met lagen en zulke met hoogen brekingsindex zou een dergelijke zijde dus wel degelijk dubbelbrekend zijn.

Een ander voorbeeld, hoe de hier bedoelde theorie raadselachtige verschijnselen kan verklaren, ontleen ik aan het gedrag van pectinedraden, die zich uit pectineoplossing laten maken door deze in een mengsel van alcohol en aether uit te spuiten. Mocht men van meening zijn, dat ik daarmee de biologie verlaat, dan merk ik hiertegenover op, dat de pectine-stoffen een belangrijk bestanddeel vormen van vele celwanden en het optisch gedrag van pectine dus van belang is voor de verklaring der optische eigenschappen van zulke celwanden.

In lucht en ook in canadabalsem zijn die pectinedraden optisch negatief éénassig dubbelbrekend. In water zwellen ze zeer sterk en worden daarin, kort voordat ze geheel oplossen, optisch positief éénassig dubbelbrekend.

Legt men de pectinedraden in kristallen van phenol en smelt men het daarna voorzichtig, dan zwellen de draden slechts weinig, maar ze blijken nu optisch éénassig positief dubbelbrekend. Laat men het phenol nu echter voorzichtig afkoelen, maar zorgt men, dat het nog juist vloeibaar blijft, dan verandert het teeken der dubbele breking in *negatief*. Door verhitten kan men het weer positief maken. Ik heb van dit verschijnsel een schematische voorstelling gegeven in de bijgaande figuur 6.

Die omslag door temperatuursverhoging is analoog aan de verandering, die H. Ambronn²⁷⁾ in 1888 waarnam bij verhitten van wanden, die cutine of su-

²⁷⁾ Ueber das opt. Verhalten der Cuticula und der verkorkten Membranen, Ber. deut. botan. Ges. 6, 226—230 (1888).

berine (kurkstof) bevatten. Als voorbeeld van het eerste geval noemt hij epidermiscelwanden van *Clivia nobilis*, als voorbeeld van het tweede kurkcelwanden

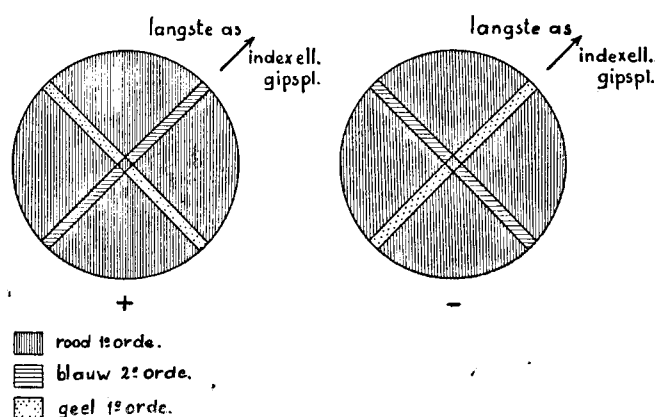


Fig. 6. Het optisch gedrag van pectinedraden; links: in warme phenol en in water, rechts: in koude phenol, in canadabalsem en in lucht. De pijl geeft de richting van de langste as van de werkzame indexellips in het, bij gekruiste nicols, ingeschakelde gipsplaatje rood 1^e orde.

van berkenkurk. Werden deze wanden in glycerine verhit, dan keerde het teeken der dubbele breking om, maar bij afkoelen kwam het oorspronkelijke teeken weer terug. Ambronn verklaarde dit verschijnsel door aan te nemen, dat in de gecutiniseerde wanden, op bepaalde wijze gegroepede, submicroscopische kristalletjes van cutine of van suberine aanwezig zijn, die bij verhitten zouden smelten. Bij lage temperatuur zou de dubbele breking dier kristalletjes het teeken bepalen, bij de hoogere temperatuur zou de dubbele breking der cellulose den doorslag geven. Hij wees er op, dat hij zich hierbij plaatste op het standpunt van Nägeli's micellentheorie — men houde in het oog, dat de theorie van Wiener eerst 16 jaar later werd ontwikkeld.

Ik zie ook niet in, dat men de zoeven beschreven merkwaardige optische verschijnselen der pectinedraden op andere wijze zou kunnen verklaren dan door van deze theorie uit te gaan. Aan de hand dier theorie is echter m.i. zulk een verklaring wél mogelijk.

Men moet dan aannemen, dat in de pectinedraden submicroscopische, staafvormige kristalletjes voorkomen, waarvan de langste as der indexellipsoïede valt loodrecht op de richting van het staafje. De staafjes moet men zich dan verder in de richting van de draden

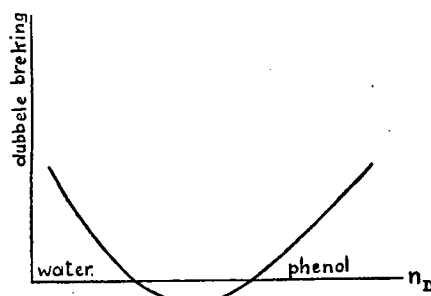


Fig. 7. Theoretisch verband tusschen de dubbele breking van pectinedraden en den brekingsindex van imbitievloeistoffen.

geplaatst denken. Het verloop van de kromme, die het verband tusschen de dubbele breking en den brekingsindex van de imbitievloeistof voorstelt, moet dan zijn, zooals in figuur 7 is weergegeven. In de droge vezel moet men zich nu waarschijnlijk een intermi-

cellulaire stof met een middelbaren brekingsindex denken; de vezel zal dan in de lucht negatief dubbelbrekend zijn. Laat men de vezel in water zwellen, dan wordt die intermicellaire stof tenslotte zoover verdund, dat ze praktisch den brekingsindex van water aanneemt, dus van een vloeistof met kleinen brekingsindex; de dubbele breking wordt nu positief. Warme gesmolten phenol heeft een hooger brekingsindex ($n_D = 1.54$) en als deze stof in de draden doordringt, wordt de dubbele breking eveneens positief. Bij afkoelen van het phenol ontstaan in de draden (dit is ook uit andere onderzoekingen bekend) negatief dubbelbrekende, submicroscopische phenolkristalletjes, die de dubbele breking weer negatief maken. Merkwaardig daarbij is, dat men het optreden der kristalletjes in de draden moet aannemen nog vóórdat het phenol in de omringende vloeistof uitkristalliseert.

Ter staving dezer verklaring kan ik nog de volgende waarnemingen mededeelen.

Giet men een „pectineplaat” door een geconcentreerde oplossing van pectine (wij gebruikten citroenpectine, zooals die in den handel voorkomt) in een

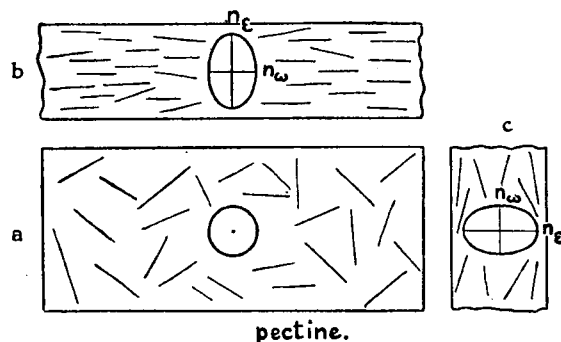


Fig. 8. Schema voor de ligging van de indexellipsoïede in een (uit eene oplossing) gegoten pectinefilm. De film is positief éénassig dubbelbrekend. Boven links; boven-aanzicht van een rechthoekig stuk film; daarboven: dwarscoupe, evenwijdig aan de lengterichting; daarnaast: dwarscoupe, evenwijdig aan de breedterichting. De streepjes stellen kristallieten voor.

glasdoos te laten indrogen, dan schijnt die plaat in parallel licht, vallende loodrecht op het oppervlak, optisch isotroop. Dwarscoupes van zulk een pectineplaat blijken echter duidelijk anisotroop te zijn. In convergent gepolariseerd licht treedt dan ook in een vlak liggende pectineplaat het beeld op van een dubbelbrekend planparallel kristalplaatje met de as loodrecht op het oppervlak van het plaatje. En wel blijkt daarbij, dat de pectineplaat positief éénassig is. Ik geef hiernaast in figuur 8a, b en c de ligging van de werkzame indexellipsoïede in zulk een pectineplaat.

De ligging is op zichzelf reeds interessant, omdat ik bij doorschijnende filmen van andere materialen, die ik onderzocht (gelatine, triacel, celluloid en cellophaan), altijd andere standen van de indexellipsoïeden heb waargenomen. Ik heb de ligging van de indexellipsoïeden voor die materialen in de figuren 9 en 10 weergegeven ²⁸⁾.

De optische eigenschappen van de pectineplaten

²⁸⁾ Nadat ik dit onderzoek had beëindigd, kwam mij een verhandeling van J. G. McNally en S. E. Sheppard: Double Refraction in cellulose-acetate and nitrate films, J. Phys. Chem. 34, 165 (1930) in handen, welke onderzoekers eveneens optische eigenschappen van enkele filmen hebben vastgesteld, welke op verschillende manieren werden vervaardigd. Hunne uitkomsten, die langs geheel anderen weg zijn verkregen, stemmen, voor zover ze gelijksoortige materialen betroffen, met de mijne overeen.

laten zich nu verklaren door aan te nemen, dat in die platen submicroscopische dubbelbrekende kristalletjes aanwezig zijn, gelegen in een isotroop medium. Denkt men zich de kristalletjes staafvormig, dan is het waarschijnlijk te achten, dat ze bij het indrogen

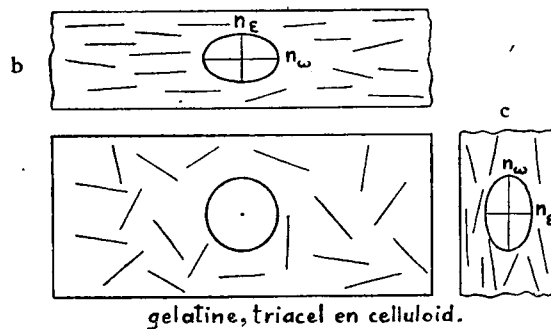


Fig. 9. Schema voor de ligging van de indexellipsoïede in gelatine-, triacel- en celluloidfilm. De filmen zijn negatief éénassig dubbelbrekend. Verklaring overigens zooals voor fig. 8.

van de pectine-oplossing evenwijdig aan het oppervlak van de plaat komen te liggen (maar daarin niet nader georiënteerd). Dien stand gaven wij in onze

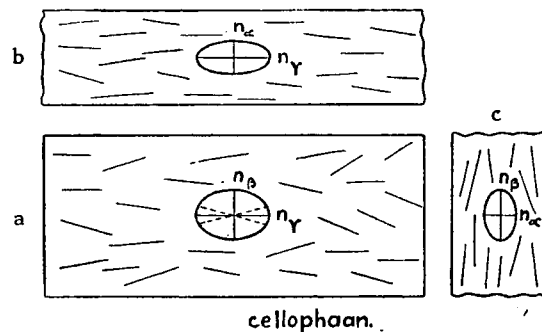


Fig. 10. Schema voor de ligging van de indexellipsoïede in een cellophaanfilm. De film is positief tweessig dubbelbrekend. Verklaring overigens zooals voor fig. 8.

fig. 8 aan en hij is ook voor de kristallieten in andere filmen waarschijnlijk. Bij cellophaan moet daarnaast nog een tweede oriënteringsrichting worden aangenomen, hetgeen in fig. 10a tot uitdrukking is gebracht (men vergelijkte haar met 8a en 9a). De langste as der indexellipsoïede zal dan in de pectine-kristallieten loodrecht op de staafjesrichting staan en dat is ook de plaatsingswijze, waartoe wij hierboven uit onze waarnemingen met pectinedraden besloten.

Dr. W. G. Burgers van het Natuurkundig Laboratorium der N.V. Philip's Gloeilampenfabrieken heeft nu verder nog de groote vriendelijkheid gehad om op mijn verzoek röntgenogrammen te vervaardigen van pectinepoeder, pectinedraden en pectineplaten. De platen werden zowel loodrecht op de oppervlakte als evenwijdig daaraan doorstraald. Daarnaast werden ter controle ook van eenige vellen cellophaan overeenkomstige röntgenogrammen opgenomen. Ik beperk mij hier tot de mededeeling, dat de röntgenogrammen bewezen, dat er in de draden, zowel als in de platen van pectine, georiënteerde kristallieten moeten worden aangenomen; in de platen moet de oriëntering evenwijdig aan de oppervlakte zijn, maar verder moeten ze daarin willekeurig gelegen zijn, hetgeen met de voorafgaande conclusies overeenkomt.

Overigens constateer ik nog alleen, dat de röntgenogrammen van cellophaan soortgelijke beelden op-

leverden, als door J. Trillat²⁹) bij gerekte filmen van nitrocellulose en door K. Eckling en O. Kratky³⁰) bij gerekte filmen van celluloseamyloxaat werden waargenomen. Ook dit was bij de hierboven aangenomen plaatsing van de kristallieten in cellophaan te verwachten.

Tenslotte wil ik hier dan nog een onderzoek bespreken, dat zich baseert op de theorie der gemengde lichamen, zooals die door Wiener werd geformuleerd en door Ambronn voor praktische toepassing geschikt gemaakt.

In 1929 hebben K. Freudenberg, H. Zocher en W. Duerr³¹) aan dunne doorsneden van hout alle cellulose onttrokken door ze eerst van hars te ontdoen en dan beurtelings met kokend 1%-ig zwavelzuur en met koperoxydeammoniak te behandelen. Zij verkregen zodoende „lignineskeletten”, die nog de structuur van de oorspronkelijke coupes bezaten, al waren de celwanden dunner geworden. Deze lignineskeletten waren nu in joodbenzol ($n_D = 1.62$) isotrop, maar in vloeistoffen van lagere of van hogere brekingsindex dubbelbrekend. Men kan het verloop der dubbele breking voor deze skeletten door een kromme voorstellen, zooals in figuur 12 met het cijfer 2 is aangeduid.

De genoemde onderzoekers verklaren dit gedrag door aan te nemen, dat lignine amorph is (inderdaad was dit uit een röntgenografisch onderzoek van E. Wedekind en J. R. Katz uit hetzelfde jaar reeds gebleken), maar dat in de skeletten staafjesvormige ruimten aanwezig zijn ter plaatse, waar zich vroeger cellulosekristallieten bevonden, welke ruimten zich bij het imbibeeren met vloeistof zouden vullen. Wanneer die vloeistof een anderen brekingsindex bezit dan de lignine zal in die onderstelling inderdaad volgens de theorie van Wiener dubbele breking moeten optreden en deze zal bij *staafjesvormige* holten positief moeten zijn, zoowel indien de holten gevuld worden met vloeistoffen met kleineren, als wanneer dit geschiedt met vloeistoffen met grooteren brekingsindex dan de brekingsindex der lignine.

K. Freudenberg heeft onlangs, op grond van deze zeer belangrijke waarnemingen en van hetgeen verder over de microscopische structuur van den celwand der houtvezels bekend was, een interessant *model* voor de submicroscopische structuur van zulk een wand gepubliceerd³²). Ik geef in figuur 11 een tekening, die naar een zijner figuren is gemaakt. Als men zich de maatstaf (met witte en zwarte blokjes), die op de tekening te zien is, 10 cm lang denkt, geeft het model de werkelijkheid 100.000 maal vergroot weer.

Het afgebeelde vel papier stelt een klein gedeelte voor van een dwarsdoorsnede over de wanden van twee aan elkaar grenzende houtvezels. Daarbij is dan A de doorsnede over de zogenaamde oorspronkelijke middellamel, die tusschen de beide wanden voorkomt; de aan weerszijden daarvan aanwezige strooken B zijn doorsneden over primaire wanden en de daarnaast gelegen strooken C, die men zich aan weerszijden nog moet denken voortgezet (naar rechts

tot ongeveer de dubbele breedte), de secundaire wanden. Voor de verklaring dezer termen verwijs ik naar mijn voordracht in 1926. De op het vel papier ge-

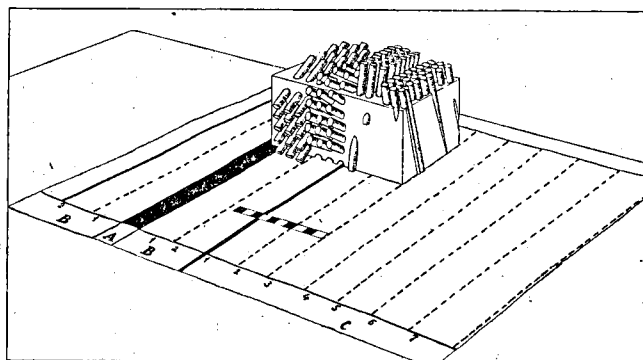


Fig. 11. Model voor de submicroscopische structuur van een klein gedeelte van den (dubbel) scheidingswand van twee aan elkaar grenzende houtvezels. A dwarsdoorsnede van de oorspronkelijke middellamel; B dwarsdoorsneden van primaire wanden; C dwarsdoorsnede van een gedeelte van den secundaire wand van één der vezels. Met kleine cijfers zijn de dwarsdoorsneden over lamellen aangegeven (naar K. Freudenberg).

teekende banden stellen doorsneden over lamellen voor. Het daarop geplaatste blok geeft dan de inwendige structuur van enkele dezer lamellen weer.

Wat nu in het model door staafjes (die bij uitvoering in de zoeven vermelde maatstaf potlooddikte bezitten) is voorgesteld, zijn samenhangende bundels van in de lengterichting tot reeksen verbonden kristallieten. Voor die staafjes is dus in de opeenvolgende lamellen (zoowel op grond van de „tekening”, die de lamellen vertoont, als op grond van haar optisch gedrag) een verschillende oriëntering aangenomen, waarbij zij opgemerkt, dat men zich in de meer naar rechts gelegen lamellen van laag C de structuur van de beide eerste lamellen van die laag regelmatig herhaald moet denken. De stof tusschen de staafjes is de amorphe lignine, gedrenkt met hemicellulosen, en ook de oorspronkelijke middellamel is daaruit opgebouwd. Freudenberg acht het mogelijk, dat die substantie ook in de buitenste lagen der staafjes indringt, maar sluit nadrukkelijk uit, dat zij in de kristallieten, die de staafjes opbouwen, doordringt en verwerpt ook (een wel aangenomen) chemische binding tusschen houtstof en cellulose. Ik merk hierbij nog op, dat Freudenberg, de lignine inderdaad min of meer beschouwt als een „kitsubstantie”, die den onderlingen samenhang der staafjes, dus der bundels van kristallietenreeksen, veroorzaakt.

De overwegingen, die Freudenberg er toe brachten om in den wand *bundels* van kristallietenreeksen, waarvan hij de doorsnede op ongeveer 600 Å.E. stelt (er zouden dus een 10-tal kristallietenreeksen in de breedte van den bundel naast elkaar voorkomen), aan te nemen, zijn m.i. niet dwingend. Het sterkste argument, dat hij aanvoert, is de overweging, dat de holten, welke na oplossen van de cellulose overblijven, bij het aannemen van enkele kristallieten, of van kleinere complexen van kristallieten, (in verband met de door Freudenberg aangenomen afmetingen en vorm der ligninemoleculen) te onscherp zouden zijn om de bovenstaande toepassing van Wiener's theorie mogelijk te maken.

Men houde bij deze beschouwing wel in het oog, dat deze kristallietenbundels niet identiek zijn met de fibrillen in den wand; de laatste zijn meerendeels met den microscoop zichtbaar, al staat de kleinste dikte

²⁹) Sur les changements de structure produits par l'étirement dans les films colloïdaux, J. phys. radium (10) 6, 370—384 (1929).

³⁰) Zum Deformationsmechanismus der Faserstoffe. Naturwissenschaften 18, 461—464 (1930).

³¹) Weitere Versuche mit Lignin, Ber. 62, 1814—1823 (1929).

³²) Die Beziehung der Cellulose zum Lignin im Holze, Papier-Fabr. 30, 189—197 (1932).

niet vast, de bundels van Freudenberg zijn sub-microscopisch.

Daaraan voeg ik dan nog toe, dat Freudenberg zich elders³³⁾ nog nader heeft uitgelaten over de wijze, waarop hij zich den onderlingen samenhang van kristallieten in de kristallietreeksen en van deze in de vezelfibrillen voorstelt. Hij neemt namelijk aan, dat sommige der lange ketenvormige cellulosemoleculen, waaruit die kristallieten zijn opgebouwd, buiten de eigenlijke einden van de kristallieten uitstekend en zich aan soortgelijke, uitstekende moleculen van andere kristallieten kunnen vasthechten. Men ziet, dat Freudenberg hier eenzelfde denkbeeld oppert, als wij hierboven in de „franjetheorie" leerden kennen (hij schijnt daarmee niet bekend te zijn geweest).

Dit alles zijn uiteraard onderstellingen, die nog wijzigingen zullen ondergaan, maar toch heeft stellig Freudenberg's werk onzen gezichtskring zeer verruimd.

Ik meen intusschen bezwaar te moeten maken tegen een uitbreiding, die hij in zijn laatst geciteerde verhandeling aan de beschouwingen over de optische eigenschappen van houtvezels heeft gegeven. Hij meent, dat men de dubbele breking der vezels uit die der lignineskeletten en die der van lignine bevrijde cellulosewanden kan afleiden op de wijze, waarin dit in figuur 12 is voorgesteld, namelijk door een eenvoudige

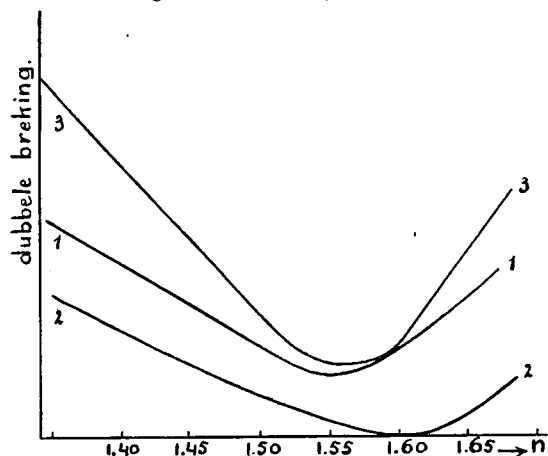


Fig. 12. Het verband tusschen de dubbele breking en den brekingsindex van imbitievloeistoffen: 1. voor den wand uit cellulosekristallieten, verkregen uit een wand met houtstof door verwijderen van die houtstof, 2. voor het lignineskelet, verkregen uit dien wand door verwijderen van de cellulose, 3. voor den onveranderden wand met houtstof (naar K. Freudenberg).

summeeing. Dit is, naar mijn meening, niet geoorloofd, terwijl ook de uitkomst, waartoe Freudenberg komt, niet kan worden aanvaard. Immers zou uit de figuur volgen (en dit neemt Freudenberg ook inderdaad aan), dat wanden, die houtstof bevatten, sterker dubbelbrekend zijn dan wanden, waaruit die stof is verwijderd. De onderzoekers, die zich met dit vraagstuk bezighielden (bijv. Schwendener, Nemeč en Frey) namen echter dezelfde, of een zwakkere, specifieke dubbele breking waar.

3. De fibrillenstructuur in verband met de mechanische eigenschappen en de functies der cellwanden.

In een klassiek onderzoek over de mechanische

³³⁾ K. Freudenberg, F. Sohns, W. Dürr u. C. Niemann, Ueb. Lignin, Coniferyl-alkohol und Saligenin, Cellulosechem. 12, 263—275 (1931).

bouwprincipes, die in de inwendige structuur van één-zaadlobbige planten zijn aan te wijzen, had S. Schwendener³⁴⁾ er op attent gemaakt, dat de natuurlijke vezels zeer spoedig breken, nadat bij rekken hun elasticiteitsgrens wordt overschreden. Hij legde er den nadruk op, dat zij zich daarin van vele metalen onderscheiden, die vaak een lang vloeigebied bezitten. Schwendener zegt dan ook van de plantaardige vezel: „Die Natur hat offenbar ihre ganze Sorgfalt auf das Tragvermögen verwendet. Und mit Recht, denn das Festigkeitsmodul kommt bei Constructionen tatsächlich gar nicht in Betracht, da jede Ueberschreitung der Elastizitätsgrenze durchaus unstatthaft ist" — een voorbeeld van een teleologische redeneering. De waarneming was gedeeltelijk, maar niet geheel, juist. Toen eindelijk in 1925 rekspanningsdiagrammen voor enkelvoudige vezels werden geconstrueerd, bleek, dat zelfs de meest ideale plantaardige vezels, zoals katoen, vlas en ramie, niet volkomen elastisch zijn en dat bij vervorming daarvan steeds, naast een omkeerbare, een niet-omkeerbare vervorming intreedt. Van het eerste moment af heeft dan ook de snelheid van rekken op het verloop van het rekspanningsdiagram invloed. Maar die invloed is voor vezels, zoals de genoemde, niet groot en voor die vezels kan men dan ook inderdaad van een *grote mate* van elasticiteit spreken. Een ware elasticiteitsgrens en een vloeien, zoals die voor metalen worden gevonden, worden in de rekspanningsdiagrammen van deze vezels echter niet geobserveerd. Wij lichten dit toe (zie figuur 13) met eenige rekspanningsdiagrammen voor ramie bij verschillend vochtgehalte, welke wij aan I. Karger en E. Schmid³⁵⁾ hebben ontleend.

Intusschen vond P. Sonntag in 1892, dat er, behalve de zooeven bedoelde soort vezels, ook andere voorkomen, die hij als „ductiele", dus vervormbare, aan-

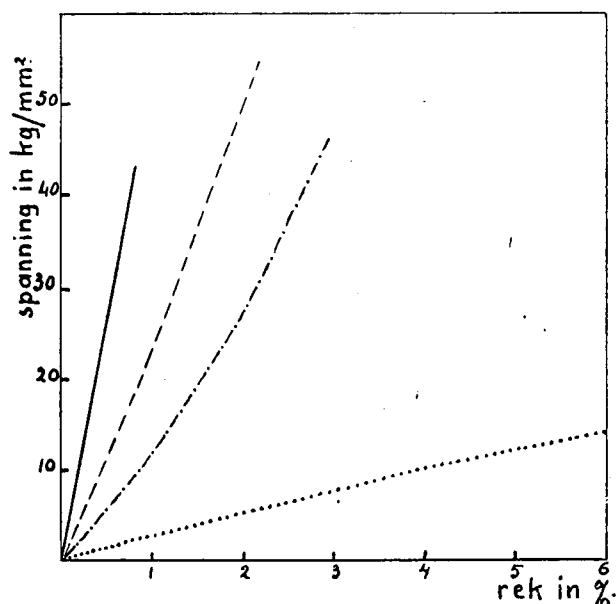


Fig. 13. Rekspanningsdiagrammen voor elementairvezels van ramie bij verschillend vochtgehalte; de continue getrokken kromme geldt voor een volkomen droge, de met puntjes voorgestelde voor een volkomen vochtige vezel (naar I. Karger en E. Schmid). Voorbeeld van een niet-ductiele vezel.

³⁴⁾ Das mechanische Prinzip im anatom. Bau der Monocotylen, Leipzig, 1874.

duidt. In 1909 heeft hij daarover een zeer belangrijke studie gepubliceerd³⁶). Hij gaf zelfs een indeling der vezels, gebaseerd op deze hoedanigheid, in 2 groepen, maar vermeldt ook overganggevallen.

Sonntag beoordeelt de „vervormbaarheid” naar den rek bij breuk en inderdaad bestaan er in dit opzicht zeer opvallende verschillen.

Wij beperken ons tot enkele voorbeelden van weinig en van duidelijk vervormbare vezels.

	Rek bij breuk
Vlasvezel (luchtdroog)	1.3%
Ramievezel	1.1 à 1.4 „
Cocosvezel	tot 16.4 „
Kitoelvezel	„ 27.6 „
Arenvezel	„ 8.8 „
Levend hout v. Clematis	14.4 à 18.6 „

Ik geef hier verder nog in figuur 14 een, op mijn verzoek, door Mej. S. A. van Hoytema opgenomen, rekspanningsdiagram voor een luchtdroge cocosvezel,

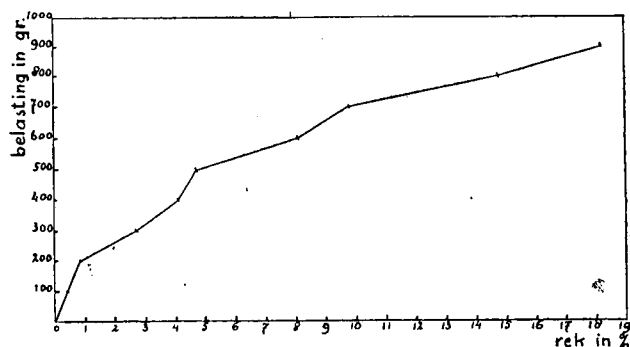


Fig. 14. Een rek-spanningsdiagram voor een (samengestelde) klappervezel. Voorbeeld van een ductiele vezel.

waarin wel geen scherpe elasticiteitsgrens valt waar te nemen (die ook niet bestaat), maar waaruit duidelijk een neiging tot „vloeien” blijkt, dat in een zwak hellend, vrijwel horizontaal, verloop van de kromme tot uitdrukking komt. De cocosvezel gelijkt in dit opzicht op wol, maar is veel minder elastisch dan deze laatste vezel. De rek, die uit ons diagram valt af te lezen, is voor het grootste deel plastische rek, dus een niet omkeerbare vervorming. Hierbij mag ik niet verzwijgen, dat de cocosvezel opgebouwd is uit elementairvezels en dat om die reden dit rekdiagram niet vergelijkbaar zou kunnen zijn met dat van de ramievezel (die uit één enkele cel bestaat), waarop figuur 13 betrekking heeft. De mogelijkheid bestaat immers, dat bij het rekken de elementairvezels langs elkaar worden geschoven. De elementairvezels van cocos zijn te klein om ze aan een trekproef te onderwerpen; werd echter bij de rekproeven de inspanlengte van de cocosvezel zeer gering genomen, dan veranderde het karakter van de kromme niet. Bovendien wijst de breukvlakte van een tot breuk uitgerekte cocosvezel op een *afbreker* van de elementairvezels. Dit maakt het wel zeer waarschijnlijk, dat men de neiging tot „vloeien” wel degelijk aan den bouw der elementairvezels moet toeschrijven.

Belangrijk voor onze beschouwingen is nu het verband, dat Sonntag vond tusschen de bedoelde mechanische eigenschappen en de structuur der vezel-

³⁵) Ueber die Dehnung von Einzelfasern und Haaren, Z. tech. Physik 6, 124—135 (1925).

³⁶) Die duktilen Pflanzenfasern, der Bau ihrer mechanischen Zellen und die etwaigen Ursachen der Duktilität, Flora 59, 203—259 (1909).

wanden. Het bleek hem namelijk, dat alle ductiele vezels een streping der wanden vertoonden, die ten opzichte van de vezelas een zwakke helling heeft, terwijl de streping van de weinig vervormbare vezels steeds veel steiler verloopt. Wij herinneren er aan, hoe die strepingen het verloop der fibrillen aangeven. Het zelfde verschil neemt men ook voor de gerekte poriën in de vezelwanden waar — het is trouwens een volkomen algemeen verschijnsel, dat de rekkingsrichting van poriën bepaald wordt door het verloop der fibrillen. Daarbij zij opgemerkt, dat ook hier verschillende lagen van den wand in verschillende richting gestreept kunnen zijn, of in verschillende richting gerekte poriën kunnen vertoonden, maar dat doet aan de uitspraak niet af; men moet uiteraard vooral met de dikste wandlaag, d.i. de z.g. secundaire wand, rekenen. In figuur 15 beelden wij een ductiele

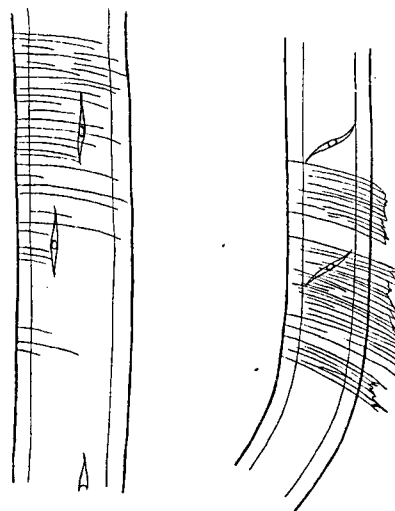


Fig. 15. Lengte-aanzicht van deelen van vezels. Rechts: een ductiele vezel (kitoelvezel), links: een niet-ductiele vezel (libriformvezel uit beukenhout). De streping komt voor in den dunnen, primairen wand; de poriën bevinden zich in den dikken, secundairen wand (naar P. Sonntag).

en een niet-ductiele vezel af; daarvoor kan men echter de richting der fibrillen in den secundairen wand uitsluitend aan het verloop der gerekte poriën beoordeelen; de strepingen, die in de teekening voorkomen, zijn in de dunne buitenste laag (den z.g. primairen wand) te denken.

Sonntag wees voorts nog op het verschil, dat de breukvlakken van ductiele en van niet-ductiele vezels bij breken door rek vertoonden. Ductiele vezels breken vrijwel glad af, niet-vervormbare vezels vertoonden aan de breukvlakken scherpe punten (men zie figuur 16).

Van belang is het nog, dat de meeste ductiele vezels sterk geïncrusteerd bleken te zijn, ze bevatten zelfs maar een gering gehalte aan cellulose; de cocosvezel bijvoorbeeld slechts ongeveer 30 %.

In verband met het voorafgaande wijs ik verder op een interessant onderzoek van P. Jaccard en A. Frey³⁷), waaruit bleek, dat in sommige gevallen een duidelijk verschil in de richting der fibrillen van houtvezels, die onder natuurlijke omstandigheden doorgaans op trek, en van houtvezels, die doorgaans op druk belast worden, valt te constateeren. De fibrillen staan bij zulke vezels vooral in de richting van de trekrichting en loodrecht op die der drukrichting.

³⁷) Einfluss von mech. Beanspr. auf die Micellar Struktur u.s.w., Pringsh. Jahrb. 68, 844—866 (1928).

Ik memoreer hier verder, dat voor katoen en vlas is aangetoond, dat zij zich met een zeer geringe kracht in sterke mate laten tordeeren rond de vezelas —

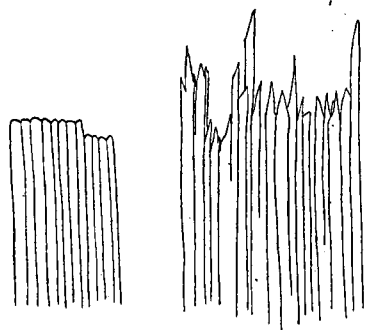


Fig. 16. Breukvlakken van vezelwanden. Links: een ductiele vezel (arenvezel); rechts: een niet-ductiele vezel (libri-formvezel uit beukenhout) (naar P. Sonntag).

m.a.w. dat zij een kleinen „torsiemodulus” bezitten. Maar daaraan voeg ik toch toe, dat de opvatting van R. Auerbach³⁸⁾, als zouden de textielvezels zich in de lengterichting als vaste lichamen en in de dwarsrichting bijna als vloeistoffen gedragen, onjuist is. Bij de berekening, die Auerbach van den torsie-modulus maakte, is namelijk een fout ingeslopen, waardoor de waarde bijna 1000 keer te klein is opgegeven. Op grond van de waarnemingen van Engelsche onderzoekers kan men echter toch voor katoen dien elasticiteitsmodulus op ongeveer 4 keer den torsiemodulus stellen.

Al deze verschijnselen vinden een ongedwongen verklaring, als men aanneemt, dat de vezelfibrillen in de lengterichting elasticiteit bezitten en dat zij in die richting ook onderling elastisch samenhangen, terwijl ze bij rekkingen in zijdelingsche richting plastisch vaneen wijken, des te gemakkelijker en verder, naarmate er meer interfibrillaire stof voorkomt.

Het lijkt mij nu van belang hier nog eens de rekspanningsdiagrammen te reproduceeren, die Ir. H. Ebbinge³⁹⁾ te Delft voor een vel cellophaan (0.02 mm dik) in de machinerichting en loodrecht daarop waarnam. Daarbij teeken ik aan, dat de bijschriften, die in de oorspronkelijke figuur van Ebbinge bij de twee krommen voor cellophaan voorkomen, verwisseld zijn, hetgeen uit den tekst van de verhandeling blijkt, maar mij ook door Ir. Ebbinge werd bevestigd. Men ziet uit de figuur 17, hoe zulk een vel zich in de eene richting *min of meer* als een ductiele vezel gedraagt en het in de andere richting meer tot een niet-ductiele vezel nadert. Wanneer men dit in verband brengt met de wijze, waarop in cellophaan de kristallieten zijn georiënteerd (zie onze figuren 10a, b en c), dan ziet men in, dat men het bedoelde verschil op een soortgelijke wijze kan verklaren, als wij het onderscheid tusschen de 2 groepen vezels hebben geduid.

Wij cursiveerden zoeven de woorden „min of meer”, omdat er toch verschillen bestaan tusschen de diagrammen van de twee soorten vezels en van cellophaan. De krommen voor deze laatste materie loopen namelijk, in plaats van concaaf, schuin omhoog en ten slotte convex ten opzichte van de rek-as.

³⁸⁾ Beitr. zur Mech. der Gallerten. 1. Die elast. Eigensch. einiger Textilfasern. Kolloid-Z. 32, 369—373 (1923).

³⁹⁾ Eenige onderzoekingen over doorzichtige verpakkingsmaterialen, Chem. Weekblad 29, 167—172 (1932).

Om de beteekenis van dit andere verloop duidelijk te maken, geef ik hiernaast in figuur 18 nog een rekspanningsdiagram voor viscosezijde⁴⁰⁾. Op de plaats, waar de kromme ombuigt, geeft de vezel blijkbaar

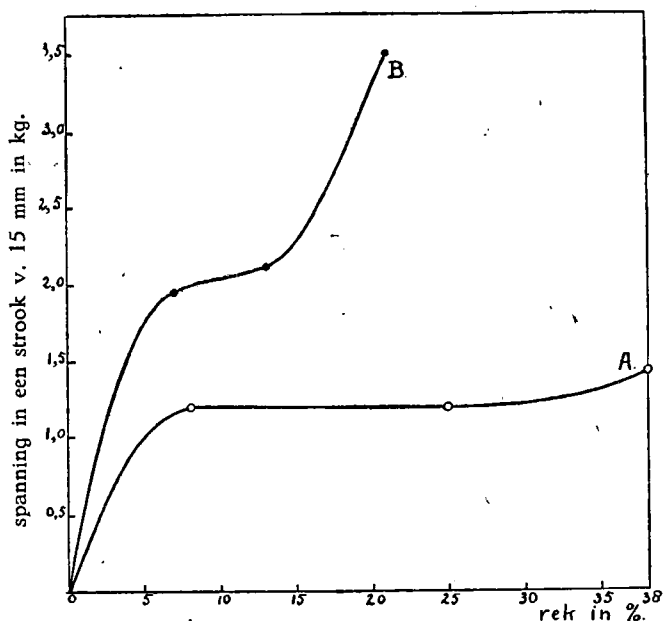


Fig. 17. Rek-spanningsdiagram voor een vel cellophaan. A: rek in de dwarsrichting; B: rek in de lengte- (d.i. de machine-) richting van het vel (naar H. Ebbinge).

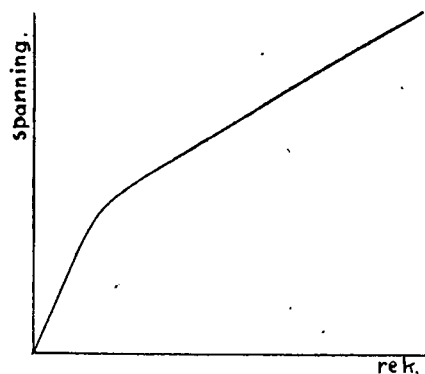


Fig. 18. Rek-spanningsdiagram van een viscosezijdedraad.

aan de vervormende kracht enigszins toe, maar niet door eenvoudig „vloeien”, immers de kromme loopt voorbij dat punt in schuine richting omhoog en niet horizontaal. Men duidt daarom dit overgangspunt beter niet als „vloei-grens” aan, maar gebruikt terecht een anderen term, n.l. „yield point”. Verder zegt men wel, dat de vezel zich bij de vervorming voorbij dit punt „versterkt”, al is dit een wat zonderlinge omschrijving, immers beneden het „yield point” loopt de kromme even goed schuin omhoog en daar zal niemand van „versterken” spreken.

Het zal duidelijk zijn, dat een convex verloop van de kromme, zoals wij dat in het laatste gedeelte van de curven zien, die met cellophaan werden verkregen, als een nog belangrijker „versterking” van het materiaal moet worden aangeduid.

⁴⁰⁾ Men kan zulk een diagram bijv. vinden bij F. T. Pierce, Some Problems of Textile Testing, J. Textile Inst. 18, T. 484 (1927) en bij A. L. Wykes, Quant. Determination of the Physical Properties of Artificial Silk and their Relationship to Textile Manufacture, ibid. 18, 494—505 (1927).

Wij merken nu op, dat men convexiteit in de diagrammen herhaaldelijk kan constateeren. Terwijl zich bijvoorbeeld de natte wolvezel als een sterk ductiele vezel gedraagt, vertoont de volkomen droge een verloop als dat der viscose in de dwarsrichting, maar met een sterkere ombuiging in het laatste deel; wol in lucht met 40 % vocht vertoont een volkomen overeenkomstig verloop als cellophaan in de machine-richting ⁴¹⁾.

Vellen van caoutchouc, gutta percha en balata, waaraan men „kalandereffect” heeft gegeven, leveren bij rekken in de kalanderrichting een diagram, zooals cellophaan in de machinerichting. Ook in de dwarsrichting worden overeenkomstige diagrammen als voor cellophaan in de dwarsrichting verkregen; bij rubber en verwante materialen met kalandereffect worden ze echter in het laatste deel sterker convex ⁴²⁾ dan voor cellophaan.

Lilienfeldzijde geeft blijkens een recent onderzoek van H. D. W. Smith ⁴³⁾ (in het Kaiser Wilh. Inst. f. Faserstoffchemie) in met waterdamp verzadigde en ook in droge lucht een diagram, waaraan niet alleen „versterken” valt te constateeren, maar dat ook een duidelijk convex verloop toont.

Ten slotte zij dan gereleveerd, hoe H. Mark onlangs ⁴⁴⁾ getracht heeft om het verloop der rek-spanningsdiagrammen theoretisch te verklaren, uitgaande van de onderstelling, dat bij de rekking van plantaardige vezels staafjesvormige micellen gericht worden en dat zij door de wrijving langs elkaar weerstand ondervinden ⁴⁵⁾. Intusschen vertoonen de theoretische krommen van Mark geen „yield point”, ze kunnen bij staafjesvormige micellen geen horizontaal verloop aannemen en zij kunnen blijkens zijn theorie niet convex worden; zij laten ons dan ook voor de verklaring van zeer belangrijke onderdelen van de diagrammen in den steek.

Voor de wolvezels is een verklaring voor deze laatste kenmerkende bijzonderheden van de diagrammen door W. T. Astbury ⁴⁶⁾ opgesteld, voor rubber is ze m.i. te vinden in het werk van H. Fikentscher en H. Mark ⁴⁷⁾. Voor kunstzijde en cellophaan moet ze nog worden gegeven.

⁴¹⁾ Men zie bijvoorbeeld de diagrammen van Karger en Schmid en ook de talrijke rek-spanningsdiagrammen, onder verschillende omstandigheden opgenomen, door J. B. Speakman, *The Intracellular Structure of the Wool Fibre*, J. Textile Inst. 8, T. 431—453 (1927); *Trans. Faraday Soc.* 25, 92 en 169 (1929); *The Micelle Structure of the Wool Fibre*, Proc. Roy. Soc. London A. 132, 167—191 (1931).

⁴²⁾ Men zie: W. de Visser, *Het kalandereffect en het krimp-effect van ongevulcaniseerde rubber*, Dissertatie Delft, 1925 en verder het hoofdstuk „Physik des Kautschuks” van de hand van L. Hock in *Memmler's Handbuch der Kautschukwissenschaft*, Leipzig 1930, 436—570.

⁴³⁾ *Apparatus for the Measurement of Flow and Relaxation of Textile Filaments*, J. Textile Institute 22, T. 158—169 (1931).

⁴⁴⁾ Ueb. die Plastizität mizellarer Systeme, besonders der Cellulose, *Papier-Fabr.* 30, 197—205 (1932); men zie ook het kortgeleden verschenen werk van H. Mark: *Physik und Chemie der Cellulose* (I. Band, I. Teil van R. O. Herzog's *Technologie der Textilfasern*), 1932.

⁴⁵⁾ Mark ontleent eenige onderdelen van zijn betoog aan de studie van Eckling en Kratky, die wij reeds citeerden.

⁴⁶⁾ W. T. Astbury en H. J. Wood, *The X-Ray Interpret. of the Structure and Elast. Properties of Hair Keratine*, *Nature* 126, 913—914 (1930); W. T. Astbury en A. Street, *X-Ray Studies of the Structure of Hair, Wool and Related Fibres 1*, *Trans. Roy. Soc. London A.* 230, 75 (1931); W. T. Astbury en H. J. Woods, *The Molecular Structure of Textile Fibres*, J. Textile Inst. 23, T. 17—34 (1932).

⁴⁷⁾ Ueb. ein Spiralmodell des Kautschuks, *Kautschuk* 6, 2—6 (1930).

4. Druk- en maceratieproeven.

In 1930 hebben M. A. el Kelaney en G. O. Searle ⁴⁸⁾ een bijzonder aardige methode gepubliceerd om dwarscoupen van plantvezels — elementairvezels zoowel als vezelbundels — te maken. Zij koken de vezels enkele minuten in 10%-ig zwavelzuur, drogen haar vervolgens oppervlakkig door drukken tusschen filtreerpapier en verhitten haar dan kort op 60 à 70° C. Als de vezels daarbij bruin zijn geworden, brengt men ze in 10 à 15%-ige natronloog; bij heen en weer bewegen van het dekglas vallen ze dan uiteen in schijfjes en leveren „chemisch vervaardigde dwarscoupen”.

Hadden de genoemde auteurs na hun proefnemingen een verhandeling van J. Wiesner ⁴⁹⁾ in handen gekregen — die indertijd zeer de aandacht trok, daarna zelden meer werd geraadpleegd, maar zich in den laatsten tijd weer wat meer in de belangstelling der botanici mag verheugen — dan hadden zij zeker verzucht, dat er niets nieuws onder de zon is, want in die verhandeling zouden ze een tekening hebben aangetroffen van een dwarscoupe van een jutevezel, die volgens een slechts weinig afwijkend procédé werd verkregen.

Dit vermindert natuurlijk niets aan de beteekenis van de hier bedoelde waarneming voor de verklaring van de fijnere structuur van celwanden.

Searle zelf heeft de hoofdzaak van het verschijnsel eigenlijk reeds in een vroegere publicatie ⁵⁰⁾ beschreven en met fraaie microfoto's toegelicht. In die publicatie behandelt hij de gevolgen van mishandelingen van verschillende aard voor de vlasvezel. Daartoe behoorde ook onderdompelen in 1%-ig zwavelzuur, gevolgd door drogen bij 96° C. gedurende enkele minuten en nabehandeling met 8 à 12%-ige natronloog, gevolgd door drukken onder het dekglas. Deze bewerking is zelfs vrijwel identiek met die, welke Wiesner toepaste (de laatst genoemde onderzoeker gebruikte 1%-ig zoutzuur). Daarbij zij nog aange- teekend, dat Wiesner er reeds op wees, hoe deze bewerking aan de, technisch reeds lang gebruikte, *carbonisatie* (ter verwijdering van plantaardige vezels uit wol) nabij komt — bij dit technische procédé heeft echter geen behandeling met loog plaats, maar worden de aangetaste plantvezels mechanisch tot poeder gemaakt.

Zoowel Wiesner als Searle beschrijven nauwkeurig, wat er bij de inwerking van de loog op de met zuur behandelde en daarna gedroogde vezel valt waar te nemen.

Men ziet een sterke zwellen optreden en neemt bovendien in den vezelwand een groot aantal fijne strepen waar, die zuiver dwars verlopen. Wij hebben in figuur 19 een vlasvezel afgebeeld, die op deze wijze werd behandeld, maar maken er attent op, dat het aantal dwarsstrepen veel talrijker kan zijn. Bij verder zwellen en vooral bij zachten druk valt de vezel uiteen in stukjes, waarbij de breukvlakken zuiver dwars op de vezelrichting staan. Pakt men de vezel nog wat krasser aan (door langere behandeling met zuur);

⁴⁸⁾ *The Chemical Sectioning of Plant Fibres*, Proc. Roy. Soc. London 106, 357—363 (1930).

⁴⁹⁾ *Unters. über die Organisation der veget. Zellhaut*, Sitzber. Akad. Wiss. Wien, Abt. I, 93, 17—81 (1886).

⁵⁰⁾ *A Study of Flax and kindred Fibres III, The Microscopic Structure of „Tendered” Fibres*, J. Textile Inst. 15, 370—384 (1924).

dan kunnen de zoeven bedoelde stukjes zelf nog verder en ook in de langsrichting splijten, zoodat de wand nu in kleine rechthoekige deeltjes uiteenvalt,

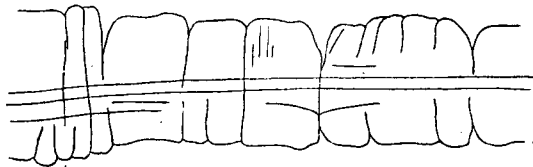


Fig. 19. Vlasvezel na verhitten met 1%-ig zwavelzuur en behandelen met 8%-ige natronloog.

waarbij soms nog een samenhang tot stukjes van fibrillen kan worden waargenomen.

Hier zij dan nog vermeld, dat ook na andere chemische mishandelingen dezelfde resultaten als die van inwerking van zuur, loog en druk werden waargenomen. Ook vlasvezels uit Egyptische graven bleken hetzelfde beeld als de mishandelde vezels te geven, maar ook daarbij kan men aan een chemische verandering denken. Vooral moet ook nog gereleveerd worden, dat Searle opmerkte, dat niet alle soorten van vezels voor deze proeven geschikt zijn; zoo zegt hij, dat men er niet in slaagt, manilahennep langs chemischen weg in dwarsdoorsneden uiteen te laten vallen.

Voordat ik nu naga, hoe de beschreven verschijnselen zijn te verklaren, bespreek ik eerst onderzoekingen van M. Lüdtké⁵¹⁾, omdat daarbij verwante verschijnselen zijn opgemerkt.

Lüdtké dan maakte een studie van de cellulose van de bamboevezel en bevrijdde deze daartoe van incrustaties volgens de tegenwoordig veel gebruikte methode van Erich Schmidt⁵²⁾, d.i. afwisselende behandeling met een oplossing van chloordioxyde en een oplossing van natriumsulfiet. De vezel bleek daarna in koperoxydeammoniak zeer merkwaardige zwelingsverschijnselen te vertoonen. Het beste laten zich die weergeven door het schema, dat Lüdtké daarvan gaf en hier in figuur 20a is gereproduceerd. De vezel vertoont plaatselijke zwellingen, die zich voordoen als bollen, gescheiden door ringen. Hier en daar kan de vezel ook onveranderd doorlopen. Verder kan een bolvormige aanzwelling openbarsten; de inhoud daarvan kan wegvloeien in de koperoxydeammoniakoplossing en dan kan het blijken, dat een meer naar binnen gelegen cylinder intact bleef. Daaruit kan ook weer een bolvormige aanzwelling ontstaan.

Lüdtké neemt nu ter verklaring van deze verschijnselen aan, dat er in de vezelwanden een huidstelsel (uit een andere stof dan cellulose) voorkomt, waardoor de lamellen gescheiden zouden zijn, en dat verder ook iedere vezelfibril zou omhullen, terwijl er bovendien nog dwarschotten uit die substantie zouden voorkomen. Hij heeft zich afgevraagd, of deze stof wellicht ook rond ieder der kristallieten moet worden aangenomen, maar een, op zijn verzoek door C.

⁵¹⁾ Zur Kenntnis der pflanzl. Zellmembran, II. Ueb. Quellungserscheinungen an Bambusfasern und ihre Bedeutung f. d. Aufbau d. pflanzl. Zellmembran, Ann. 466, 35—58 (1927).

⁵²⁾ Deze methode werd in 1921 door E. Schmidt met zijn medewerker E. Graumann gepubliceerd; ze werd nader uitgewerkt, o.a. in een mededeeling met zijn medewerkers E. Geisler, P. Arndt u. F. Ihlow van 1923; men vindt haar nauwkeurig omschreven in K. Hess, Die Chemie der Zellulose u. ihrer Begleiter, 1928; op wijzigingen, die E. Schmidt naderhand voorstelde, gaan wij thans niet in.

Trogus uitgevoerde, berekening toonde aan, dat als iedere cellulosekristalliet (dit wordt voor de becijfering cubisch ondersteld met ribben van 100 Å.E.) door een laag van 5 Å.E. van dergelijke stof (waarvan het s.g. gelijk aan dat van cellulose wordt ondersteld) omgeven zou zijn, er 23 % niet-cellulose in een vezel moet aanwezig zijn. Daar hij dit een onwaarschijnlijk hoog gehalte vindt, neemt Lüdtké aan, dat de huidstof alleen tusschen grotere eenheden dan kristallieten voorkomt.

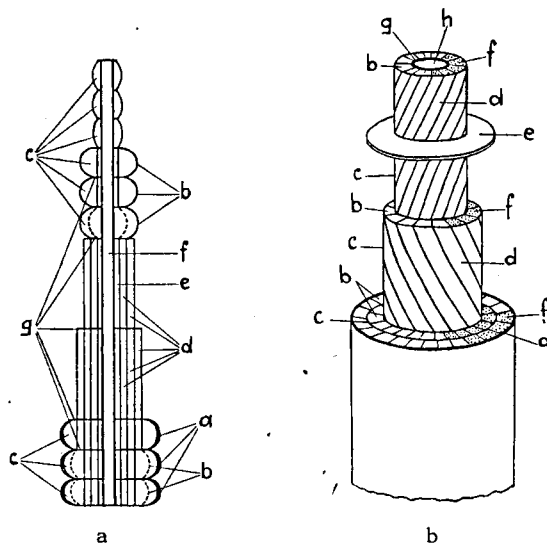


Fig. 20. a. Schematische voorstelling van de zwelling in koperoxydeammoniakoplossing van een, van incrustaten bevrijdde, bamboevezel en b. schema van den bouw van een vezelwand; beide schema's naar M. Lüdtké.

Lüdtké heeft zijn opvatting nog in enkele volgende publicaties nader uitgewerkt; een samenvatting daarvan gaf hij in 1931⁵³⁾. Hij vond, dat de door hem voor de bamboevezels waargenomen verschijnselen ook bij andere vezels kunnen worden opgemerkt (o.a. aan houtcellulose) en beschouwt ze als zeer algemeen. Aan de laatste verhandeling ontleenen wij ook nevenstaand schema (zie figuur 20b) van den bouw van een vezelwand, waarin alle zwarte lijnen tot het „huidstelsel” behooren. Lüdtké is, zooals uit de figuur kan worden afgelezen, zelfs tot het besluit gekomen, dat de tusschenschotten dubbel zijn en hij onderstelt, dat, als men een dwarscoupe van een vezel maakt, het mes steeds tusschen twee schotten door gaat en dat men dus de eigenlijke kristallieten, die in den wand binnen het huidstelsel zijn te denken, niet aansnijdt en niet bloot legt. Dit lijkt een gewrongen onderstelling, maar Lüdtké heeft daarvoor toch een goeden grond gehad.

Er zijn namelijk verschillende vezels, die, als men ze zonder beschadiging in chloorzinkjoodoplossing legt, geen blauwkleuring vertoonen, maar dit wel doen nabij wonden, die men bijvoorbeeld door prikken met naalden aanbrengt, of door kneuzingen verkrijgt. Als voorbeeld hiervan kan ik zelf de zoogenaamde „tucumvezel” (de bladvezel van *Astrocaryum tucuma*) noemen, die geen houtstof bevat, vrij rijk is aan cellulose, maar eerst na geruimen tijd in chloorzinkjoodoplossing blauwkleuring vertoont. Maakt men nu van zulke vezels met een voldoende scherp mes dwarscoupes, dan reageren deze coupes in chloorzinkjood niet,

⁵³⁾ Unt. üb. Aufbau u. Bildung der pflanzl. Zellmembran und ihrer stoffl. Komponenten, Biochem. Z. 223, 1—61 (1931).

terwijl men toch zou verwachten, dat de snijvlakken wondvlakken voorstellen. Dit is inderdaad een heel zonderling verschijnsel en Lüdtké heeft de verdienste, daarvoor een eerste verklaring te hebben gezocht; ik deel zijn opvatting echter niet. Voordat ik mijn bezwaren uiteenzet, moet ik eerst nog eenige verdere punten toelichten.

Het zal wel duidelijk zijn, dat Lüdtké ook het uiteenvallen van de plantaardige vezels in kleine stukjes bij het carbonisatieproces (de bovenbedoelde proeven van Wiesner en van Searle waren hem intusschen niet bekend) aan een aantasting van de huidlagen toeschrijft. Ook verwijst hij naar de waarnemingen van K. Hess en G. Schultze⁵⁴), die door partieele acetylering van ramievezels microscopisch goed zichtbare eenheden (dunne blaadjes met een lengte van 40 à 100 μ) verkregen, die zij voor kristalletjes hielden. Daarbij merkten zij op, dat die eenheden bij het vrijkomen uit de vezel in een zeker verband liggen, namelijk tot bundeltjes vereenigd, met de einden der eenheden op vrijwel gelijke hoogten. Lüdtké onderstelt nu, dat deze eenheden door dezelfde niet-cellulose omringd zijn, als hij in de dwarsschotten, tusschen de lamellen en fibrillen aanneemt.

Intusschen heeft Hess⁵⁵), in wiens laboratorium Lüdtké de eerst besproken studie maakte, de theorie van het „Fremdhautsystem“ gebruikt om een verklaring te geven van een ander verschijnsel, waarmee men nog steeds groote moeilijkheden heeft, n.l. de vezelverkorting, welke optreedt, als men cellulosevezels (bijv. vlas, ramie, katoen) met sterke zwelmmiddelen laat zwellen. Ze kan tot 60% en meer bedragen (in ongeveer 10%-ige natronloog). Deze verkorting is in 1864 door C. v. Nägeli⁵⁶) ontdekt en vrij nauwkeurig bestudeerd. Ook Von Höhnel⁵⁷) heeft op dit gebied reeds belangrijke waarnemingen verricht, zoo stelde hij vast, dat vele plantaardige vezels door zwellen in water 0.05 à 0.5% langer worden en eerst door sterke zwelmmiddelen korter. Ook bleek hem, dat alle zwelbare celwanden bij sterkere zwelling korter worden in de richting van de langste as der indexellipsoïde. Hess licht nu zijn verklaring van dit merkwaardige verschijnsel (dat hij met aardige experimenten demonstreert) met bijgaand schema toe (zie figuur 21). Hij neemt aan, dat het zwelmmiddel, bijvoorbeeld koperoxydeammoniak, wel door de „huiden“ naar binnen kan diffunderen, maar dat de daarin opgeloste cellulosemoleculen niet naar buiten kunnen gaan. Er zou dus een „osmotische cel“ ontstaan, die zich zou trachten af te ronden en dit zou een contractie van de vezel ten gevolge hebben.

Het is jammer, dat aan Hess de publicatie van Miss M. A. Calvert⁵⁸) over de zwelling van katoenvezels

⁵⁴) Ann. 456, 55 (1927) (men vindt deze verhandeling uitvoerig besproken en met foto's toegelicht in K. Hess, Die Chemie der Zellulose und ihre Begleiter, Leipzig, 1928, 398).

⁵⁵) K. Hess, C. Trogus, N. Ljubitsch u. L. Akim, Ueber Quellungserscheinungen an Zellulosefasern. Kolloid-Z. 51, 89—96 (1930).

⁵⁶) Ueb. den inneren Bau veget. Zellenmembranen, 2. Mitt. Sitz. ber. Bayer. Akad. Wiss. München 1864, 156 en volgende.

⁵⁷) Men vindt een zeer beknopte samenvatting van Von Höhnel's resultaten in zijn werk: Die Mikroskopie der techn. verw. Faserst., 2. Aufl. Wien u. Leipzig (zonder jaartal); daar zijn ook de verhandelingen zelve uitvoerig geciteerd.

⁵⁸) The Length Changes of Cotton Hairs in Solutions of Caustic Soda, J. Textile Inst. 21, T. 293—308 (1930).

niet bekend was. Hij zou dan hebben gezien, hoe men katoenvezels door behandeling met soda, of beter nog door schuren met schuurpapier, van de buitenste laagjes kan ontdoen — hetgeen door kleuringen is te

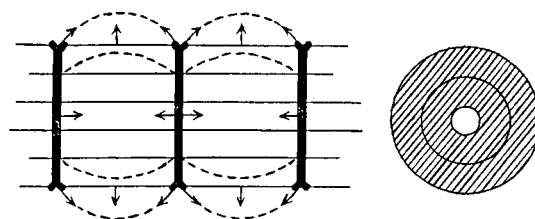


Fig. 21. Schema, gegeven door K. Hess ter toelichting van zijn verklaring van de „vezelverkorting“ bij zwelling van cellulosevezels.

controleeren. Zulke vezels krimpen echter in alkaliën sterker dan de oorspronkelijke.

Bovendien — en dit lijkt mij nog een grooter bezwaar — ook zonder dat zwellingen optreden, die zich naar buiten afronden, vindt krimpen plaats. De sterkste krimp van katoen, vlas en ramie⁵⁹) treedt bijv. bij concentraties van ongeveer 13 % natronloog op en daarin is van afrondingen niets waar te nemen. Ronde aanzwellingen zijn alleen waar te nemen bij zeer sterke zwellingen, zooals men ze verkrijgt met goede oplosmiddelen, of bij sterk aangetaste vezels.

Een ander argument, dat ik tegen de verklaring van Hess meen te moeten aanvoeren, is het feit, dat een ronde schijf cellophaan, die in 5%-ige natronloog wordt gebracht, een duidelijke krimp in de machinerichting vertoont (spoelt men na de loogbehandeling met water, dan bedraagt die krimp zelfs ongeveer 10 %). Ik heb in figuur 22 een schets gegeven van de vervorming, die een aanvankelijk zuiver cirkelvormige schijf cellophaan bij deze behandeling (zonder afspoelen) ondergaat. Vooral als men de verlenging in de dwarsrichting in aanmerking neemt, mag de verkorting in de machinerichting opvallend worden genoemd. Bedenkt men, dat de oriëntering der kristallieten in de machinerichting slechts onvolkomen is, dan behoeft het niet te verwonderen, dat die krimp slechts gering is; ze laat zich uiteraard niet uit het voorkomen van een huidstelsel verklaren.

Het is mogelijk, dat men voor verklaringen van de vezelverkorting zal moeten aansluiten bij de belangrijke waarnemingen, die door Astbury (i.c.) over de veranderingen van de röntgenogrammen bij rekken (en weder krimpen) van wolvezels zijn gegeven, waardoor de interessante ontdekking van J. R. Katz⁶⁰) over het optreden van een vezelröntgenogram bij het rekken van caoutchouc van nog grooter belang is geworden. Ik meen dan ook, dat het niet uitgesloten is, dat men de vezelverkorting aan een contractie van celluloseketens moet toeschrijven (het is mogelijk, maar niet noodzakelijk, daarbij een chemische werking van het zwelmmiddel aan te nemen). In dit verband verwijs ik ook naar een mededeeling van Astbury in zijn laatste verhandeling (Februari 1932), n.l., dat een zijdevezel in 8.475 normaal zoutzuur 27.3% korter wordt. Ook

⁵⁹) Wij verwijzen hier naar de belangrijke verhandeling van C. R. Nodder en R. W. Kinkead, The Behaviour of Bast Fibres under the Influence of Caustic Alkalies, J. Textile Inst. 14, T. 133—153 (1923).

⁶⁰) Röntgenogr. Unters. am gedehnten Kautschuk, Naturwissenschaften 13, 410—416 (1925).

de interessante verhandeling van K. H. Meijer ⁶¹⁾, waarin de contractiliteit van dierlijke weefsels aan het ineenschrompelen van lange eiwitketens tot een spi-

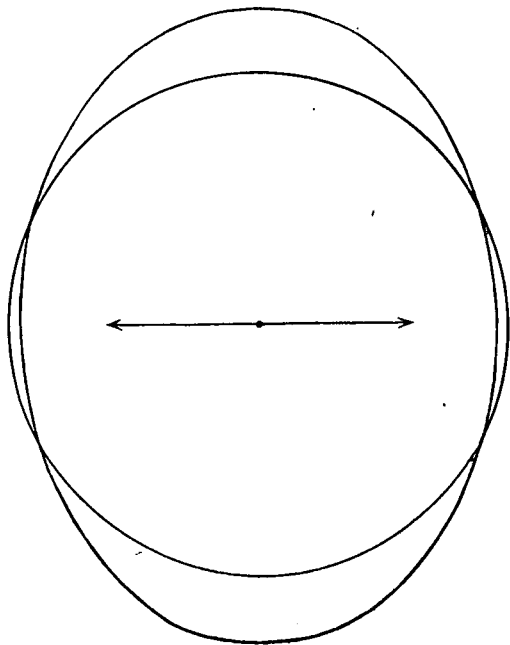


Fig. 22. De vormverandering van een zuiver ronde schijf uit cellophaan na behandeling met 5%-ige natronloog. De pijl geeft de machinerichting aan.

raal wordt toegeschreven, mag in dit verband worden geciteerd. Misschien kan echter ook de franjethorie een verklaring brengen en heeft men de verkorting als een gevolg van afronding van holten tusschen de kristallieten te beschouwen.

Al moet nu de „krimptheorie” van K. Hess naar mijn overtuiging worden verworpen, daarmee zou het „Frémduhautsystem” van Lüdtké nog niet behoeven te worden ontkend.

Inderdaad ben ik op grond van microscopische waarnemingen van oordeel, dat in verschillende vezels tusschen de lamellen en rond de fibrillen stof moet worden aangenomen, die niet met de kristallijne micellen is gelijk te stellen. In andere gevallen moet ook intermicellaire stof tusschen de kristallieten worden aangenomen. Ik heb echter tegen de onderstelling van het bestaan van *tusschenschotten* ernstige bezwaren. Vooreerst kan ik niet goed inzien, hoe hun aanwezigheid te rijmen is met het uiteenvallen van vezels door druk in fibrillen — vooral na behandelen met zwakke zwelmiddelen. Waarom zouden daarbij de huidjes tusschen de fibrillen loslaten, maar deze fibrillen zelve niet volgens de dubbele tusschenschotten in stukjes uiteenvallen? Men bedenke hierbij wel, dat de schotten volgens Lüdtké op veel korter afstand dan een fibrillengte van elkander staan. Men zou, om het optreden van fibrillen te verklaren, moeten aannemen, dat de dubbele tusschenschotten steviger zijn dan de grenslagen der fibrillen; dit klopt echter niet met Lüdtké's opvatting omtrent het maken van dwarscoupes, die wij hierboven aanstipten, immers daarvoor moet men juist gemakkelijke splijtbaarheid van de dubbele tusschenschotten aannemen.

⁶¹⁾ Ueber Feinbau, Festigkeit und Kontraktilität tierischer Gewebe, Biochem. Z. 214, 253—281 (1929).

Ik heb nu eens zorgvuldig nagegaan, welke veranderingen er bij de carbonisatieproeven optreden voor een structureigenaardigheid van de hier beschouwde vezels, die ik in mijn lezing van 1926 reeds besprak: de zogenaamde verschuivingen.

Laat ik er even aan herinneren, hoe deze reeds door oudere onderzoekers waren gezien, maar niet juist beschreven. Zij zijn in 1884 door Fr. von Höhnel ⁶²⁾ nader bestudeerd en met fraaie teekeningen toegelicht. Die verschuivingen staan doorgaans in schuinen stand ten opzichte van de vezelas en er komen daarbij zoowel hellingen van rechts naar links als zulke van links naar rechts voor. Terwijl Von Höhnel meende, dat de verschuivingen in de onbeschadigde stengel door spanningen, uitgeoefend door naburige cellen, ontstaan, heeft S. Schwendener ⁶³⁾ in 1894 bewezen, dat ze uitsluitend als gevolg van uitwendige mechanische beschadigingen optreden, o.a. bij het snijden van coupes (vooral radiale). Bij het zwingelen van vlas ontstaan ze in groot aantal.

Men heeft deze verschuivingen meermalen vergeleken met de afschuivingsvlakken, die cilindrische staven bij druk of trek vertoonen. In een zijner laatste, kleine, verdienstelijke publicaties merkt H. Ambronn ⁶⁴⁾ terecht op, dat de overeenkomst nog treffender is met afschuivings- of slipvlakken bij echte kristallen. Ik licht dit in figuur 23 toe met enkele teekeningen, die Von Höhnel van verspruingen, van hennepvezels geeft, en twee teekeningen van kristal-

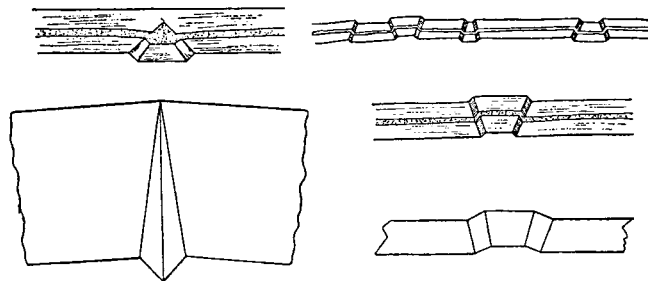


Fig. 23. Voorbeelden van „verschuivingen” in vezelwanden en van „afschuivingsvlakken” in kristallen. De drie bovenste figuren: bastvezels (naar R. v. Höhnel); de beide onderste figuren: grafietlamellen (naar O. Mügge).

plaatjes van grafiet met afschuivingsvlakken, die in een verhandeling van O. Mügge ⁶⁵⁾ voorkomen.

Voor de juistheid van Ambronn's opvatting, dat hier niet alleen sprake is van uiterlijke overeenkomst, pleit de geringe kracht, waarmee men verspruingen in vezelwanden kan opwekken; druk van een glastaf is daartoe voldoende — dit geldt ook voor afschuivingsvlakken in kristallen. Voorts is daarvoor de omstandigheid aan te voeren, dat die verspruingen juist bij vezels voorkomen, die de hoogste breukbelastingen te zien geven, hetgeen er op wijst, dat die verschuivingen geen verzwakkingen beteekenen; ook dit is het geval bij kristallen met slipvlakken.

⁶²⁾ Ueber den Einfl. des Rindendruckes auf die Beschaffenheit der Bastfasern der Dikotylen. Pringsh. Jahrb. 15, 311—326 (1884).

⁶³⁾ Ueber die „Verschiebungen” der Bastfasern im Sinne Von Höhnel's, Ber. botan. Ges. 12, 239 (1894).

⁶⁴⁾ Ueber Gleitflächen in Zellulosefasern, Kolloid-Z. 36, 119—130 (1925).

⁶⁵⁾ Ueber Translationen und verwandte Erscheinungen in Krystallen, Neues Jahrb. Mineral. 1, 71—158 (1898).

Nu komen er bij afschuivingen in kristallen twee gevallen voor. In het eerste verschuiven de lagen evenwijdig, dus met behoud van de richting der optische assen, in het tweede heeft nog een draaiing dier assen plaats. In dit laatste geval treedt er doorgaans ook een volumeverandering op. Ambronn concludeerde nu uit zijn optische waarnemingen, dat bij de vezels het tweede geval intreedt en dat het wandmateriaal op de plaats der verschuiving losser wordt. Hierbij treedt — dit merkte Ambronn terecht op — bij de vezel nog een complicatie in, doordat wij daarbij met een aggregaat van kristallen te maken hebben — bij een ramievezel neemt men doorgaans aan, dat dit aggregaat radicaal gebouwd is (zie echter K. Eskling en O. Kratky, Z. physik. Chem. B. 10, 368 (1930)).

Searle achtte in zijne hierboven geciteerde verhandeling van 1924 een verband van de bij zijn carbonisatieproeven waargenomen horizontale strepingen en scheuren en de „verschuivingen” geenszins uitgesloten. In zijn publicatie over het maken van doorsneden langs chemischen weg uit het jaar 1930 ontkent hij echter zulk een verband ten sterkste. Ik heb mij daarom afgevraagd, wat er dan wèl met die afschuivingen bij zijn proefnemingen geschiedt. Het bleek mij nu, dat zij zich bij de zwelling met loog zuiver dwars stellen; ik kon dit o.a. waarnemen aan de luchtspleetjes, die tusschen 2 afschuifvlakjes voorkomen. Men vindt dit in figuur 24 afgebeeld. Ik kan het

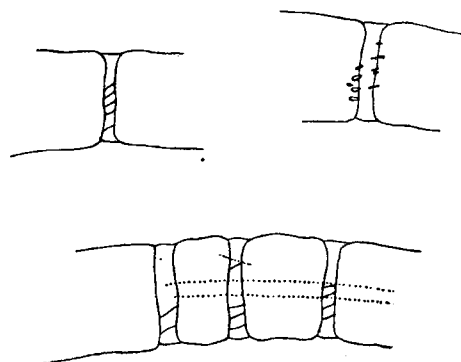


Fig. 24. Vlasvezels met dwars verloopende verschuivingen na verhitten met 1%-ig zwavelzuur en zwellen in 10%-ige natronloog. De korte, in schuine richting verloopende, streepjes zijn luchtspleetjes in de verschuivingen.

mechanisme, dat bij dit horizontaal stellen der eerst schuin gestelde vlakjes in het spel is, niet volledig doorzien; vermoedelijk is het een gevolg van spanningen, die bij de zwelling in de vezels optreden. In den wand van een hollen cylinder, waarin druk heerscht, zijn de spanningen in dwarsrichting 4 keer die in de lengterichting. Als een vaste cylinderwand plastisch wordt en zich van binnen naar buiten uitzet, zullen er verplaatsingen van wandstof intreden en het is mogelijk, dat zich daarbij oorspronkelijk schuin geplaatste vlakken horizontaal moeten stellen.

Ik kon verder constateeren, dat vele dwarsstreepjes in de na carbonisatie gezwollen vezels niet door den geheelen wand heen loopen, wat zich moeilijk met tusschenschotten en wèl met verschuivingen in een kristalaggregaat laat rijmen.

Mijn waarnemingen hebben mij dan ook geleid tot de overtuiging, dat na chemische mishandelingen door drukkingen optredende dwarsstrepingen hun oorsprong vinden in afschuifingsvlakjes. Vermoedelijk maakt de lossere structuur die verschuivingen meer

toegankelijk voor chemische aantasting. Deze opvatting verklaart ook, waarom Searle's dwarscoupe-methode steeds slaagt bij vezels, die verschuivingen bezitten en niet gelukt bij vezels, die deze structuureigenaardigheid niet vertoonen. Ze mislukt bijvoorbeeld bij ductiele en bij semiductiele plantenvezels (waartoe de bovengenoemde manilahennep behoort), bij kunstzijden en bij dierlijke vezels, waarin zulke schuifvlakjes niet voorkomen. Die afwezigheid van afschuifingsvlakjes moet voor de ductiele vezels vermoedelijk aan de groote hoeveelheden incrustaties, voor de kunstzijden en de dierlijke vezels aan de onvolkomen oriëntering der kristallieten en ook aan de aanwezigheid van veel niet-kristallijne, intermicellaire stof worden toegeschreven. Zoo wordt ook duidelijk, waarom men vezels met afschuifingsvlakjes, die niet chemisch zijn aangetast, in fibrillen uiteen kan drukken, zonder dat de fibrillen daarbij in kleine stukjes uiteenvallen, immers bij optreden van afschuifvlakjes in kristallen kan de trekkracht vrijwel onveranderd blijven.

Wat nu de zwellingsverschijnselen betreft, die door Lütcke het eerst voor de bamboevezel zijn beschreven, zoo meen ik, dat men ter verklaring daarvan moet rekening houden met het moeilijk doordringen van sommige zwellingsmiddelen in vezels⁶⁶). Ik acht het waarschijnlijk, dat een tamelijk geringe mechanische hindernis voor de vrije zwelling, die doordringing langen tijd kan belemmeren. Zulk een hindernis kan in de aanwezigheid van een cuticula rond plantenaren, of van een primairen wand rond een bastvezel, zijn gelegen. Bij opscheuren van de cuticula, of van den primairen wand, kunnen ringen overblijven, die plaatselijk de belemmering handhaven. Hiervoor verwijs ik naar de figuren 11 en 12 van mijn lezing uit 1926. Dit verklaart het optreden der insnoeringen bij de zwelling. Ook moeten naar mijn meening — ik heb het hierboven reeds opgemerkt — op de grenzen van de lamellen, tusschen de fibrillen en soms ook rond de kristallieten, overgangslaagjes worden aangenomen. Daarbij kan verschil in chemische samenstelling (o.a. vochtgehalte) een rol spelen, maar kan ook verschil in mate van oriëntering van kristallieten, of van molekulen in 't spel zijn. Men behoeft dus nog niet speciaal aan een „Fremdhautsystem” in den zin van Lütcke te denken om te verklaren, dat de zwelling van een vezelwand niet ineens in alle lamellen tegelijk geschiedt.

Het is intusschen niet mijn bedoeling, hier een afgeronde theorie ter verklaring van de zwellingsverschijnselen te ontwikkelen; ik wilde slechts enkele gezichtspunten aanwijzen, die daarbij in 't oog zijn te houden.

5. De structuur van droge celwanden.

In 1927 is door G. F. Davidson⁶⁷) een zeer nauwgezet onderzoek verricht naar het ware soortelijk gewicht van katoen en eenige kunstzijdesoorten. De daarvoor gekozen methode was in hoofdzaak die, welke door H. C. Howard en G. A. Hulett gevolgd was bij een studie over het ware s.g. van poeder-vormige koolstof. Daarbij wordt gebruik gemaakt van een „volumenometer”, gevuld met gas. Het principe

⁶⁶) Ik verwijs hier naar de belangrijke, reeds in noot 41 geciteerde, studie van Speakman van 1931 over de micellenstructuur van de wolvezel.

⁶⁷) The Specific Volume of Cotton Cellulose, J. Textile Inst. 18, T. 175—186 (1927).

is dit: men brengt de te onderzoeken stof in een ruimte, die verder gevuld is met gas van bekenden druk; nu perst men in die ruimte nog bovendien een hoeveelheid van datzelfde gas met bekend volume en bekenden druk en bepaalt de stijging van den gasdruk in de ruimte. Daaruit laat zich dan het volume van de stof berekenen; kent men ook het gewicht, dan is daarmee het s.g. te becijferen. Dit s.g. zal inderdaad het ware s.g. zijn, als het gas in alle poriën van de stof doordringt, m.a.w., als bij het inpersen der nieuwe hoeveelheid gas de gasdruk in alle poriën dezelfde stijging als in de omringende ruimte ondergaat, en als bovendien geen ab- of adsorptie van gas plaats vindt.

Davidson acht het nu voor droge katoen terecht waarschijnlijk, dat aan deze beide voorwaarden wordt voldaan, wanneer als gas volkomen zuiver helium wordt gebruikt. Voor de eerste voorwaarde memoereert Davidson, hoe helium van alle gassen de kleinste waarde *b* in de vergelijking van Van der Waals bezit, zoodat poriën, die voor helium niet toegankelijk zijn, dit vermoedelijk voor geen enkele stof zijn en dus tot het volume van de absorbeerende substantie moeten worden gerekend. Wat de tweede voorwaarde betreft, zoo verwijst hij naar de proeven, die Howard en Hulett met zeer actieve kool deden, waaruit zij concludeerden, dat hierdoor geen helium wordt verdicht (andere gassen, bijvoorbeeld stikstof, worden wel vastgelegd).

Wij reproduceeren hier de uitkomsten van Davidson (hij vermeldt specifieke volumina, wij hebben die tot s.g. herleid).

	Ware s.g. bij 20° C.
American Upland katoen, met soda gezuiverd	1.567
" " " " , gemercentreerd	1.550
Sea Island katoen, met soda gezuiverd	1.558
" " " " , gemercentreerd	1.546
Sakel katoen, met soda gezuiverd	1.563
" " " " , gemercentreerd	1.550
Viscose-zijde	1.548
Koperoxydeammoniak-zijde	1.531
Nitraat-zijde	1.543

Terloops zij nog meegedeeld, dat A. J. Stamm ⁶⁸) op overeenkomstige wijze het s.g. van houtvezels heeft bepaald. Ik mag echter niet verzwijgen, dat ik tegen het onderzoek van Stamm verschillende bezwaren heb (o.a. het gebruik van helium met stikstof), en ik meen dan ook dat onderzoek hier te moeten laten rusten.

Nu hebben Miss G. G. Clegg en S. C. Harland ⁶⁹) in 1923 het *schijnbare* s.g. van katoenvezels bepaald. Daartoe werden microtoomcoupes van vezels gemaakt (1000 per monster) en daaraan (door teekenen met den microscoop) het gemiddeld oppervlak van den wand vastgesteld, waaruit zich het volume van wandstof voor 1 cm vezel liet becijferen. Voor andere vezels (ook 1000 per monster) werd met een microbalans het gemiddelde gewicht van 1 cm vezel vastgesteld (bundels van vezels werden daartoe met een speciaal apparaatje op 1 cm lengte afgesneden). De middelbare fouten waren bij deze bepalingen van zulken aard, dat men de cijfers als voldoende betrouwbare gemiddelden mag beschouwen.

⁶⁸) Density of Wood Substance, J. Phys. Chem. 33, 398—414 (1929).

⁶⁹) The Measurable Characters of Raw Cotton, 1. The Determination of Area of Cross Section and Hair Weight per Centimetre, J. Textile Inst. 14, T. 489—492 (1923).

De voor het schijnbare s.g. van katoen gevonden cijfers varieerden van 0.95 tot 1.10.

Op grond van oudere onderzoekingen namen zij het ware s.g. van katoen op 1.5 aan en zij kwamen daardoor tot het resultaat, dat in den wand van de katoenvezels poriën moeten worden aangenomen, die een totaal volume bezitten, dat op 32 tot 41% van het totale wandvolume moet worden gesteld.

Het zal duidelijk zijn, dat bij het aannemen van het cijfer, dat Davidson voor het ware s.g. van katoen vond, een nog grootere porositeit zou worden becijferd.

Nu erken ik, dat men de cijfers van Clegg en Harland nog niet als definitief mag aanvaarden (de genoemde onderzoekers wijzen zelf op de mogelijkheid, dat de dwarscoupes een te groot oppervlak bezitten, omdat het niet uitgesloten is, dat bij het snijden van de dwarscoupes spanningen worden opgeheven en een verbreeding optreedt. Ik voeg daaraan toe, dat het mij niet uitgesloten lijkt, dat het medium, waarin die coupes werden ingesloten — glycerine-gelatine — zwellung heeft veroorzaakt. Bevestiging der cijfers is dus wenschelijk. L. Balls ⁷⁰) deelt in zijn laatste werk mede, dat het schijnbare s.g. van den wand van katoenvezels is 1.27; het ware neemt hij op 1.55 aan, waaruit zich een porositeit van 20% laat becijferen. Balls geeft echter geen bijzonderheden over de wijze, waarop die cijfers bepaald werden.

Ik zou dan ook gearzeld hebben, om deze beschouwingen hier mee te deelen, indien ze niet door waarnemingen aan echte zijde een grooten steun kregen.

Reeds in 1890 heeft L. Vignon ⁷¹) het schijnbare soortelijk gewicht van zijde vastgesteld. Dit geschiedde door middel van een apparaat van Bianchi, dat te vergelijken is met een grooten pyknometer, waarin kwik als vloeistof wordt gebruikt. Met behulp van een luchtpomp werd, nadat het kwik was toegelaten, zorg gedragen om alle ingesloten en tusschen, of op, de vezels voorkomende lucht te verwijderen. Het zal duidelijk zijn, dat men langs dezen weg het schijnbaar volume van de zijde krijgt; kent men ook het gewicht, dan is daarmee het schijnbare s.g. te becijferen. Voor gedegommeerde zijdesoorten van verschillende herkomst vond Vignon uitkomsten, die varieerden van 0.87—1.02.

Vignon ontleende nu een cijfer voor het ware s.g. van zijde aan J. Persoz, die dit met water als verdringingsvloeistof bepaalde. Dit is zeker niet de beste keuze daarvoor. Vignon zelf heeft later benzeen gebruikt en dit is (blijkens onderzoekingen van Davidson) een veel betere keuze. Hij vond toen echter voor zijde toch een waarde, die slechts weinig van die van J. Persoz afweek.

Voor de becijfering nam Vignon als ware s.g. 1.358 en als schijnbaar s.g. 0.887 en vond nu, dat deze gedegommeerde zijde voor 35% uit poriën moet bestaan, waarin het kwik niet doordrong.

Wij merken hierbij op, dat gedegommeerde zijde bij microscopisch onderzoek goed doorzichtig is en daarin slechts een, zeer weinig opvallende, lengtestreping kan worden opgemerkt, zoodat men uit het

⁷⁰) Studies in Quality of Cotton, 1928, 71.

⁷¹) Recherches sur la densité de la soie, Laboratoire d'études de la soie, Lyon, 1889—1890, 129—141; men zie ook: Le poids spécifique des fibres textiles, Bull. soc. chim., (3) 7, 247—250 (1892).

microscopisch beeld — ook van de droge zijde — den indruk van een zeer homogeen materiaal zonder poriën verkrijgt. Men moet dus uit de cijfers van Vignon concluderen, dat zijde vele *submicroscopische* poriën bezit.

Deze merkwaardige vondst heeft zeer weinig aandacht getrokken. Eerst in 1928 is daarin verandering gekomen. Toen werd namelijk P. Heermann⁷²⁾ langs anderen weg tot hetzelfde resultaat geleid. Hij bepaalde het schijnbaar s.g. van zijde volgens dezelfde methode als Clegg en Harland (hun werk schijnt hem echter onbekend te zijn), dus door meting van de doorsneden der zijdedraden en weging van draadstukken van bekende lengte. Voor een monster gedegommeerde zijde vond hij zoodoende 1.0143. Hetzelfde monster gaf met de pyknometermethode, waarbij petroleum als vloeistof diende, een s.g. van 1.368, hetgeen voor de luchtdroge zijde een porositeit van 25.8% beteekent. Voor „verzwaarde” zijde werden nog hogere waarden voor de porositeit gevonden.

Men wordt dus wel gedwongen tot de opvatting, dat sommige (er is op dit gebied nog slechts weinig onderzocht) droge vezelwanden *submicroscopische* ruimten bezitten, die gevuld zijn met lucht en waaruit die lucht bij onderdampelen in de meeste vloeistoffen wordt verdreven. Zij bezitten dan een soortgelijke structuur als men moet toekennen aan sommige droge kiezelgels of aan sommige zeolieten, waaruit men het kristalwater door verhitting heeft verdreven. Wat de droge kiezelgels betreft, zoo breng ik de proeven van J. H. van Bemmelen⁷³⁾ in herinnering. Het bij indrogen van een waterrijke, heldere, witte, door van Bemmelen bereide kiezelgel bevatte tusschen 41 en 56 volumepercenten aan *submicroscopische* holten. Een aardig voorbeeld vormt ook het in bamboestengels voorkomende kiezelgel, dat meestal wordt aangeduid als „tabasheer” (in Ned.-Indië als *singkara* bekend), welk product vroeger sterk de belangstelling trok⁷⁴⁾, maar sedert in het vergeetboek geraakte. Door rechtstreeksche meting van de afmetingen en wegen van een blokje vond ik als s.g. 0.62, terwijl de bepaling met een areometer van Nicholson, waarbij xylol als vloeistof diende, mij opleverde: 2.1, waaruit men een porositeit van 70% becijfert. Toch kan men in het materiaal geen poriën waarnemen⁷⁵⁾.

Als voorbeeld van de zeolieten⁷⁶⁾, waaraan men iets soortgelijks kan demonstreeren, noem ik het mineraal chabaziet $(Ca, Na_2)Al_2(SiO_3)_4 + 6H_2O$. Daarmee kan ik de volgende proef aanbevelen: Verhit men een kristalsplinter van dit mineraal op een platina-

⁷²⁾ Ueber die spezifischen Gewichte erschwerter Seiden, *Melliands Textilber.*, 1928, 217—221.

⁷³⁾ Zie zijne drie eerste verhandelingen, getiteld „Die Absorption” in de *Z. angew. Chem.* 13, 233—256 (1896); 18, 14—36 en 98—146 (1898).

⁷⁴⁾ De belangrijkste verhandeling over dit produkt is die van Ferd. Cohn, Ueber Tabaschir, *Beitr. Biol. Pflanzen* 4, 365—407 (1887).

⁷⁵⁾ Ook de witte, luchthoudende gels, die O. Bütschli (Ueber den Bau quellbarer Körper, 1896) met agar, gelatine en eiwit bereide, mogen hier in herinnering worden gebracht.

⁷⁶⁾ Hier verwijs ik naar G. Friedel, Sur quelques propriétés nouvelles des zéolithes, *Bull. soc. franç. minér.* 19, 94—118 (1896); F. Rinne, Chabazit mit Kristallwasser, *Kristallschwefelkohlenst., Kristallkohlenst., Kristallalkoh. u.s.w. Neues Jahrb. Mineral. Geol.* 2, 28 (1897); en *Krist.-chem. Ab- und Umbau insbesondere von Zeolithen*, *Fortschr. Mineral. Krist. Petrog.* 3, 159—183 (1913); F. Granjean, Étude opt. de l'absorption des vapeurs lourdes par certaines zéolithes, *Compt. rend.* 149, 866 (1909).

spateltje tot het stukje juist wit gaat worden en brengt men het na bekoelen in water, dan springt het tot een poeder uiteen. Na de bekoeling in olie gebracht, blijft het stukje intact en wordt geheel doorschijnend. Laat men nu, terwijl het preparaat onder den microscoop ligt, zijdelings alcohol aan de olie toevloeien, die in de olie oplost, dan begint uit het stukje een stroom gasballetjes te ontwijken, die gedurende eenige minuten met onverminderde sterkte aanhoudt. Het stukje blijft daarbij volkomen doorschijnend; de lucht wordt eerst aan de oppervlakte zichtbaar. Ook terwijl het lucht bevat, is het stukje mineraal in de olie dubbelbrekend. Hier heeft men zich dus de lucht in de ruimten tusschen de atomen van het kristalrooster te denken.

In hoeverre de lucht in droge vezels binnen de roosters der kristallieten, in intermicellaire ruimten, of wel in *submicroscopische* poriën tusschen groepen van kristallieten, of tusschen fibrillen, aanwezig is, valt momenteel niet te zeggen. Ik wil er intusschen wel op wijzen, dat J. B. Speakmann⁷⁷⁾ waarschijnlijk acht, dat water door een droge wolvezel achtereenvolgens op drie manieren wordt opgenomen: voor een betrekkelijk gering deel (tot 6%) in de roosters der kristallieten, voor het grootste deel (de volgende 21.6%) als laagjes aan de oppervlakte der kristallieten, dus intermicellair, en voor een derde, weer betrekkelijk klein, deel (de volgende 7%) capillair in *submicroscopische* poriën. Zelfs meent Speakman uit zijn proeven te mogen besluiten, dat de breedte van de intermicellaire waterlaagjes bij het opnemen van water toeneemt van 6 Å.E. tot 41 Å.E.

Zeker laten zich van een soortgelijk onderzoek, als Speakman voor wolvezels verrichtte, ook voor plant-aardige vezels belangrijke resultaten verwachten.

Ik eindig met er op te wijzen, dat het nu ook voor de hand ligt, de proeven, die Van Bemmelen met amorph kiezelgel deed, met vezelstoffen te herhalen, vooral onder toepassing van de meer geperfectioneerde methoden, die in het laboratorium van Zsigmondy door J. S. Anderson en door W. Bachmann zijn gevolgd. Doelbewust is dit nog niet geschied. Wel heeft L. Balls (l.c.) voor de katoenvezels absorptie-isothermen bepaald, waarin onregelmatigheden voorkomen, die misschien aan systemen van poriën met verschillende gemiddelden diameter moeten worden toegeschreven, zooals W. Bachmann⁷⁸⁾ dat voor houtskool deed (Balls verklaart die sprongen echter op geheel andere wijze). Ik wil intusschen niet verzwijgen, dat zich bij de vochtbepalingen in vezels eigenaardige moeilijkheden voordoen, omdat men bij sterke verhitting gevaar loopt gebonden water te verwijderen⁷⁹⁾. Het zal dus aanbeveling verdienen vluchtiger imbibitievloeistoffen dan water voor deze proeven te gebruiken.

Ook uit de voorafgaande beschouwingen blijkt wel, hoe vruchtbaar de micellentheorie is voor de verklaring van verschijnselen, die men aan celwanden waarneemt.

Delft, Laboratorium voor Technische Botanie.

⁷⁷⁾ The Micelle-Structure of the Wool-Fibre, *Proc. Roy. Soc. London A.* 132, 167—191 (1931).

⁷⁸⁾ Ueber Dampfspannungs-isotherme von Körpern mit Gellstruktur, *Z. anorg. allgem. Chem.* 100, 1—76 (1917).

⁷⁹⁾ Ik bepaal mij tot een verwijzing naar G. F. Davidson en S. A. Shorter, The Dry Weight of Cotton, *J. Textile Inst.* 21, T. 165—178 (1930).

547.458.8

INLEIDING OVER DE CELLULOSE UIT EEN ORGANISCH-CHEMISCH OOGPUNT

door

J. BÖESEKEN.

Het begrip „zuivere cellulose” is moeilijker te geven, dan van een andere organische stof, die hetzij door gefractioneerde destillatie of herhaalde omkristallisatie kan gereinigd worden.

Ten einde de in de natuur voorkomende cellulose te reinigen, moet ze van de begeleidende stoffen worden ontdaan, hetgeen alleen mag geschieden door haar aan niet al te ingrijpende behandeling met loog of zeer verdunde zuren te onderwerpen. Het is daarom goed van een natuurlijk product uit te gaan, waarin zoo weinig mogelijk andere bestanddeelen zijn, of dat, dank zij zijn aanwending, aan hooge eischen van zuiverheid moet voldoen (filtreerpapier voor chemische analyses).

Een dergelijk product, langdurig met aether en absoluten alcohol geëxtraheerd en gedurende langen tijd boven P_2O_5 gedroogd, heeft tot empirische formule $C_6H_{10}O_5$.

Met het oog op de physische eigenschappen, zooals niet-vluchtigheid en onoplosbaarheid, was men er spoedig, en zeer terecht, van overtuigd, dat het moleculair-gewicht zeer hoog was en dat de formule moest worden weergegeven door $(C_6H_{10}O_5)_n$.

Een nader inzicht in den aard van het molekuul werd verkregen door het zoo ver mogelijk te hydrolyseren; er werd daarbij aanvankelijk niets anders dan d-glucose verkregen naast omzettingsprodukten van deze suiker onder invloed van sterke zuren.

Het gelukte Willstätter met zeer geconcentreerd zoutzuur bij lage temperatuur een rendement van meer dan 90 % d-glucose te verkrijgen en ten slotte aan Irvine en zijn leerlingen door inwerking van methylalkoholisch zoutzuur, gevolgd door destillatie in het hooge vacuum, uit de celstof voor meer dan 95 % van de berekende hoeveelheid gekristalliseerd methyl-d-glucoside af te zonderen.

Wij mogen daaruit besluiten, dat de eenvoudigste bouwsteen van de celstof d-glucose is.

Over het aantal dezer bouwstenen en de wijze waarop zij aan elkander gekoppeld zijn, is nog geen volledige overeenstemming verkregen; ik kan U derhalve alleen uiteenzetten, wat de waarschijnlijkste samenstelling is van de cellulose. Wij moeten eerst nagaan, wat de *bindingstoestand* is van den d-glucosebouwsteen zelve. Hierbij zijn de volgende vragen te beantwoorden:

- 1e. Is de aldehydegroep vrij?
- 2e. Hoeveel der vijf in de d-glucose aanwezige hydroxylgroepen treffen wij nog vrij in de celstof aan?
- 3e. Aan welke C-atomen bevinden zich deze vrije hydroxylgroepen?
- 1e. Dat de aldehydegroep, althans voor $\pm 98\%$, is vastgelegd, blijkt uit het bijna ontbreken van reductie-vermogen tegenover Fehling's oplossing (z.o.); de aldehydegroep moet dus op een analoge wijze zijn gebonden als in het in de natuur voorkomende disaccharide, de *trehalose*.

2e. Uit de empirische formule, uit het gedrag bij voorzichtige verestering en uit het resultaat der volledige methyleering blijkt, dat er drie vrije hydroxylgroepen per glucose-eenheid aanwezig zijn; het acetyl-, resp. het methylgetal gaat binnen de analysefouten niet boven het berekende getal uit.

3e. De kennis van de plaats dezer hydroxylgroepen danken wij in de eerste plaats aan de school van Purdie-Irvine-Haworth. Na zeer uitgebreide onderzoekingen over de methyl-aethers der eenvoudige suikers en der daarvan afgeleide éénbasische hydroxyzuren en door vervolgens de daarbij opgedane ervaringen toe te passen op het eenvoudigste hydrolyseproduct van de *trimethylcellulose*, kon worden vastgesteld, dat de vrije hydroxyl-groepen aan het tweede, derde en zesde koolstofatoom gebonden zijn.

Aanvankelijk kostte deze methyleering een groote overmaat dimethylsulfaat en loog bij 100° ; zij moest vele malen herhaald worden en worden gevolgd door een behandeling met joodmethyl en zilveroxyde, zoodat geen volledige waarborg werd verkregen, dat er zich bij deze langdurige bewerkingen geen omzettingen voordeden.

Nu onlangs een volledige methyleering bij 20° en met een minder groote overmaat aan loog is bereikt, is men hierbij veel zekerder. Daarenboven hebben de Engelsche geleerden bij de methyleering van eenvoudiger polysacchariden nimmer een onverwachte omlegging waargenomen. In de trimethylcellulose mag dus de oorspronkelijke bindingstoestand der glucosebouwstenen worden aangenomen. De trimethylcellulose is door Hess ¹⁾ in macro-kristallijnen vorm afgezonderd; dit feit en de vrijwel kwantitatieve overgang (zie boven) in een trimethylglucose mag als voldoende waarborg gelden, dat de plaats, die de drie methyl-resten innemen in dit splitsingsprodukt, ook de plaats is der vrije hydroxylgroepen in den eigenlijken bouwsteen.

De samenstelling dezer trimethylglucose is nu o.a. als volgt vastgesteld. Zij geeft geen osazon, bevat dus een methylgroep aan het C-atoom 2. Bij oxydatie met verdund salpeterzuur wordt een der methylgroepen weg-geoxydeerd; de ervaring heeft geleerd, dat dit alleen gebeurt indien de eindstandige groep gemethyleerd is; er bevindt zich dus een methylgroep aan de 6-standige hydroxylgroep; het eenige oxydatieprodukt is het d-dimethylwijnsteenzuur, zonder een spoor trimethyltrihydroxyglutaarzuur, de hydroxylgroepen aan de C-atomen 2 en 3 zijn dus gemethyleerd. Bij voorzichtige oxydatie met $KMnO_4$ ontstaat een trimethylgluconzuurlacton, dat *langzaam* hydrolyseert; dit moet volgens de onderzoekingen van Drew, Goodyear en Haworth ²⁾ een γ -lacton zijn; in de trimethylglucose is geen methylgroep op de plaats 4.

Bij verdere methyleering gaat de trimethylglucose in tetramethylglucose over; deze geeft bij voorzichtige oxydatie een tetramethylgluconzuur-lakton, dat zeer *snel* hydrolyseert. Dit moet volgens de bovengenoemde onderzoekingen een δ -lakton zijn; in de tetramethylglucose was dus nog een vrije hydroxylgroep aan het C-atoom 5.

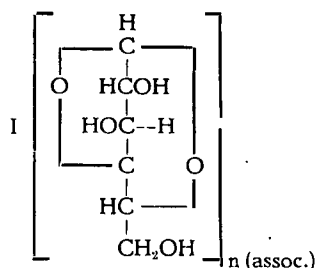
Hieruit volgt, dat de trimethylglucose uit trimethyl-

¹⁾ Ann. 450, 29 (1926).

²⁾ J. Chem. Soc. 1927, 1237.

cellulose is 2, 3, 6-trimethylglucose. In den bouwsteen der celstof zijn dus de vrije hydroxylgroepen aan de C-atoom 2, 3 en 6 gebonden, terwijl die aan 4 en 5 zijn vastgelegd.

Met de vaststelling van de samenstelling van den bouwsteen was voor degenen, die de cellulose beschouwden als een aaneensluiting van glucose-anhydride-deelen (glucosaan) door associatiekrachten, de samenstelling van het celstofmolekuul zelf opgelost:



Deze voor een pur-sang-organicus wel zeer vreemde opvatting had ingang gevonden onder den invloed van twee categorieën van onderzoekingen:

- 1e. Het resultaat van het röntgenonderzoek. Nu kan deze methode ons uitnemend inlichten over den afstand van de atoom-centra in een kristal en over het hierin periodiek terugkeeren van eenzelfde groep, maar zij kan ons nimmer iets zeggen over het molekulairgewicht, daar dit alleen kan worden afgeleid uit werkingen, die door in beweging zijnde deeltjes worden verwekt.
- 2e. De tweede categorie waren (en zijn) de cryoscopische en ebullioscopische moleculairgewichtsbepalingen van cellulose-esters en -aethers in verschillende oplosmiddelen. Deze theoretisch juiste methode geeft hier onbetrouwbare resultaten tengevolge van de groote hardnekkigheid, waarmee de uitgebreide molekulen van de celstof en van hare derivaten andere molekulen vasthouden.

Door Endil Berner ³⁾ is aangetoond, dat de monofructosaan-formule van het inuline voorgespiegeld werd door het vasthouden van onzuiverheden, (alcohol bijv.) die eerst door zeer langdurige verhitting te verwijderen waren. Ook kon hij aantoonen, dat de eenvoudige glucosanen, die door Pictet bij de verhitting van polysacchariden met glycerine waren verkregen, in werkelijkheid zeer hoge molekulairgewichten hadden, die klein schenen, omdat de glucosanen verontreinigd waren met glycerine, die zelfs door dagenlange extractie met absoluten alcohol niet geheel te verwijderen was ⁴⁾.

Deze opvatting als geassocieerd glucose-anhydride werd ten slotte geheel de bodem ingeslagen door de bereiding van trimethyl-glucose-anhydride door Freudenberg en Braun ⁵⁾.

Uit 2.3.6.-trimethylglucose werd met aetherisch zoutzuur het 1-chloride bereid, dat met natrium in het bovenbedoeld anhydride overging. Dit bleek een vloeistof te zijn, die bij 83°—85° bij een druk van 0.1 mm onontleed destilleerde, niet de minste neiging tot polymerisatie had, in benzol een volkomen normaal moleculair gewicht had en dus in niets geleek —

behalve dan wat de empirische samenstelling betreft — op de trimethylcellulose.

De opvatting, dat de cellulose zelve zou bestaan uit door associatiekrachten verbonden glucose-anhydride-molekulen was daarmee definitief van de baan.

Een tweede mogelijkheid, nml. dat de cellulose zou bestaan uit betrekkelijk kleine eenheden van twee of weinige glucose-bouwstenen eveneens in anhydridevorm, moet nu nog worden overwogen.

Deze opvatting is behalve door foutieve moleculairgewichtsbepalingen vooral ontstaan onder invloed van het resultaat van de acetolyse.

* Bij inwerking van azijnzuuranhydride en een weinig geconc. H₂SO₄ is reeds meer dan een halve eeuw geleden door Franchimont ⁶⁾ naast de pentacetylglucose een gekrystalliseerde verbinding afgezonderd, waarvan de samenstelling door Skraup ⁷⁾ werd vastgesteld als octacetaat van een nieuw bisaccharide, de cellobiose. Daar deze stof in vrij belangrijke hoeveelheden kon worden verkregen, werd er een groote beteekenis aan gehecht als bouwsteen voor de cellulose, zij werd vergeleken met de maltose als splitsingsprodukt van het zetmeel. Nu is echter niet over het hoofd te zien, dat de maltose door een biologisch proces ontstaat, de cellobiose door een zuiver chemisch.

Bij voorzichtige acetylering van cellulose met zwavelzuur als katalysator, heeft aanvankelijk de vorming plaats van tri-acetylcellulose, waarvan het aantal acetylgroepen nauwkeurig drie is; aangezien celstof onoplosbaar is in azijnzuuranhydride en oplosbaar onder vorming van sulfaten in geconc. H₂SO₄, heeft naast de katalytische acetylering, waarin hoogstens tijdelijk additie-verbindingen van celstof, azijnzuuranhydride en zwavelzuur ontstaan, de vorming van aceto-sulfaten plaats en aangezien niet alleen de alcoholische hydroxylgroepen, maar ook de brug-zuurstofatomen geactiveerd worden, treedt er een splitsing in, die men aceto- (of wellicht juist) sulfatolyse heeft genoemd.

Ware nu de cellobiose eenigermate gepraeformeerd in het celstofmolekuul, dan zou men bij de acetolyse een vermindering van de snelheid of in ieder geval een zekere discontinuïteit in het verloop daarvan moeten waarnemen.

Een onderzoek van het verloop van het acetylgetal bij de acetolyse, reeds vele jaren geleden ingesteld ⁸⁾, heeft aangetoond, dat het zeer regelmatig steeg van drie voor de triacetylcellulose op vijf, dat van pentacetylglucose, zoodat wij toen reeds tot de overtuiging kwamen, dat het celstofmolekuul uit een aaneenschakeling van een zeer groot aantal glucose-bouwstenen bestond.

In de laatste jaren is uit de opbrengst van octacetylcellobiose, max. 40%, en uit het aantal door sulfatolyse vrij gemaakte carbonylgroepen op grond van de waarschijnlijkheidsberekening, enerzijds door W. Kuhn, anderzijds door Freudenberg en hun leerlingen ⁹⁾, uitgemaakt, dat de verkregen experimenteele resultaten alleen te verwachten waren, indien men aanneemt, dat alle bindingen tusschen de glucose-bouwstenen chemisch gelijkwaardig zijn.

Hess ¹⁰⁾ meende uit de rotatie van de koperammoniak-cellulose te kunnen besluiten, dat het moleculair-

³⁾ Ber. 63, 1356 (1930).

⁴⁾ Ann. 460, 288 (1928).

⁵⁾ Ber. 65, 687 (1932).

⁶⁾ Ber. 12, 194 (1879).

⁷⁾ Ber. 34, 1115 (1901).

⁸⁾ Rec. trav. chim. 35, 320 (1915).

⁹⁾ Zie o.a. Ber. 62, 1103 (1929); 63, 1510, 1513 (1930).

¹⁰⁾ Ann. 435, 14 (1923); Z. physik. Chem. 126, 399 (1927).

gewicht overeen zou komen met dat van één der bouwstenen. MacGillavry¹¹⁾ toonde echter aan, dat bij een juiste mathematische interpretatie van de experimentele gegevens de term voor het molekulairgewicht er uit viel, en dat alleen het op zichzelf belangrijke resultaat werd verkregen, dat elke bouwsteen zich tegenover het koperatoom optisch volkomen gelijkwaardig gedroeg, hetgeen ook niet anders kan worden uitgelegd, dan dat zij chemisch gelijkwaardig zijn.

Uit deze onderzoeken volgt derhalve, dat de glucose-resten wél twee aan twee, zooals in de cellobiose, kunnen gebonden zijn, maar dat de cellulose niet uitsluitend uit cellobiose-eenheden is opgebouwd.

Aan deze laatste opvatting is nu de bodem geheel onttrokken, door het onderzoek van hetgeen er naast de cellobiose bij partieele acetolyse ontstaat.

Eerst door Bertrand¹²⁾, later door Willstätter en Zechmeister¹³⁾ werden in de moederloogen van het cellobiose-octacetaat, acetaten gevonden van polysacchariden met drie en vier glucose-bouwstenen.

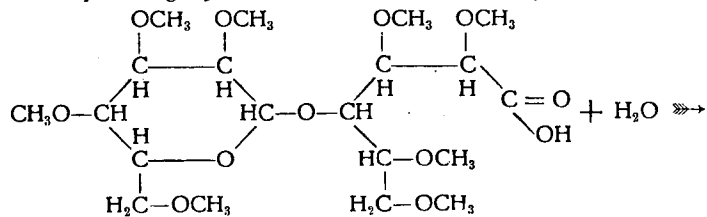
Freudenberg¹⁴⁾ methyleerde het ruwe acetolyse-product volledig en destilleerde het methyleeringsproduct in kathode-vacuüm, waarbij polymethyl-tri- en tetrasacchariden werden afgezonderd en ten slotte toonde Haworth aan, dat bij voorzichtige hydrolyse van trimethylcellulose, methyleeringsproducten van hogere sacchariden met drie, vier en zelfs met zes glucose-resten werden verkregen.

Hiermede is het definitieve bewijs geleverd, dat het cellulose-molekuul bestaat uit een opeenvolging van volkomen gelijkgeoriënteerde glucose-resten.

In de eerste plaats is nu de vraag op te lossen, hoe deze glucose-resten aan elkander gebonden zijn; wij hebben reeds gezien, dat de OH-groepen aan de C-atomen 1, 4 en 5 vastgelegd zijn. Verder is uit het bovenstaande wel duidelijk, dat zij twee aan twee gebonden zijn, zooals in de cellobiose.

Wat nu de samenstelling van deze laatste suiker betreft, is reeds lang bekend, dat zij een β -glucoside is, daar zij door emulsine gesplitst wordt en met dit enzyme uit glucose kan worden opgebouwd (naast gentiobiose).

Verder is door Haworth en leerlingen als volgt bewezen, dat de zuurstofbrug zich tusschen het C-atoom 1 van de eene en het C-atoom 4 van de tweede glucose-rest bevindt. De cellobiose werd overgevoerd in het cellobionzuur en dit volledig gemethyleerd tot het octomethyl-cellobionzuur. Werd dit vervolgens hydrolytisch gesplitst, dan ontstond enerzijds de reeds



→ 2.3.4.6. tetramethylglucose + tetramethylgluconzuurlakton.
bekende 2-3-4-6 tetramethylglucose, anderzijds een tetramethylgluconzuurlakton, dat langzaam hydrolyseerde. Wij weten, dat de γ -laktonen langzaam in de bijbehorende zuren overgaan, waaruit volgt, dat in dit laktonzuur een OH-groep op de plaats 4 voorkomt.

¹¹⁾ Rec. trav. chim. 48, 18, 492 (1929).

¹²⁾ Compt. rend. 176, 1583 (1923).

¹³⁾ Ber. 62, 722 (1929).

¹⁴⁾ Naturwissenschaften 18, 1114 (1930).

Door Zemplen¹⁵⁾ is dit bewijs langs den volgenden weg bevestigd. Cellobiose geeft een osazon; op de plaats 2 is derhalve een vrije hydroxylgroep. Wordt door één der bekende methoden het eerste C-atoom van het reduceerende deel uitgelicht, dan wordt een gluco-arabinose verkregen, die eveneens een osazon gaf. Hieruit volgt, dat aan het C-atoom 3 van de oorspronkelijke suiker ook een vrije OH-groep is. Werd dit spelletje nog eens gespeeld, dan resulteerde een β -gluco-erythrose, die wél een hydrazon, geen osazon gaf. Op de plaats 4 van de oorspronkelijke suiker was dus geen vrije hydroxylgroep.

De cellulose is dus een aaneenschakeling van zesringen (pyranosen), zoo regelmatig mogelijk met de O-bruggen tusschen de C-atomen 1 en 4 aaneengerijd.

Nu hebben de Delftsche onderzoeken over de configuratie der ringsystemen bewezen, dat de zesringen, onafhankelijk of hierin zuurstofatomen voorkomen — ik verwijs bijv. naar het bestaan der beide naphto-dioxanen¹⁶⁾ — en stevig en plooibaar moeten zijn, daarenboven kennen wij uit diezelfde onderzoeken de configuratie van α - en β -glucose en dus ook van de α - en de β -glucosiden.

Zien wij onder deze gezichtspunten het celstof-molekuul vóór ons, dan begrijpen wij ten volle, waarom juist deze stof tot het belangrijke bouwelement van het plantenrijk is geworden.

Geven de ringvormige bouwstenen uit zes atomen haar de noodige stevigheid, gepaard aan plooibaarheid, de opeenvolgende bindingen van de C-atomen 1 en 4 tot een β -polysaccharide geven haar tegelijkertijd een uiterst gelijkmatige lengte-ontwikkeling.

Er zijn nu nog twee punten, die opheldering behoeven. Ten eerste hebben wij ons de vraag voor te leggen, of de keten der glucose-bouwstenen al of niet in zich zelf terugkeert, een vraag, die bij een groot aantal zeer groote molekulen is overwogen. Na de onderzoeken van Ruzicka, die bewezen heeft, dat er in de natuur zeer groote ringvormige molekulen voorkomen en dat deze niet minder stevig zijn, dan ringen van vijf tot acht atomen, lijkt het aannemelijk, dat wij in de celstof met een dergelijken ring te maken hebben.

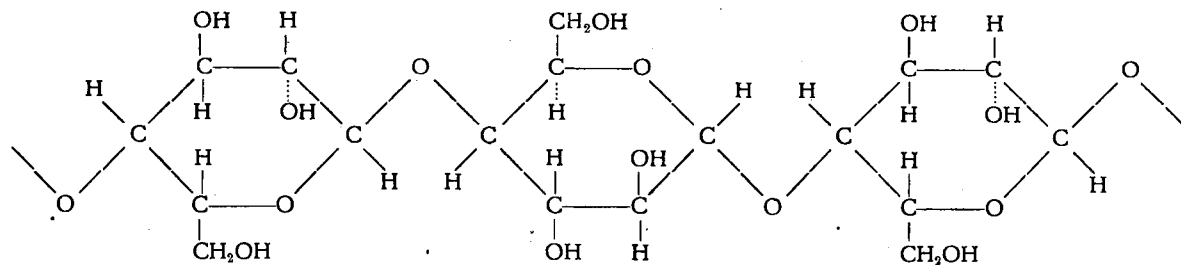
In dat geval zou er bij de hydrolyse van de trimethylcellulose uitsluitend trimethylglucose moeten ontstaan. Nu heeft Haworth onlangs 0.5 kg trimethylcellulose bereid en bij de hydrolyse hiervan een zij het ook geringe hoeveelheid tetramethylglucose afgezonderd. Uit de hoeveelheid hiervan kan berekend worden, dat op de honderd glucosebouwstenen er één was met een vrije hydroxylgroep op de plaats 4.

Dit was een sterke aanwijzing, dat het cellulose-molekuul een begin had. Is er echter een begin, dan moet er ook een einde zijn en dit einde moet één vrije aldehyde-groep zijn. Cellulose moet derhalve een gering reductie-vermogen hebben, en dit is nu inderdaad gevonden.

Ik moet hierbij opmerken, dat het reduceerend vermogen bepaald wordt om bij inwerking van zuur den graad van de afbreking vast te stellen; men heeft nu bij de zorgvuldigst bereide cellulose (zie begin) steeds een gering reductie-getal gevonden, waaruit berekend is, dat er op 98 glucose-bouwstenen één vrije aldehyde-groep is.

¹⁵⁾ Ber. 59, 1254 (1926).

¹⁶⁾ Rec. trav. chim. 50, 906 (1931).



Het cellulose-molekuul (aantal groepen ± 100).

Het is derhalve wel waarschijnlijk, dat de natieve celstof niet een ringvormig maar een draadvormig molekuul is, bestaande uit ongeveer honderd pyranose-groepen. (z.b.)

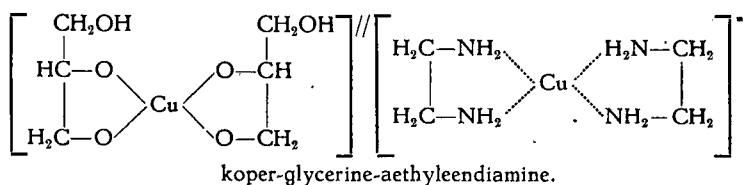
Het tweede punt, dat overwogen moet worden, al ligt deze vraag eigenlijk niet meer op organisch-chemisch gebied, is, of in de celstof, zooals wij haar hetzij in de natuurlijke vezelstoffen, hetzij in de kunstmatige kennen, de draadvormige molekulen afzonderlijk liggen, resp. of zij tot evenwijdige bundels samengeklonken zijn.

Het is bekend, dat Staudinger een voorvechter is van de lange draadvormige molekulen. Hij neemt daarbij aan, dat deze lange draden zeer ingewikkelde bewegingen uitvoeren en daardoor een veel grootere ruimte innemen, dan indien zij langgestrekt zouden zijn. Door dezen ruimte-eisch zou dan de hoge viscositeit o.a. van de viscose-oplossingen te verklaren zijn.

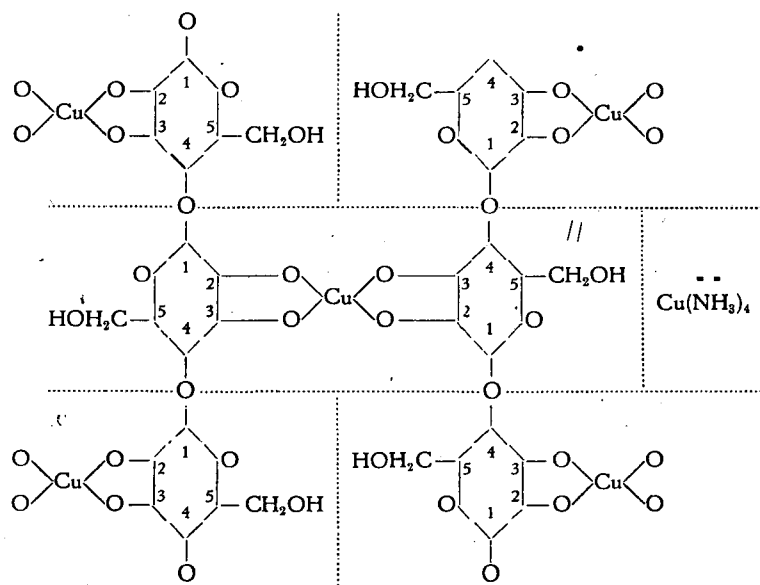
Zonder nader in te gaan op deze hypothese en op het door Staudinger aangenomen verband tusschen dezen ruimte-eisch en de viscositeit, meen ik, dat er voor de bundelstructuur een krachtig argument kan worden ontleend aan de samenstelling van de koper-ammoniak-cellulose.

De onderzoekingen over de samenstelling eerst van eenvoudiger molekulen, zooals van het koperglycerine-aethyleendiamine¹⁷⁾ en onlangs van de koper-cellulose-ammoniak hebben doen zien, dat het koper zoo wel in het anion als in het kation complex gebonden is, en dat in het anion één koper-atoom op twee molekulen van den polyalkohol, in het kation één Cu-atoom op twee diamine- of vier ammoniak-molekulen komen. In verband met de vorming van complexen in het algemeen kan aan het gekristalliseerde koperglycerine-aethyleen-diamine onderstaande samenstelling worden toegeschreven. Het anodische evenals het kathodische Cu-atoom staat in het centrum van een tetraeder, het is derhalve een dubbel-spiraal. (z.b.)

Passen wij deze beschouwing toe op het celstof-molekuul, dan is het zonder meer duidelijk, dat de beide glucose-resten, die aan het Cu-atoom gebonden zijn, niet zullen behooren tot éénzelfde cellulose-keten. Denken wij de draden evenwijdig gelegd met de 2-3-standige hydroxylgroepen naar elkander toegekeerd, dan krijgen wij van de koperverbinding (in projectie) nevenstaand beeld. Hierbij hebben wij te bedenken, dat de hydroxylgroepen aan de C-atomen 2 en 3 transstandig zijn ten opzichte van den pyranose-ring. Doordat echter de molekuuldraden met de vrije hydroxylgroepen naar elkander toegekeerd zijn, komen zij zoodanig te liggen, dat het Cu-atoom,



koper-glycerine-aethyleendiamine.



koper-ammoniak-cellulose.

zich met de vier zuurstof-atomen vereenigend, juist in het zwaartepunt komt te liggen van een tetraeder.

De vraag, of deze onderstelling sterisch toelaatbaar is, mag bevestigend beantwoord worden. Vooreerst zijn de pyranose-zesringen plooibaar, zoodat de transstandige hydroxylgroepen naar elkander toe kunnen buigen en ten tweede is de reikwijdte van het Cu-atoom voldoende om deze groepen te kunnen omvatten. Met het kleine borium-atoom zou dit onmogelijk zijn: de reikwijdte van het Cu-atoom is waarschijnlijk meer dan 2 Ångström.

Het hier ontworpen molekuul van de koper-ammoniak-cellulose voldoet aan den analytischen eisch, dat één Cu-atoom op één glucose-rest komt; het voldoet ook aan den eisch gesteld door MacGillavry (z.v.), dat alle Cu-atomen ten opzichte van de glucose-resten chemisch gelijkwaardig zijn. Wij zien, dat bij elk Cu-atoom in het anion zich een nieuw centrum van asymmetrie vormt (van zoogenaamde spiraanasymmetrie); het is dus niet te verwonderen, dat de koper-ammoniak-cellulose een veel sterker rotatie-vermogen heeft dan de cellulose zelf.

De röntgenografische onderzoekingen hebben doen zien, dat bij de vorming van de koper-ammoniak-cellulose, het oorspronkelijk diagram verdwijnt om voor een geheel ander plaats te maken.

¹⁷⁾ Ber. 32, 2347 (1899).

¹⁸⁾ W. Traube, G. Glaubitt en V. Schenck, Ber. 63, 2083 (1930); G. Trogus en I. Sakurada, Ber. 63, 2174 (1930).

Het sterk complexvormend cupri-atoom vindt in de gunstige ligging der vier, twee aan twee naar elkan- der toegekeerde hydroxylgroepen, in deze bundels een uitnemend aangrijpingspunt.

Wordt in deze koperverbinding een bundelstructuur aangenomen, dan is het nog niet zeker, dat zij in de cellulose zelf voorkomt, resp. behouden blijft; de aan- trekkende werking van de hydroxylgroepen maakt dit echter wel waarschijnlijk en het is aannemelijk, dat zij bij de ester- en aethervorming min of meer be- houden blijft.

De brisante werking van het schietkatoen is wellicht toe te schrijven aan de accumulatie van nitraatgroepen op bepaalde plaatsen van den bundel. Schuiven hier andere molekulen tusschen, bijv. van glycerine-nitrat, waardoor de structuur te loor gaat, dan is het be- grijpelijk, dat de brisantie vermindert, terwijl ander- zijds die van het nitroglycerine vermindert, tengevolge van het indringen in de nauwe kanalen tusschen de molekuuldraden, waardoor de voortplanting van de explosiegolf wordt belemmerd. De celstof zelf, ook in filmvorm, is dank zij het groote aantal hydroxylgroe- pen, die watermolekulen aantrekken, hygroscopisch en doorlaatbaar voor water en waterdamp. Ook bijna geheel geacetylerde materialen, zooals cellophaan, zijn nog voor water doorlaatbaar, omdat *regelmatig ver- spreid* overal nog vrije hydroxylgroepen voorkomen. Zijn deze geheel verdreven, dan kan men een mate- riaal verwachten, dat zelfs in zeer dunne films nau- welijks meer water doorlaat; triacel is hiervan een goed voorbeeld.

Eindconclusie.

Wij komen tenslotte tot het besluit, dat cellulose is een poly- β -glucose bestaande uit lange draden van pyranose-groepen met de zuurstofbruggen afwisse- lend tusschen het 1e en 4e C-atoom; het aantal dezer groepen bedraagt in de gereinigde cellulose ongeveer 100. Deze draden komen in evenwijdige bundels voor, zoodanig, dat de vier hydroxylgroepen aan de C-atomen 2 en 3 aaneensluiten, waarbij van de aan- eengrenzende glucose-bouwsteen der evenwijdige draadmolekulen het C-atoom 1 van het eene tegen- over 4 van het andere komt te liggen.

Delft, Mei 1932.

541.18 : 547.458.8

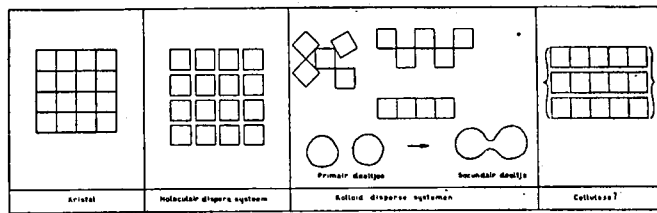
DE CELLULOSE VAN KOLLOIDCHEMISCH STANDPUNT.

door

H. R. KRUYT.

De ontwikkeling der kolloidchemie in de laatste kwarteeuw maakt het niet gemakkelijk, over een pro- bleem als dat der cellulose van kolloidchemisch stand- punt te spreken. De röntgenografie geeft ons een in- zicht in de ligging der atomen, organische en anorga- nische chemie houden zich bezig met de moleculen, de kristallografie beschouwt het veel grootere complex van gegroepeerde moleculen. De kolloidchemie staat tusschen de laatste twee in. Voor haar is de micel de eenheid en zij beschouwt deze veelal als polymolecu- lair te zijn.

In de hierbij gegeven figuur worden op schemati- sche wijze geïllustreerd een kristal, een aantal mole- culen, micellen uit een aantal moleculen opgebouwd, die weer op zichzelf eenheden vormen, primaire deel- tjes, die zich bij gelegenheid tot grootere complexen, secundaire deeltjes, tertiaire deeltjes enz., aaneen-



leggen. Verschillende vormen van molecuul- en micel- aaneenleggingen zijn geteekend. Deze begripsmatige onderscheiding, welke straks zal blijken bij de cel- lulose toepassing te vinden, danken wij voor alles aan de onderzoekingen van Mecklenburg ¹⁾ over het tin- oxyde.

In de anorganische chemie zegt men veelal, dat tin- oxyde in twee vormen verschijnt, n.l. als gewoon tin- zuur en metatinzuur (of ook wel α - en β -tinzuur). Zooals bekend, krijgt men het gewone tinzuur uit SnCl_4 en water, terwijl β -tinzuur verkregen wordt uit α -tinzuur, b.v. door verhitting, doch ook uit me- talliek tin en salpeterzuur.

Het volgende tabelletje geeft eenige karakteris- tieke verschillen tusschen de beide tinzuren weer.

		α	β
I.	In HCl, HNO ₃ , H ₂ SO ₄	oplosb.	onoplosb.
II.	In KOH	"	"
III.	In K ₂ CO ₃	"	"
IV.	(K ₂ SO ₄ Na ₄ SO ₄ koud	geen	wel neerslag
sol	warm	wel	
V.	(NH ₃ + wijnst.z.	neen	ja

Mecklenburg heeft nu op fraaie wijze aangetoond, dat men hier alleen te doen heeft met kolloiden, die verschillende grootte der primaire deeltjes hebben. Hij heeft n.l. vijf verschillende tinzuren gemaakt door $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ uit te gieten in water van resp. 0, 25, 50, 75 en 100°. De vijf aldus verkregen tin- zuren vertoonden gradaties van chemische en physi- sche eigenschappen, overeenkomend met die, welke tusschen tinzuur en metatinzuur bestaan, met dien verstande, dat het metatinzuur uit $\text{Sn} + \text{HNO}_3$ een vorm is, gelegen tusschen het 50- en 75°-product (het 100°-product is dus een super-metatinzuur).

Op verschillende wijze, o.á. door adsorptiemetin- gen, heeft hij vastgesteld, dat deze solen zich werkelijk alleen onderscheiden in de grootte der primaire deel- tjes en dat zulk een verschil dus zoo verregaande ver- schillen in fysisch en chemisch standpunt met zich kan brengen.

Dat de opbouwende moleculen verschillend (isome- ren, polymeren) zouden zijn, is niet aannemelijk. Trouwens, indien men dergelijke verschillen terug zou willen brengen tot verschil in molecuulbouw, dan zou men ook alle uiteenloopende goudsolen, zilversolen enz. aan verschillende goudmoleculen, resp. zilver- moleculen moeten toeschrijven, een standpunt, dat ge- heel verlaten is.

De micel als primair deeltje, als oorspronkelijke kinetische eenheid, speelt dus in deze beschouwingen een groote rol. Het samentreden van primaire deeltjes

¹⁾ W. Mecklenburg, Z' anorg. Chem. 74, 207 (1912). Zie R. Zsigmondy, Kolloidchemie II, 102 e.v. 5. Aufl., Leipzig, 1927.

tot secundaire en hogere deeltjes is voorwerp van onderzoek der kolloïdchemie, wanneer zij langzame of snelle uitvlokking bestudeert.

Nu rijzen de volgende vragen:

1. Wat is de samenhang der moleculen in het primaire deeltje?
2. Wat is de samenhang der primaire deeltjes in een secundair en hooger deeltje?

De eerste vraag is men geneigd te beantwoorden in dien zin, dat roosterkrachten den samenhang van het primaire deeltje bewerkstelligen. Uiteraard is het antwoord op de tweede vraag dan voorloopig, dat het geen roosterkrachten zijn, die de deeltjes tot polyonen verbinden; immers deze laatste krachten moeten zeer zwak zijn, aangezien repectisatie dikwijls mogelijk is en thixotrope scheiding in vele gevallen realiseerbaar is.

Men zou den onderlingen samenhang der deeltjes in polyonen willen toeschrijven aan van der Waals'sche krachten, of wel men kan het zich gemakkelijk maken en zeggen, dat de vrije oppervlakte-energie aan den rand der primaire deeltjes een verkleefing bewerkstelligt. Een dergelijke thermodynamische uitleg laat natuurlijk het mechanisme geheel in het midden. Uiteraard rijst daarbij nog de vraag, of bij de vereeniging van primaire deeltjes tot polyonen het wandmateriaal met elkaar in contact komt (uitvlokking) of wel, dat de hydratatiemantels rondom de deeltjes met elkander versmelten (coacervatie).

Deze vraagstukken, die bij het tinoxide nog eenigszins doorzichtig zijn, keeren nu bij het vraagstuk der cellulose terug, maar minder exact begrijpelijk.

Op de vraag „wat is het molecuul“, antwoordt men bij het tinoxide: SnO_2 , terwijl men bij de cellulose reeds in moeilijkheden is, of men $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ dan wel een polymeer daarvan als molecuul moet aanzien. Terwijl de micel van het tinoxide uit de proeven van Mecklenburg gemakkelijk herkenbaar is, wordt het bij de cellulose reeds moeilijker aan te geven, waar de micellen eigenlijk eindigen, hoewel de aanwezigheid van micellen in de cellulose ontwijfelbaar blijkt uit de ervaringen der cellulose-verwerkende industrieën. De meervoudige deeltjes, de polyonen, vinden hun analogon bij cellulose wellicht in de fibrillen, zoodat wij dus de verschillende onderdeelen wel ongeveer kunnen aanwijzen, maar deze onderscheiding toch uitlokt tot een nadere kritiek.

Wat zijn de primaire deeltjes bij cellulose, d.w.z. wat is de kinetisch actieve eenheid in dit systeem? Om deze vraag te kunnen beantwoorden is het noodig de cellulose in zulk een dispersen toestand te brengen, dat de primaire deeltjes werkelijk als kinetisch actieve eenheden zich doen gelden. Nu is het rechtstreeks in oplossing brengen van cellulose geen onschuldige zaak. Wel is waar kan men de cellulose acetyleren, nitreren of xanthogeneren, maar men heeft geen zekerheid daarbij de primaire deeltjes intact gelaten te hebben. Dan is er nog het oplossen in koperoxydeammoniak; of dit een zuiver physische oplossing is, dan wel of ook hier ingegrepen wordt in het primaire deeltjes, ja, in het molecuul, is een veel omstreden zaak. Laten wij voorloopig aannemen, met zuivere dispersie der primaire deeltjes van de cellulose te doen te hebben. In deze koperoxydeammoniakoplossingen zijn nu onderzoeken gedaan omtrent de kinetisch actieve eenheid, n.l. door middel van de

ultracentrifuge door Stamm²⁾, die daarbij een micelgrootte van 55.000 vindt, welk cijfer gecorrigeerd voor de zuivere cellulose 40.000 zou geven. Uit onderzoeken over de diffusie-snelheid laat zich echter een cijfer van 500.000 afleiden. Het is dus betrekkelijk onzeker, welke conclusie men uit dit soort onderzoeken moet trekken.

In de tweede plaats kan men onderzoeken doen over spreiding en osmose der cellulose-esters. Daarbij moet men dan wel onderstellen, dat de esterificatie den micelbouw intact gelaten heeft. Katz en Samwel³⁾ (ook Sheppard en Hunt) berekenden uit spreidingsproeven de dikte van filmen der cellulose-esters, opgelost in chloroform of benzol. Zij vonden waarden tusschen 5 en 10 Å.E. Het blijkt uit dit cijfer, dat men te doen heeft met filmen, die niet meer dan enkele moleculen dik zijn; wij zijn echter bij deze esters ver van de natieve cellulose af. Samwel⁴⁾ vond dan ook langs osmotischen weg voor dergelijke esters moleculairgrootten, die op enkelvoudige ketens wijzen. Bij het esterificeren zou men in eerste instantie esterificatie aan het oppervlak der micellen kunnen vermoeden. Het groote aantal estergroepen, dat kan worden opgenomen, leidt echter veeleer tot de conclusie, dat of het micel in de enkele ketens wordt gesplitst, of dat een permutoïd doorreageren van het oppervlak naar het binnenste plaats vindt. De spreidings- en osmoseproeven maken aannemelijk, dat beide plaats hebben.

In de derde plaats kan men cellulose in oplossing brengen door middel van stoffen als ZnCl_2 en LiCl resp. LiCNS . Over het mechanisme dezer peptisatie zijn wij nog niet in het zekere, maar aannemelijk is toch de onderstelling, dat deze zouten geadsorbeerd worden, daarbij veel water meebrengen; de zoo verhoogde hydratatie kan dan de peptisatie bewerken. Of dit al weer geschiedt met of zonder versplintering van het primaire deeltje, laat zich vooralsnog onmogelijk beantwoorden.

De drie hierboven genoemde onderzoeksmethoden trachten het primaire deeltje te benaderen door zijn eigenschappen op zich zelf te bestudeeren. Een geheel andere weg is bestudeering van de eigenschappen van het geheele systeem, die een conclusie over den toestand der enkele deeltjes toelaten. Wij denken hierbij aan de viscositeit. Onderzoeken over de viscositeit van disperse systemen zijn veelvuldig gedaan en het is vooral Staudinger, die op grond van zulke metingen conclusies over den molecularen toestand der opgeloste stof wil maken.

Wij staan echter uiterst sceptisch tegenover de quantitative juistheid zijner beschouwingen en meenen, dat er vooralsnog niets zekers uit dit soort onderzoeken te besluiten is.

Een ander belangrijk hulpmiddel om tot nadere kennis der micellen te komen is de optiek. Röntgenstralen geven verstrooiingsverschijnsels aan de atomen; hoe belangrijk ook, zij geven geen rechtstreeksch inzicht in de grootte der micellen. Slechts de breedte van interferentielijnen geeft enige aanwijzing in deze richting, maar werkelijke zekerheid is langs dien weg niet te krijgen. Zeer belangrijk hebben echter de Röntgenstralen bijgedragen tot onze kennis der intra-

²⁾ A. J. Stamm, J. Am. Chem. Soc. 52, 3047 (1930).

³⁾ J. R. Katz en P. J. P. Samwel, Ann. 472, 241 (1929).

⁴⁾ P. J. P. Samwel, Diss. Amsterdam, 1930.

micellaire veranderingen, zooals die bij zwelling en mercerisatie plaats hebben. Daarbij toch verandert de elementaire cel en juist dat laat zich langs Röntgenografischen weg goed vaststellen. Maar de vraag, of daarbij alleen het molecuul veranderd wordt, of dat de polyoon gesplitst wordt, of wel dat de micel gekleefd wordt, blijft in het midden.

De organische chemie heeft ons in den laatsten tijd overtuigd, dat het molecuul der cellulose uit een lange reeks aaneengekoppelde glucoseresten bestaat, maar de organische chemie antwoordt uit den aard der zaak niet op de vraag, of deze moleculen met de micellen te vereenzelvigen zijn, ja of neen. De Röntgenografische onderzoekingen van Mayer en Mark hebben geleerd, dat de micellen 500 Å.E. lang zijn en een doorsnede hebben van 55 Å.E., d.w.z. de celluloseketens hebben een lengte van 60—100 glucoseresten, en een micel bestaat uit een zoodanigen bundel dezer lange draden, dat er ongeveer 50 in de dwarsrichting gebundeld zijn.

De onderzoekingen van Haworth, waarover Prof. Böeseken zoeven sprak, hebben ook een lengte van ongeveer 100 glucoseresten voor de cellulose uitgezezen, wat dus de conclusie van Mayer en Mark in dat opzicht bevestigt.

Dat de micel feitelijk de bouwsteen is der natieve cellulose, blijkt uit alle ervaringen der industrie, die via cellulose-esters de eigenschappen der cellulose bestudeerd hebben. De voordrachten uit de kunstzijde-industrie, die morgen gehouden zullen worden, zullen dit voldoende aantoonen.

De rechtstreeksche optiek wijst ook in de richting, dat niet de molecuulketens zelf de micellen zijn, maar dat bundels molecuulketens de micel vormen; immers alle celluloseoplossingen vertoonen stroomings-dubbele breking slechts in geringe mate. Had men werkelijk te doen met een micel, die honderd maal langer dan breed was, dan zou een stroomings-dubbelbreking als die van het V_2O_5 -sol moeten optreden. De onderzoekingen over de dubbelbreking der vaste cellulose, n.l. die, welke verricht zijn aan gedenitrificeerde cellulose (celloidin) hebben getoond, dat cellulose zoowel staafjes-dubbelbreking als eigen-dubbelbreking vertoont. Wij hebben dus te doen met langgerekte micellen, die zoo geordend zijn, dat staafjes-dubbelbreking optreedt en die bovendien, elk voor zich eigen-dubbelbreking vertoonen. De micel heeft dus een kristallijn karakter.

Overzien wij nu al hetgeen hier boven vermeld is, dan zijn onze conclusies drieledig:

1. Wat de moleculen betreft, hebben wij van de organische chemie geleerd, dat cellulose lange ketting-moleculen bevat.

2. Deze lange kettingmoleculen zijn in de micel gebundeld. Bij het esterificeren kunnen de micellen door-reageeren en blijven daarbij intact of worden gesplitst, al naarmate de heftigheid der inwerking.

3. De micellen vormen samen grootere agregaten, de fibrillen, die dus de polyonen van het cellulose-systeem vormen.

De groote moeilijkheid van het cellulosesysteem, vergeleken met het tinoxydesysteem, ligt nu hierin, dat al de genoemde verbindingen betrekkelijk gemakkelijk verbroken kunnen worden: de fibril kan tot micellen uiteenvallen, de micel kan tot moleculen uit-

eenvallen en zelfs de molecuulketens kunnen hier betrekkelijk gemakkelijk afbreken.

Wanneer men het verband der glucoseresten in hoofdvalenties zoekt, dan kan men moeilijk het verband der micellen aan dezelfde oorzaak toeschrijven en hetzelfde geldt voor het verband der micellen in de fibril. Juist de vraag, wat de krachten zijn, die micellen opbouwen, is een karakteristieke vraag der kolloïdchemie. Zij moge voor cellulose moeilijk te beantwoorden zijn, wij doen goed ons ervan bewust te maken, dat deze vraag geen andere is dan die, welke gesteld kan worden ten opzichte van het verband van koolstofmoleculen in een kooldeeltje, van SiO_2 -moleculen in een silicagel en van SnO_2 -moleculen in het tinoxyde-micel.

539.26 : 547.458.8

RÖNTGENOGRAFISCHE INLEIDING TOT HET CELLULOSE-SYMPOSIUM

door

J. R. KATZ.

(Zie de figuren afgedrukt op de inliggende plaat).

1. *De wijze, waarop een röntgenogram wordt opgenomen.* De praktische uitvoering en de theorie der röntgenspectrographie zijn U allen waarschijnlijk bekend. Ik zal daarom dit gedeelte van het onderwerp maar kort in herinnering brengen.¹⁾

Van de verschillende typen van röntgenopnamen zijn bij cellulose alleen de opnamen met monochromatisch licht belangrijk geworden, zoodat ik er mee kan volstaan, deze te behandelen.

Het monochromatische röntgenlicht wordt verkregen door het gebruik van röntgenbuizen met een antikathode van zuiver koper. Negatieve electronen worden met groote snelheid door de kathode uitgezonden en nagenoeg in één punt, de z.g. brandvlek, op de antikathode vereenigd. De koperatomen, die door de kathodestrallen getroffen worden, stralen vnl. licht van twee golflengtes uit: K_α , $\lambda = 1.54$ Å.E. en K_β , $\lambda = 1.39$ Å.E. De K_α -straling is belangrijk sterker dan de K_β -straling; door een geschikt filter (15 μ dik nikkelblik) wordt de K_β -straling weggenomen, zoodat dan vrijwel uitsluitend licht van de golflengte 1,54 Å.E. overblijft.

Voor de röntgenspectrographie hebben wij nu een bundel parallelle stralen nodig. Licht van zoo kleine golflengte kan, zooals U weet, niet door lenzen of spiegels geparalleliseerd worden. Er blijft ons dus geen andere mogelijkheid over, dan een zeer oneconomische: uit de straling, welke van de nagenoeg puntvormige lichtbron uitgaat, door een diaphragma met een lange cilindrische boring een bundel van nagenoeg evenwijdige stralen uit te snijden. Zelfs bij aanwending van een krachtige röntgenbuis verkrijgt men op deze wijze een parallelen stralenbundel van betrekkelijk geringe intensiteit. Het is derhalve noodzakelijk, lange belichtingstijden, b.v. enkele uren, aan te wenden om een goed röntgenogram te verkrijgen.

¹⁾ Voor de theorie der Röntgenstralen zie: A. Bouwers, *Physica en techniek der Röntgenstralen*, Deventer, M. Ae. Kluwer, 1927; voor de Röntgenspectrographie zie: N. H. Kolkmeijer, J. M. Bijvoet en A. Karssen, *Voordrachten over Röntgen-Analyse van Kristallen*, D. B. Centen's Uitgevers-Maatschappij, Amsterdam, 1928.

Deze bundel evenwijdige monochromatische röntgenstralen laat men nu vallen op het te onderzoeken praeparaat, dat in den vorm van een staafje op den achterkant van het diaphragma is aangebracht. Loodrecht op den stralenbundel staat een photographische plaat of vlakke film (afstand tusschen praeparaat en plaat meestal 3 tot 5 cm).

Op de photographische plaat ontstaat nu een buigingsbeeld, waarbij de regelmatige driedimensionale ordening in het kristalverband het buigend raster vormt. Op de theorie dezer buigingsverschijnselen zal ik hier niet uitvoerig ingaan, daar ik deze — gelijk gezegd — als bekend veronderstel. Ik moet hier echter vermelden, dat bij de uitvoering dezer proef de primaire evenwijdige stralenbundel met een loodplaatje opgevangen wordt, zoodat hij niet direct de photographische plaat treft. Anders ontstaat door irradiatie een groote zwarte vlek op het midden der plaat, die alle interferenties van kleinen diameter overdekt of onduidelijk maakt. De röntgencamera (fig. 1) heeft voor cellulose-opnamen meestal den vorm van een exsiccator, zoodat het mogelijk is, het vochtgehalte der praeparaten tijdens de opnamen constant te houden. In de camera bevindt zich dan

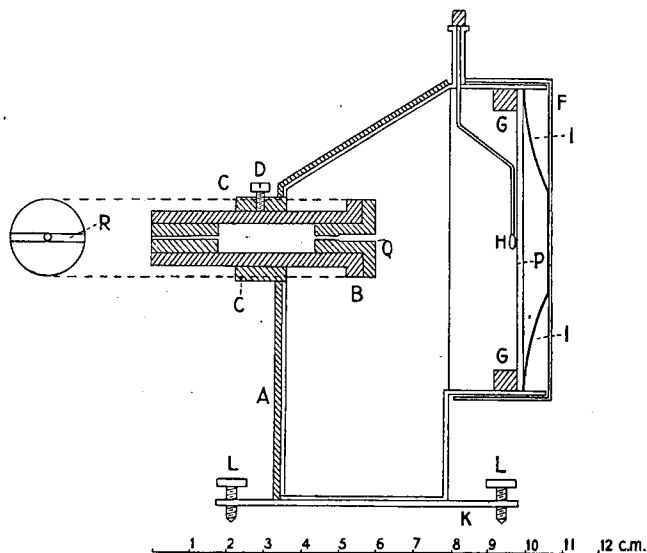


Fig. 1. Röntgencamera voor celluloseopnamen.

A kamera, B diaphragma, F hermetisch sluitend deksel der kamera, H loodplaatje, P photographische plaat, R gleufje (op achterkant van diaphragma), waarin het praeparaat wordt aangebracht.

een schaalje met een waterige oplossing, welke de vochtigheid van de lucht constant houdt. Het staafjesvormige praeparaat heeft een doorsnede van 0,5 tot 1,0 mm en moet zoo compact mogelijk zijn. Vezelvormige stoffen worden als evenwijdige bundel opgenomen, poedervormige stoffen worden met zeer weinig bindmiddel tot een staafje geperst, filmvormige stoffen worden met zeer weinig bindmiddel op elkander geplakt en uit dit schijfje wordt een staafje gesneden (resp. het plaatje zelf wordt doorstraald).

2. De analyse der verkregen röntgenogrammen.

Valt een bundel röntgenstralen op een staafje uit kristalpoeder, dan ontstaan er, zooals Debye en Scherrer aangetoond hebben, op de photographische plaat talrijke, maar toch een beperkt aantal blijvende lijnvormige interferenties, welke bij benadering den vorm hebben van concentrische cirkels. ²⁾ Elk dezer

²⁾ De staafjesvorm van het praeparaat maakt, dat het geen zuivere cirkels zijn.

cirkels komt overeen met een bepaalden netvlakafstand in het kristal, en wel volgens de bekende formule van Bragg

$$n\lambda = 2d \sin \frac{\vartheta}{2}$$

Daarin is λ de golflengte van het gebruikte röntgenlicht, d de netvlakafstand, n een geheel getal (meestal één) en ϑ de hoek tusschen primairen straal en afgebogen straal. Uit deze formule kan men voor elk interferentiecirkel den bijbehorenden netvlakafstand berekenen. Daartoe moet de hoek ϑ bepaald worden, wat gemakkelijk geschiedt, als men den afstand tuschen plaat en praeparaat en den diameter van den interferentiecirkel gemeten heeft.

Bij hoogmoleculaire stoffen, zooals cellulose, bezitten — tengevolge van nog niet geheel begrepen omstandigheden — alleen de laag geïndiceerde netvlakken een voldoende intensiteit om op de photographische plaat zichtbaar te worden; een hogere index dan vier komt bij cellulose en derivaten zelden voor. Dientengevolge bestaat het röntgenbeeld uit een slechts gering aantal interferentiecirkels, wier aantal nog verkleind wordt door de omstandigheid, dat twee cirkels van slechts weinig verschillende diameter met elkander versmelten tot één ietwat bredere. Fig. 2 toont het diagram van een cellulosepraeparaat met een willekeurige verdeling van de richting der micellen. Het bevat een smallen, intensieven ring (A_4), een iets kleineren zwakken ring, daarbinnen twee bredere zwakke ringen, welke slechts een weinig verschillende diameter hebben, daarbuiten drie (waarvan twee zeer zwak en nagenoeg versmolten zijn).

Geheel anders is het röntgenogram eener amorphe stof, b.v. vloeibaar benzol. Het bestaat in den eenvoudigsten vorm uit een enkelen breeden onscherpen ring. (Fig. 3).

Aanvankelijk was derhalve de onderscheiding, of een kristallijne dan wel een amorphe stof bestaat, zeer eenvoudig: talrijke lijnvormige interferenties of wel één enkele breede interferentie.

Later evenwel zijn spectra gevonden, die niet zoo eenvoudig te classificeeren zijn. Het vloeistofspectrum kan twee, drie of zelfs vier interferentie-cirkels bevatten en deze kunnen soms vrij scherp zijn. Het kristalspectrum kan slechts drie of vier interferentie-cirkels bevatten en deze kunnen vrij breed en onscherp uitvallen. Het vereischt dan groote ervaring en een goede opname-techniek om uit te maken, of de stof kristallijn of amorph is.

3. Over de kristalliniteit der cellulose-micellen.

P. Scherrer deed in het jaar 1919 de gewichtige ontdekking, dat cellulose het röntgenogram van eene kristallijne stof vertoont. Aan deze ontdekking heeft de overleden kolloïdphysicus H. Ambronn een groot aandeel gehad, dan gewoonlijk vermeld wordt.

Toen in het jaar 1916 P. Scherrer op een z.g. Wolfskehl-Vorlesung te Göttingen de door hem en Debye ontdekte methode voordroeg om met behulp van monochromatisch röntgenlicht te onderscheiden, of een poedervormige stof kristallijn of amorph is, bevond Ambronn zich onder het auditorium. Ambronn begreep onmiddellijk, welke groote betekenis deze methode voor het onderzoek van cellulose en zetmeel zou kunnen krijgen. De optische anisotropie dezer beide stoffen was door C. Nägeli (1858) verklaard door de onderstelling, dat ze opgebouwd zijn uit kristallijne submicroscopische lichaampjes, welke hij micellen noemde. De regelmatige ordening dezer dubbelbrekende micellen geeft volgens Nägeli de karakteristieke anisotropie van cellulosevezels en zetmeelkorrels. ³⁾ In de cellulosevezels — neemt

³⁾ C. Nägeli, Die Stärkekörner, F. Schulthess, Zürich,

Nägeli aan — liggen de kristallen alle met hun langste afmeting parallel aan de vezels; in den zetmeelkorrel liggen zij radiaal gericht. Bij de zwelling zou, meende Nägeli, het water tusschen deze micellen indringen zonder dat zij hunnen samenhang verliezen. Deze zelfde feiten waren door v. Ebner op geheel andere wijze verklaard, n.l. als z.g. spannings-dubbele breking, zooals die voorkomt in slecht gekoeld glas. Beide hypothesen werden met grooten ijver verdedigd en met goede argumenten gesteund. Daar het niet gelukte, een beslissend argument voor één van beide aan te voeren, verloor het vraagstuk gaandeweg de belangstelling der vakgenooten.

Ambronn behoorde tot de onderzoekers, die trachtten de theorie van Nägeli te verdedigen en door nieuwe proefnemingen te steunen, in den tijd toen weinigen zich daarvoor nog interesseerden. Zijn onderzoekingen in verband met de theorie der staafjes-dubbele breking van Wiener — over welke Prof. v. Iterson U gesproken heeft — vormden naar zijn meening een nieuw en overtuigend bewijs voor de juistheid der micellairtheorie van Nägeli. Immers — toonde Ambronn aan — wanneer men de staafjes-dubbele breking van cellulosevezels of zetmeelkorrels opgeheven heeft door imbibitie met een vloeistof van denzelfden brekings-index als de vaste stof, blijft toch karakteristieke dubbele breking dezer stof bestaan, al wordt zij verzwakt. Uit het feit, dat zij ten deele bestaan blijft, concludeerde Ambronn, dat de vaste stof uit staafjesvormige elementen, kleiner dan de golflengte van het zichtbare licht, is opgebouwd, dat deze staafjes zelf dubbel brekend zijn, dat zij in cellulosevezels met hun lengteas parallel aan de vezels geordend liggen en dat zij in den zetmeelkorrel radiaal geordend zijn. Dit was een zoo treffende bevestiging van de hypothese van Nägeli, dat zij tegenwoordig in de leerboeken als gewichtig argument ten gunste dezer hypothese aangevoerd wordt. Zoo gering was echter toentertijde de belangstelling voor het vraagstuk der optische anisotropie van cellulose en zetmeel geworden, dat de onderzoekingen van Ambronn slechts een geringe indruk maakten.

Toen nu Ambronn de voordracht van Scherrer hoorde, begreep hij onmiddellijk, dat met deze nieuwe methode het definitieve bewijs voor de juistheid der micellair-hypothese van Nägeli gebracht zou kunnen worden. Aan het einde van de voordracht maakte hij met Scherrer de afspraak, dat hij hem cellulose- en zetmeelmateriaal zou zenden, waarvan Scherrer röntgenopnamen zou maken. Scherrer schijnt toentertijd voor dit probleem geen groote belangstelling te hebben gehad. Hij vond, dat cellulose en zetmeel geen kristaldiagram vertoonden en publiceerde dit resultaat in 1918 in de Göttinger Nachrichten. 4)

Ambronn liet zich hierdoor niet uit het veld slaan. Hij drong zolang bij Scherrer op herhaling dezer proeven aan, totdat deze nieuwe röntgenogrammen maakte. Op een briefkaart met den poststempel September 1919, welke Ambronn mij in 1926 getoond heeft, deelde Scherrer aan Ambronn mede, dat cellulose en zetmeel inderdaad een kristaldiagram geven en dat het röntgenbeeld van evenwijdige ramehvezels bijzonderheden vertoonde, die men met de evenwijdige rangschikking der kristalletjes in samenhang kan brengen. (Fig. 4 en 5.)

Het duurde tot September 1920 voor Scherrer zijn gewichtige resultaten in druk liet verschijnen; en toen publiceerde hij ze niet in een veel gelezen wetenschappelijk tijdschrift, maar als een aanhangsel tot den derden druk van R. Zsigmondy's Lehrbuch der Kolloidchemie 5). Dientengevolge werden Scherrer's

1858; C. Nägeli en S. Schwendener, Das Mikroskop, 2e druk, W. Engelmann, Leipzig, 1877; C. Nägeli, Theorie der Gährung, R. Oldenbourg, München, 1879; voorts talrijke kleinere verhandelingen, waaronder ik nog noem die over eivwikkristallen (z.g.) schijnkristallen): Sitz. ber. math.-physik. Klasse bayer. Akad. Wiss. München 1862, 120—154.

4) P. Scherrer, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, math.-physik. Klasse 1918, 98.

5) P. Scherrer, Bestimmung der inneren Struktur und der Grösse von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen, in R. Zsigmondy, Lehrbuch der Kolloidchemie, 2e dr., O. Spamer, Leipzig 1920, p. 387.

onderzoekingen in de eerstvolgende jaren slechts weinig bekend.

Ondertusschen was R. O. Herzog in Berlijn, tezamen met zijn assistent W. Jancke, dergelijke onderzoekingen begonnen om het aanvankelijke negatieve resultaat van Scherrer van 1918 te controleren. In October en November 1920 publiceerden zij in de Berichte en in de Naturwissenschaften, dat cellulose en zetmeel een kristalspectrum vertoonden, en dat het röntgenbeeld van evenwijdige ramehvezels doet concluderen tot een ordening der kristalletjes parallel aan de vezels 6). In hun eerste verhandeling geven zij aan, dat zij deze feiten in Juli 1920 ontdekt hebben 7). Toen is het vooral R. O. Herzog geweest, die — met zijn medewerkers Polanyi, Mark en Weissenberg — in de eerstvolgende jaren de röntgenspectrographie der cellulose en de kennis van het vezeldiagram tot bloei gebracht heeft.

4. Het vezeldiagram.

Boven werd gesproken over röntgenbeelden van parallel geordende vezels. Deze hebben een bijzonder groote betekenis gekregen voor het onderzoek der cellulose en verdienen derhalve afzonderlijk besproken te worden. Fig. 4 vertoont het diagram, dat Scherrer in 1919 van parallelle ramehvezels verkregen heeft; het werd op een cilindrisch gekromde film opgenomen (preparaat in de cylinderas gelegd).

Fig. 6 brengt een eigen opname op een vlakke photographische plaat (bij ietwat grooteren afstand tusschen praeparaat en photographische plaat). Fig. 7 geeft een door Polanyi (1920) ontworpen schematische voorstelling van de ligging der cellulose-interferenties in het vezeldiagram van vlasvezels. 8)

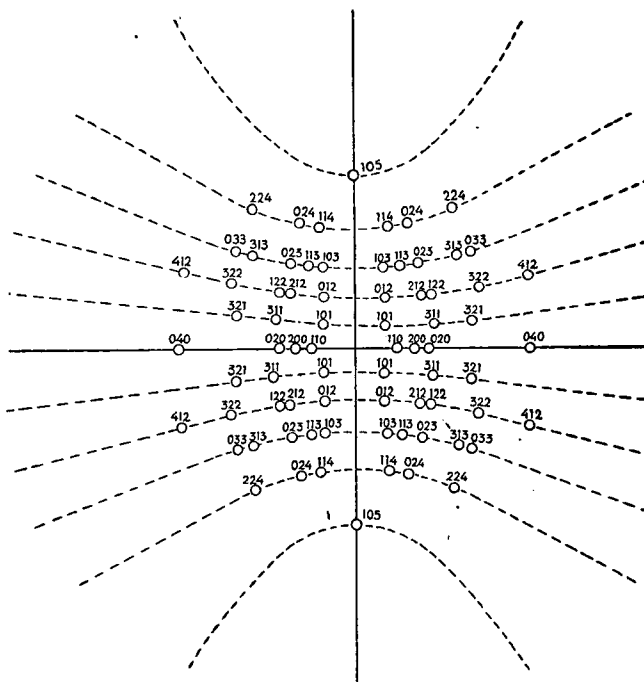


Fig. 7. Schema der interferenties van cellulose in een vezeldiagram (de „Schichtlinien” zijn gestippeld aangegeven).

De interferenties zijn bij benadering tot punten geworden. Bij nauwkeurige beschouwing blijken zij zeer

6) R. O. Herzog en W. Jancke, Ber. 53, 2162 (1920); Naturwissenschaften 9, 320 (1921); Z. Physik 3, 196 (1920); 5, 61 (1921).

7) R. O. Herzog en W. Jancke, Ber. 53, 2164 (1920).

8) M. Polanyi, Naturwissenschaften 9, 339 (1921).

korte cirkelsegmenten te zijn; hoe beter de evenwijdigheid van de vezels in den bundel en van de kristalletjes in den afzonderlijken vezel, des te korter zijn deze segmentjes. Men gebruikt voor zulke onderzoeken bij voorkeur ramehvezels, omdat de spiraalsgewijze bouw, die aan alle vezels eigen is, hier het minste stoort. Bij ramehvezels liggen de kristalletjes nagenoeg parallel aan de vezelas (afwijking ca. 2°).

Bij het beschouwen van dit diagram en van zijn schematische voorstelling treft ons de aanwezigheid van twee symmetrie-assen, de ééne vertikaal, parallel met de vezelrichting, welke de *vezelas* van het diagram genoemd wordt, de ander horizontaal, welke de *aequator* van het vezeldiagram heet. De andere interferenties blijken te liggen op een stel gelijkassige hyperbolen (as samenvallend met de *vezelas*), welke de Duitschers de „Schichtlinien” van het diagram noemen.

M. Polanyi heeft in 1921 de mathematische theorie der vezeldiagrammen zeer volledig ontwikkeld ⁹⁾. Hij kon aantonen, dat wanneer de kristalletjes alle met ééne kristallografische as evenwijdig liggen, maar om deze as regelloos verdeeld zijn, een diagram zooals boven beschreven moet optreden. Elke cirkel van het Debye-Scherrer-diagram splitst zich n.l. in twee of in vier op den cirkel gelegen punten; in het algemeen in vier, doch in twee, wanneer de interferenties op den aequator liggen. De genoemde vier punten hebben de twee bovengenoemde assen als symmetrieassen. De interferenties op de eerste „Schichtlinie” hebben alle den index 1 met betrekking tot de kristallografische as, die in de vezelas ligt (b-as). De interferenties, die op de tweede „Schichtlinie” liggen, hebben alle den index 2 met betrekking tot de b-as, enz. De interferenties welke op den aequator liggen, hebben alle den index nul met betrekking tot de b-as.

Het vezeldiagram kreeg een bijzondere beteekenis voor de studie der cellulose, toen Polanyi opmerkte, dat uit zulk een diagram de afmetingen van de fundamentele cel van het cellulosekristal met veel grooter zekerheid berekend kan worden dan uit een diagram bij regellooze verdeling der kristalletjes. Om drie redenen. In de eerste plaats is de overdekking en versmelting van interferenties met een weinig verschillende hoek ϑ niet zoo storend; immers, elke interferentiering wordt gesplitst tot 4 symmetrische punten en deze vier punten liggen op elken cirkel verschillend. In de tweede plaats kent men het nummer van de „Schichtlinie”, waarop eene interferentie ligt en heeft daardoor ten minste in ééne richting, in die der b-as, de interferentie met zekerheid geïndiceerd. In de derde plaats is het mogelijk, met behulp van de z.g. „Schichtlinienbeziehung” de identiteitsperiode langs de vezelas te berekenen, waarbij deze zelfde grootte uit zooveel verschillende onafhankelijke waarnemingen bepaald wordt, dat de tenslotte gevonden waarde een groote mate van zekerheid bezit.

Het zij mij vergund, nog kort bij de bespreking van de „Schichtlinienbeziehung” stil te staan en kort te beschrijven, hoe zij berekend wordt en wat men er uit concludeeren kan. Zij δ de hoek tusschen de vezelas van het diagram en tusschen de lijn, die het centrum van het diagram met de onderzochte interferentie verbindt (Fig. 8), zij ϑ de hoek tusschen primaire en afgebogen straal (waarbij zoowel δ als ϑ door uitmeten van het diagram

verkregen worden) ¹⁰⁾ — dan geldt volgens Polanyi voor elke interferentie de betrekking

$$l\lambda\varphi = \sin \delta \cos \vartheta,$$

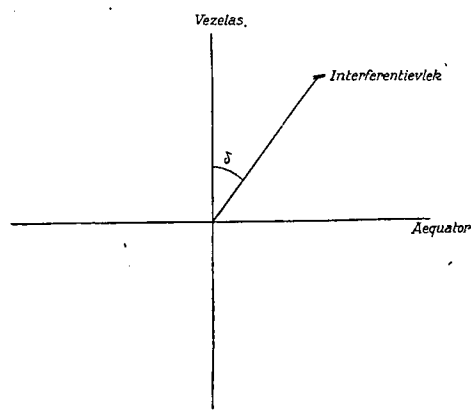


Fig. 8.

waarin l het nummer der „Schichtlinie”, λ de golflengte van het monochromatische licht is en waar $\frac{1}{\varphi}$ is de identiteitsperiode in de richting der vezelas. Dit product $l\lambda\varphi$, het „Schichtlinienproduct” is derhalve voor alle interferenties eener „Schichtlinie” even groot. Men vereenigt nu alle waarden van dit product, voor de verschillende interferentiepunten genomen in een tabel als b.v. hieronder aangegeven. Als voorbeeld is genomen het in Fig. 29 afgebeelde vezeldiagram der cellulose, gezwollen in lithiumrhodanide (4.0 : 1 water, zie fig. 29), terwijl de getallen zijn ontleend aan een verhandeling van J. C. Derksen en mij. ^{10a)}

Interferentie.	Intensiteit.	d	$l\lambda\varphi$.
A ₁	mst.	7.65	0
A ₂	s. st.	6.43	0
A ₄	st.	4.88	0
A ₅	schw.	3.93	0
A ₆	s. st.	3.70	0
A ₇	mst.	3.29	0
A ₈	s. schw.	2.85	0
I ₀	schw.	10.09	0.152
I ₂	s. schw.	3.71	0.152
II ₀	schw.	5.07	0.299
II ₁	s. schw.	4.71	0.300
II ₂	schw.	4.28	0.299
II ₃	mst.	3.81	0.299
II ₄	mst.	3.27	0.295
III ₁	mst.	3.27	0.448
III ₂	s. schw.	3.00	0.441
III ₃	s. schw.	2.66	0.448
IV ₀	s. schw.	2.50	0.582
IV ₁	s. schw.	2.37	0.597

Men zoekt nu een grootsten gemeenen deeler voor de waarden van het product $l\lambda\varphi$ en krijgt daardoor tevens de controle, of de „Schichtlinien” alle tot één vezeldiagram behooren en niet tot twee over elkander liggende; immers alleen dan bestaat er een dergelijke grootste gemeene deeler. Deze wordt bij bovenstaand voorbeeld op 0.149 bepaald.

Daaruit berekent men de identiteitsperiode b in de richting der vezelas volgens

$$b = \frac{1}{\varphi} = \frac{1.54}{0.149} = 10.3 \text{ \AA.E.}$$

¹⁰⁾ $\text{tg } \vartheta = \frac{r}{a}$, waar r de radiaire afstand is van de interferentie tot het centrum van het diagram, a de afstand tusschen preparaat en plaat. Ook δ wordt na uitmeten van het diagram berekend.

^{10a)} Rec. trav. chim. 50, 736 (1931).

⁹⁾ M. Polanyi, Z. Physik 7, 149 (1921); M. Polanyi en K. Weissenberg, Z. Physik 9, 123; 10, 44, (1922).

Elk uitgemeten punt van het vezeldiagram levert een bijdrage tot en een controle van dit getal. ¹¹⁾

De eenige onzekerheid, die op deze wijze bij de bepaling van de identiteitsperiode in de richting van de vezelas overblijft, ontstaat uit de mogelijkheid, dat systematisch „Schichtlinien” weggevallen zijn (omdat de op haar liggende interferenties slechts zeer zwak zijn). Het kan b.v. voorkomen, dat de eerste, de derde, de vijfde „Schichtlinie” enz. uitvallen. In dat geval is men in gevaar, de tweede, vierde, zesde voor de eerste, tweede, derde te houden, met het gevolg, dat een vijftig procent te kleine waarde gevonden wordt.

Terwijl nu de grootte van de fundamentele cel in de richting van de vezelas met groote zekerheid uit het vezeldiagram bepaald worden kan, blijft de bepaling van de beide andere assen en van de hoeken tusschen de assen van de fundamentele cel zeer onzeker. Met behulp van de z.g. Runge-Töplitz-Johnsonsche rekenmethode moet men trachten, door probeeren, de parameters te vinden, met wier hulp men op de beste wijze het door het uitmeten van de röntgen-diagrammen verkregen getallenmateriaal door een eenvoudige quadratische formule in haar afhankelijkheid van de indices der netvlakken kan voorstellen. Hoe beter dit lukt, des te waarschijnlijker zijn de op deze wijze verkregen waarden voor de parameters der quadratische formule en de daaruit berekende waarde van de drie assen en van de hoeken tusschen deze assen. Maar verder dan tot een vrij hooge mate van waarschijnlijkheid kan men met deze methode nooit komen. Een waarlijk zekere berekening van de hoeken tusschen de assen is alleen mogelijk, wanneer goed gevormde, enkele mm groote kristalletjes van de stof voorhanden zijn. Dan maakt men een serie z.g. draaiopnamen, d.w.z. men bepaalt door kristallografische opmetingen de ligging der assen en neemt nu drie röntgenopnamen, waarbij achtereenvolgens het kristalletje tijdens de opnamen langzaam om één der drie assen draait. Elk dezer draaiopnamen leidt tot een vezeldiagram en uit elk der drie vezeldiagrammen kan men nu één van de assen berekenen. Door draaiopnamen om diagonalen van de fundamentele cel te maken, kan men op fraaie wijze de proef op de som nemen. Deze door H. Mark experimenteel uitgewerkte methode ¹²⁾ geeft volkomen zekerheid omtrent grootte en vorm der fundamentele cel. Ongelukkigerwijze zijn cellulosekristallen van enkele mm grootte nooit bereid. Bij cellulose-derivaten is men hierin al iets verder gekomen, zooals in een volgende paragraaf (6) behandeld zal worden. Maar ook hier zijn tot nu toe geen voldoende groote voor draaiopnamen bereid. Bij de bepaling van de fundamentele cel der cellulose en haar derivaten beschikt men derhalve tot nu toe alleen over de gegevens, welke uit vezeldiagrammen e.d. af te leiden zijn.

Men heeft getracht de conclusies uit vezeldiagrammen nog iets zekerder te maken door kristalaggregaten te onderzoeken, waarin de kristalletjes niet enkel alle met ééne richting parallel liggen, maar waarin ook de beide andere richtingen bepaald zijn. Zulk een aggregaat wordt gevormd door de celwanden van Valonia's (zie voordracht van prof. v. Iter-

son), welke Sponsler ¹³⁾ voor zijn onderzoekingen gebruikt heeft, of gerekte dunne cellulosefilms (Mark en v. Susich) ¹⁴⁾. Ongelukkigerwijze wordt op deze wijze de onzekerheid slechts geringer; zij wordt niet geheel weggenomen.

5. De fundamentele cel van het cellulosekristal.

De fundamentele cel van het cellulosekristal, het parallelepipedum, welks regelmatige herhaling in drie dimensies het kristal vormt, werd het eerst in 1921 door Polanyi bepaald ¹⁵⁾. In de vezelrichting kon — gelijk boven beschreven — hare lengte met een groote mate van zekerheid bepaald worden; de identiteitsperiode bedroeg 10, 2. à 10,3 Å.E. Polanyi vond een rhombisch kristalstelsel, dus een fundamentele cel met rechte hoeken tusschen de drie assen en met een verschillende waarde voor de lengte van elk der drie assen. De ribben zouden zijn $a = 8,6$; $b = 10,3$; $c = 7,8$ Å.E. In 1929 hebben H. Mark en G. von Susich ¹⁴⁾ een gerekte film van bacteriëncellulose gebruikt voor deze bepaling. Door de boven genoemde verder gaande ordening der kristalletjes kan de bepaling met ietwat groter zekerheid geschieden. Zij vonden, dat de elementaire cel niet rhombisch is maar monoklien. De hoek tuschen a en c zou n.l. niet 90° zijn, maar iets kleiner, n.l. 84°; de b-as zou loodrecht op a en c staan. Voor de lengte der ribben vonden zij $a = 8$; $b = 7,9$; $c = 10,3$ Å.E. O.L. Sponsler ¹³⁾ heeft in 1931 het raster bepaald met behulp van celwanden van Valonia's, eencellige algen, waarin de kristalletjes op een bijzondere wijze geordend liggen, die voor het onderzoek naar de grootte der elementaire cel bijzonder geschikt zijn. Hij vindt weer rhombische symmetrie, en wel met de ribben $a = 5,35$, $b = 10,3$ en $c = 6,1$ Å.E. ¹³⁾ Dit lijkt een geheel ander resultaat, dan waartoe Polanyi, Mark en v. Susich e.a. gekomen zijn. Gelijk W. H. Bragg ¹⁶⁾ opgemerkt heeft, is het verschil niet zoo groot als het lijkt. Immers de ribben a en c van Sponsler zijn de diagonalen van den vierhoek gevormd met de assen a en c van Mark en v. Susich. Fig. 9 toont de relatieve ligging dezer assen. De b-as staat bij beide cellen loodrecht op het vlak van a en

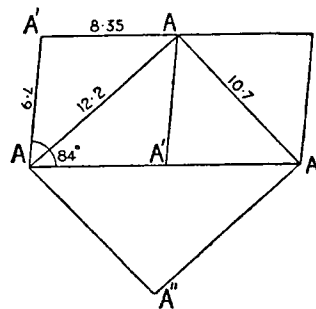


Fig. 9.

c; über ihre Grösse sind, gleich gesagt, die Forscher einig.

Die Sicherheit, welche an diese Berechnung der fundamentele cel toekomt, wird durch verschiedene Forscher verschieden beurteilt. In 1926, in zijn referaat voor de Naturforscher-Versammlung in

¹³⁾ L. O. Sponsler, Nature 125, 633 (1930); Protoplasma 12, 241 (1931); resp. 2 maal zoo groote a en c.

¹⁴⁾ H. Mark en G. v. Susich, Z. physik. Chem. (B) 4, 431 (1929).

¹⁵⁾ M. Polanyi, Naturwissenschaften 9, 228 (1921).

¹⁶⁾ W. H. Bragg, Nature, 125, 634 (1930).

¹¹⁾ Zie voor meer bijzonderheden omtrent deze berekeningen in mijn opstel in Kurt Hess, Chemie der Zellulose, p. 650—656.

¹²⁾ H. Mark, in een reeks opstellen in het Z. Physik.

Düsseldorf, heeft Mark deze zekerheid als niet zeer groot voorgesteld¹⁷⁾. Twee jaar later, in zijn publicaties gemeenschappelijk met Kurt H. Meyer¹⁸⁾ kent hij aan nagenoeg dezelfde feiten een veel grootere mate van zekerheid toe. Toegegeven moet worden, dat de goede overeenstemming in de resultaten der verschillende onderzoekers tot vertrouwen stemt, en dat door het onderzoek van films met een ordening der kristalletjes in meer dan één richting de onzekerheid ietwat is afgenomen; toch heeft men naar mijne meening nog geen afdoende zekerheid bereikt.

6. Over de afscheiding van cellulose-derivaten in goed gevormde kristallen.

E. Gilson heeft in het jaar 1891 eene methode beschreven, waarmede het hem, naar hij meent, gelukt cellulose in microscopisch zichtbare kristalaggregaten, sphaerokristallen, af te scheiden¹⁹⁾. Plantenweefsels, b.v. sneden door radijsjes of bieten, worden met hypochloriet uitgetrokken om het protoplasma te verwijderen, en daarna korten tijd in eene oplossing van koperoxydammoniak gedoopt. Vervolgens wordt onder het dekglas het praeparaat met verdund ammoniak uitgewassen; dan vormen zich de genoemde aggregaten (Fig. 10), welke met congo-rood, chloorzink-jodium, e.d. reagentia de typische kleurreacties

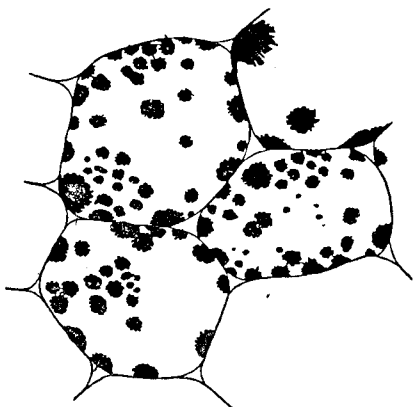


Fig. 10. Cellulosekristallen volgens E. Gilson.

der cellulose geven. Gilson houdt ze voor cellulosekristallen en merkt op, dat men ronde korrels met een polarisatiekruis als zetmeelkorrels krijgt, wanneer men een oplossing van cellulose in koperoxydammoniak aan de lucht laat indrogen. De gedachte lag derhalve voor de hand, door verlangzaming van dit proces goed gevormde kristalletjes van microscopische grootte te verkrijgen. Tientallen jaren lang heeft niemand dit geprobeerd. Waarschijnlijk vond men toentertijde de interpretatie van Gilson's proeven niet overtuigend. In het licht der tegenwoordige röntgenspectrografie bestaat geen redelijke twijfel, dat de door Gilson beschreven ronde korrels met zwart polarisatiekruis sphaerokristallen van cellulose geweest zijn.

Kurt Hess heeft in de laatste jaren uitvoerige onderzoekingen verricht over de afscheiding van cellulosederivaten in microscopische kristalletjes²⁰⁾. Het eerst lukte hem dit bij celluloseacetaat, later ook bij aethyl- en methylcellulose. Hij kon deze stoffen in fraaie kristalletjes afscheiden. Deze kristallen kunnen enkele tientallen μ groot zijn en hebben vaak zeer fraai gevormde begrenzingsvlakken (fig. 11). De wijze waarop deze kristallen bereid worden, schijnt nog niet tot in de laatste bijzon-

¹⁷⁾ H. Mark, Ber. 59, 2982 (1926).

¹⁸⁾ Kurt H. Meyer en H. Mark, Ber. 61, 593 (1928); Z. physik. Chem. (B) 2, 115 (1929).

Zij waren niet de eersten, welke zulk een poging ondernomen hadden. Een voorafgaande, ten deele op dezelfde gedachten opgebouwde verhandeling is die van O. L. Sponsler en W. H. Dore, Coll. Symp. Monographs 4, 174 (1926).

¹⁹⁾ E. Gilson, La cellule 9, 337 (1893); zie ook D. S. Johnson, Botan. Gaz. 20, 16 (1895) en E. G. Love, J. New-York Microsc. 10, 70 (1894).

²⁰⁾ Een samenvattend referaat zijner onderzoekingen over gekristalliseerde cellulose-derivaten geeft Kurt Hess in zijn boek Chemie der Zellulose, Akad. Verlagsges., Leipzig, 1928, op p. 385, p. 400, p. 431 sqq. Daar ter plaatse wordt uitvoerig naar de literatuur verwezen.

derheden gepubliceerd te zijn. Hoofdzaak bij de bereiding schijnt te wezen, stoffen van een zeer groote zuiverheid te verkrijgen. Hoe vaker men omkristalliseert, des te beter kristalliseert de stof.

Na verzeeping geven de esters een röntgenspectrum van cellulose en alle typische kleurreacties dezer stof. De kristallen zelf geven hetzelfde röntgenspectrum als de niet in kristallen afgescheide cellulose-derivaten.

De oplossingen dezer kristallen zijn minder viskeus dan die van de gewone cellulose-derivaten; de daaruit bereide filmen hebben een geringere trekvastheid. Mark en Meyer hebben daaruit willen concludeeren, dat het geen cellulose-derivaten zijn, maar afbraakprodukten. In elk geval zijn het dan afbraakprodukten, die nog zeer dicht bij natieve cellulose staan. De meening van Meyer en Mark, dat het tetra-sacchariden zouden zijn²¹⁾, is zeker niet juist. Neemt men bij de natieve cellulose 100 tot 200 $C_6H_{10}O_5$ -groepen in het molekuul aan, dan moet men voor deze kristallen — volgens de spreiding, den osmotischen druk enz. — 20 tot 200 groepen aannemen.

Het is somtijds gelukt kristallen van enkele mm grootte te krijgen, inzonderheid bij het triacetaat. Draaiopnamen — wier groote beteekenis in een vorige paragraaf werd uiteengezet — zijn echter tot nu toe aan zulke kristallen niet beschreven. Zij zouden van de grootste beteekenis zijn voor de röntgenspectrografie der cellulose, ook dan wanneer haar molekuul een ietwat korteren keten mocht blijken te bezitten, dan dat der natieve cellulose.

7. De ligging der molekulen in de fundamentele cel.

Nemen wij ondanks de onzekerheid, die is blijven bestaan, voorloopig aan, dat de fundamentele cel bekend is, b.v. dat zij den door Polanyi aangegeven vorm van grootte heeft ($a = 8,6$; $b = 10,3$; $c = 7,8$ Å.E., met rechte hoeken tusschen de assen), dan kan men trachten uit te werken, hoe de cellulosemolekulen in deze fundamentele cel liggen. Bij kristallen van eenvoudige stoffen, waar slechts weinige atomen in de fundamentele cel liggen, kan men — gelijk de beide Braggs ons geleerd hebben²²⁾ — uit de quantitatief bepaalde relatieve intensiteit der interferenties de ligging der atomen in de fundamen-

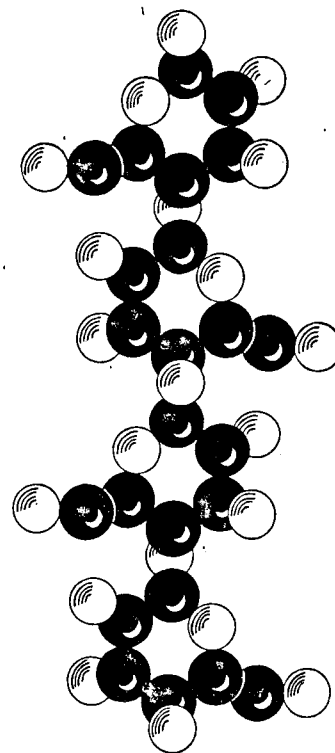


Fig. 12. Cellulosemolekuul volgens Meyer en Mark,

²¹⁾ Kurt H. Meyer en H. Mark, loc. cit.

²²⁾ Samenvatting in W. Bragg en W. H. Bragg, X Rays and Crystal Structure.

teele cel bepalen ¹¹⁾. Bij diamant, grafiet, steenzout, kalkspaat b.v., heeft dit tot de bekende kristalmodellen van Bragg geleid. Doch de taak bij cellulose is zeer veel moeilijker, omdat er hier een veel grooter aantal atomen in de fundamenteele cel ligt; diensgevolge blijft de onzekerheid veel grooter. Zij wordt nog verhoogd door het feit, dat de fundamenteele cel al niet met volkomen zekerheid bepaald kon worden. De voorgestelde oplossingen van het probleem, hoe de cellulose-moleculen in de fundamenteele cel liggen, kunnen dus slechts het karakter van mogelijke en waarschijnlijke oplossingen dragen. Met dit voorbehoud genomen zijn zij waardevol; want zij geven ons een eenvoudig en pregnant beeld van den bouw van een cellulosekristal, dat mogelijk is, terwijl wij vroeger eigenlijk geenerlei voorstelling daarvan konden maken. Jammer genoeg wordt echter deze onzekerheid niet in alle publicaties in voldoende mate in aanmerking genomen.

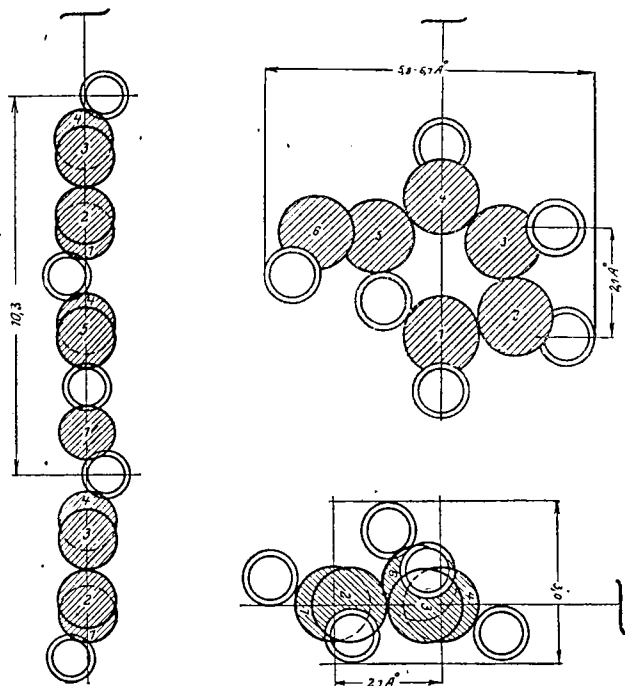


Fig. 13. Verschillende projecties van het cellulosemolekuul volgens Meyer en Mark.

Meyer en Mark hebben in 1928 een dergelijke poging ondernomen ²³⁾, en wel uitgaande van de onderstelling van de fundamenteele cel van Polanyi. Daar hun conclusies en schematische figuren het meest bekend geworden zijn, zal ik ze hier als voorbeeld van een dergelijke behandeling van het onderwerp bespreken. Op grond van de fundamenteele cel van Mark en v. Susich of die van Sponsler zou men tot analoge, maar toch ietwat verschillende voorstellingen komen.

Eén ding is er dan, dat men — ondanks de boven genoemde onzekerheid — toch in elk geval met zekerheid kan vaststellen: in een zoo korte fundamenteele cel (10,3 Å.E.) is er geen plaats voor een lang ketenvormig molecuul, zooals dit thans door de organische chemici wordt aangenomen. (Zie de voordracht van Prof. Böeseken). Volgens de atoommodellen van Bragg moet het pyranoïde $C_6H_{10}O_5$ -schijfje een lengte van omstreeks 5 Å.E. hebben,

²³⁾ Kurt H. Meyer en H. Mark, Ber. 61, 593 (1928). Aan deze verhandeling zijn mijne fig. 11—13 en fig. 15 ontleend.

terwijl breedte en dikte ietwat kleiner moeten zijn. De fundamenteele cel van Polyani zou dus hoogstens vier van zulke groepen kunnen bevatten. In de lengterichting zal een gegeven ketenvormig molecuul hoogstens met twee van zulke groepen in de fundamenteele cel kunnen liggen. Wij zijn derhalve gedwongen aan te nemen, dat bij zulke sterk polymere stoffen de fundamenteele cel veel korter is dan de lengte van het molecuul. Wanneer dit molecuul bestaat uit groepen, die zich in de lengterichting herhalen, bij cellulose b.v. 100 of 200, is er ook niets op tegen aan te nemen, dat de elementaire cel veel korter is dan het molecuul.

Alleen ontstaat er nu eene moeilijkheid, die tot eene controverse tusschen Staudinger en Meyer—Mark geleid heeft ²⁴⁾. Volgens Meyer en Mark zijn de molekulen even lang als de kristalletjes; volgens Staudinger hebben de molekulen eene verschillende lengte en is het kristal opgebouwd uit deze molekuldraden van verschillende lengte. Fig. 14 geeft schematisch beide voorstellingen weder. De

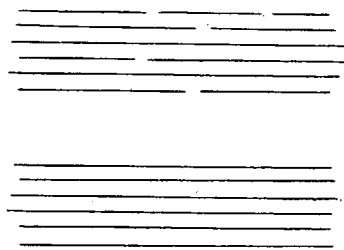


Fig. 14. Ligging der cellulosemolekulen in het micel (boven: volgens Staudinger; onder: volgens Meyer en Mark).

gedachtewisseling tusschen Staudinger en Meyer—Mark heeft niet tot argumenten van beslissende beteekenis gevoerd. Het vraagstuk is nog niet opgelost.

Meyer en Mark hebben nu de voorstelling ontwikkeld, dat het lange ketenvormige molecuul, waarin de groepen $C_6H_{10}O_5$, door hoofdvalenties verbonden, zich telkens in de lengterichting herhalen, met het vlak van den pyranoïden $C_6H_{10}O_5$ -ring in de richting van de ribben $a=8.6$ Å.E. ligt, terwijl de lengte-as van die groep in de richting van

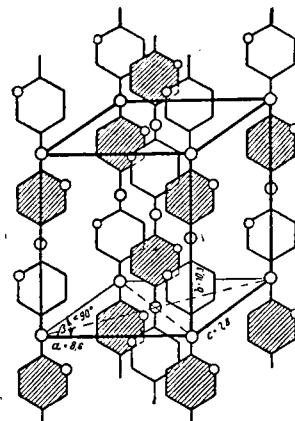


Fig. 15. Ligging der cellulosemolekulen in de fundamenteele cel (volgens Meyer en Mark).

de b-as wijst. Deze moleculen liggen in afwisselende lagen. De eerste laag ligt met haar midden in de

²⁴⁾ Kurt H. Meyer und H. Mark, loc. cit.; H. Staudinger, loc. cit.

voorstte zijde van den vierhoek, de derde laag ligt in de achterste ribbe van den vierhoek. De tweede laag ligt halverwege, maar een half molecuul verschoven (Fig. 15). In de vezelrichting liggen twee $C_6H_{10}O_5$ -groepen in een elementaire cel; op-eenvolgende $C_6H_{10}O_5$ -groepen liggen telkens 180° ten opzichte van elkaar gedraaid. Fig. 12 en 13 geven schematisch de eenheid van twee opeenvolgende $C_6H_{10}O_5$ -groepen weder, geconstrueerd volgens de atoommodellen van Bragg, waarbij de witte bollen de zuurstofatomen voorstellen (diameter 1.3 Å.E.), de zwarte bollen de koolstofatomen (diameter 1.5 Å.E.)²⁵⁾.

Dit zijn plausibele — zij het ook niet bewezen — voorstellingen, die bovendien het voordeel hebben begrijpelijk te maken, dat het cellulosekristal volgens alle waarschijnlijkheid geen kristalwater bevat: de molekulen zijn zoodanig gepakt, dat in een dergelijke pakking geen plaats overblijft voor watermolekulen. Daarentegen zouden bij het zetmeel de $C_6H_{10}O_5$ -groepen niet in elkaars verlengde liggen, maar een kleineren hoek dan 180° met elkander vormen (Fig. 16). Tusschen deze hoeken van den

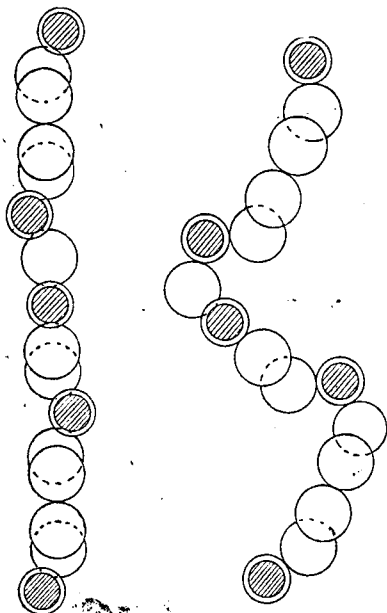


Fig. 16. Cellulose (links) en zetmeel (rechts).

In deze figuur zijn de witte bollen de O-atomen, de zwarte de O-atomen, andersom dan in de andere figuren.

keten blijft plaats over, waarin het kristalwater geborgen zou kunnen zijn, dat blijkens de röntgenogrammen in het zetmeelkristal aanwezig moet zijn. Droogt men n.l. luchtdroge cellulose, dan verandert bij eerste benadering het röntgenogram niet, terwijl zetmeel bij dezelfde proef een totale verandering van het diagram geeft. Terecht wijzen Meyer, Mark en Hopff in dit verband op het feit, dat cellobiose geen kristalwater bevat, maltose wel; cellulose is immers op te vatten als een polymeer van cellobioseanhydride, zetmeel als een polymeer van maltoseanhydride²⁶⁾.

8. Het cellulosemicel.

De kristalletjes der cellulose zijn van submicroscopische grootte. De eenige methode, die wij voor-

²⁵⁾ Kurt H. Meyer en H. Mark, loc. cit.

²⁶⁾ Kurt H. Meyer, H. Mark en H. Hopff, Ber. 62, 1103 (1929). Aan deze verhandeling is mijn fig. 16 ontleend.

loopig hebben, om deze grootte te schatten, is weer de röntgenspectrographie. Bij haar aanwending moet men evenwel aannemen, dat het kristalraaster van de cellulosekristalletjes zeer goed gevormd is, zoodat een eventuele verbredening van kristalinterferenties niet geheel of ten deele moet worden toegeschreven aan een onregelmatigheid van het kristalraaster. Het is geenszins bewezen, dat deze hypothese juist is; integendeel: er zijn vele hoogmoleculaire stoffen met een onscherp kristalraaster bekend, ook bij met cellulose nauw verwante stoffen (acetylcellulose I, verstijfseld zetmeel, agar), zoodat twijfel moet rijzen, of men deze onderstelling voor de cellulose zonder meer maken mag. Men zou ze experimenteel moeten steunen. Dit is moeilijk en tot nu toe niet gelukt.

Mogen wij evenwel genoemde onderstelling maken, dan biedt een door Scherrer ontwikkelde methode²⁷⁾ de mogelijkheid, uit de experimenteel bepaalde breedte van de kristalinterferenties de grootte der cellulosekristalletjes te bepalen. Daartoe wordt de breedte der interferenties als z.g. „halfwaarde-breedte” met een photometer gemeten; en uit deze „halfwaarde-breedte” wordt volgens een formule van P. Debye²⁸⁾ of een latere van M. von Laue²⁹⁾ de grootte van het submicroscopische kristalletje berekend. Bekend is deze methode geworden door Scherrer's metingen over de grootte der deeltjes van kolloidaal goud, welke getallen zoo fraai overeenstemden met die, welke Zsigmondy uit den osmotischen druk bepaald had³²⁾. R. O. Herzog en W. Jancke³⁰⁾, later H. Mark en J. Hengstenberg³¹⁾ hebben nu aangetoond, dat de breedte en dikte der kristalletjes omstreeks 50 Å.E. bedraagt, de lengte omstreeks 500 Å.E. De lengte der kristalletjes zou derhalve het twintigste deel van een mikron zijn, terwijl $\frac{1}{2} \mu$ de grootte van het kleinste voorwerp is, dat men onder het microscoop nog kan zien. De kristalletjes der cellulose zijn dan ca. 10 maal zoo lang als breed. Zij bezitten dus juist den vorm en grootte, die men voor de theorie der staafjes-dubbele-breking volgens Wiener moet aannemen. Er kan geen twijfel bestaan, dat deze kristalletjes der cellulose dezelfde lichaampjes zijn, welke Nägeli en Ambrohn de „micellen” der cellulose genoemd hebben.

Hoer het nu komt, dat deze micellen op zoo eigenaardige wijze met elkander samenhangen, dat zij bij de zwelling onder hydratatie van haar oppervlak uit elkaar gedrukt worden, terwijl zij toch haar samenhang behouden, wordt uit het tot nu toe geteekende schema van het cellulosemicel niet duidelijk.

Trouwens, bij geen enkele andere zwellbare stof hebben wij eene aannemelijke voorstelling van dezen samenhang der micellen, die eenigermate voldoende door feiten wordt gesteund. Drie mogelijkheden zijn geopperd: De langwerpige micellen zouden „vervilt” kunnen liggen, als de cellulosevezels in papier; een cellulosefilm zou derhalve op te vatten zijn als een papier van submicroscopische dimensies³³⁾. Of wel, er kan eene tusschenstof zijn, die — op de wijze van eene kleefstof of van omhullende

²⁷⁾ Het eerst beschreven door P. Scherrer in zijn te voren geciteerd opstel in den derden druk van R. Zsigmondy's Lehrbuch der Kolloidchemie, Leipzig, O. Spamer, 1920, p. 387.

²⁸⁾ De formule van Debye wordt gegeven in het te voren geciteerde opstel van P. Scherrer (1920).

²⁹⁾ M. von Laue, Z. Krist. 64, 115 (1926).

³⁰⁾ R. O. Herzog, Ber. 58, 1254 (1925); J. Phys. Chem., 30, 463 (1926).

³¹⁾ H. Mark und J. Hengstenberg, Z. Krist. 69, 271 (1928).

³²⁾ Zie P. Scherrer's opstel, loc. cit., 394.

³³⁾ Zie mijn opstel Micellartheorie und Quellung der Zellulose, in Kurt Hess, Chemie der Zellulose, Leipzig, Akad. Verlagsges. 1928.

membranen — de micellen met elkander verbindt³⁴⁾. Tenslotte heeft men aangenomen, dat de lange draadvormige moleculen alleen in het midden van het kristal tot een kristalraster geordend zijn, terwijl zij aan de beide uiteinden los van elkander liggen (op de wijze van de haren in een penseel); met deze uiteinden zouden de micellen dan in elkander vervilt³⁵⁾. Deze derde mogelijkheid is met de eerstgenoemde niet noodzakelijkerwijze in strijd. Bij het malen van papiervezels in den hollander worden zij immers aan hunne uiteinden in fibrillen gesplitst om te maken, dat zij beter vervilt zullen in de papiermachine.

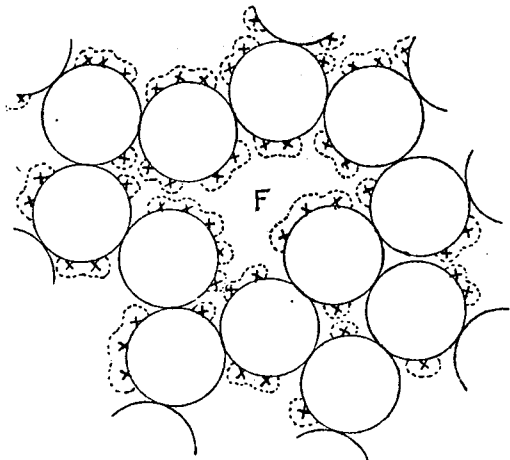


Fig. 17. Schema der ligging van hydrophiele en hydrophobe plekken op de oppervlakte der micellen van een gel (volgens H. G. Bungenberg de Jong).

Een interessante hypothese — ter verklaring tegelijkertijd van den samenhang der micellen en van de zwelling — is de door H. G. Bungenberg de Jong³⁶⁾ ontwikkelde voorstelling, dat het oppervlak der micellen hydrophiele en hydrophobe plekken zou hebben, waarvan de eerste de waterbinding (zwelling), de tweede den samenhang tusschen de micellen zouden teweeg brengen. Een dergelijke hypothese kan bij cellulose alleen vruchtbaar worden, indien zij in verband te brengen is met de bekende feiten der Röntgenspectrographie en chemie der cellulose. En nu kan men op grond van de boven beschreven schematische voorstelling van Meyer en Mark dit verband bezwaarlijk leggen. Hydrophiele en hydrophobe plekken aan de oppervlakte van het cellulosemicel, ruimtelijk behoorlijk gescheiden, laten zich niet aanwijzen; de hydroxylgroepen liggen te dicht bij elkaar om de hydrophiele plekken te kunnen vormen. Bij zetmeel (amylpectine), bij agar en bij arabische gom gelukt dit veel eerder; bij zetmeel zouden dit de aan het micel veresterde fosforzuurgroepen (Samec) kunnen zijn, bij agar de aan het micel veresterde zwavelzuurgroepen (Samec), bij arabische gom de carboxylgroepen die in de hydrolyseproducten der stof aanwezig zijn³⁷⁾. Deze fosforzuurgroepen zouden door hunne aantrekkende en richtende werking op de dipoolachtig gebouwde watermolekulen de hydrophiele plekken kunnen zijn, terwijl de daartusschen gelegene, enkel hydroxylgroepen dragende plekken de hydrophobe zouden kunnen zijn.

De mogelijkheid, Bungenberg de Jong's hypothese op analoge wijze voor cellulose uit te werken, wordt nu geboden door het werk van Erich Schmidt³⁸⁾, die meent te hebben bewezen, dat het cellulosemolekuul carboxylgroepen bevat en wel ééne per 96 $C_6H_{10}O_5$ -groepen. Deze groepen — ev. volgens een zeker pa-

³⁴⁾ Deze tusschenstof is bij cellulose eenerzijds door R. O. Herzog, anderzijds door Kurt Hess aangenomen; hare hoeveelheid en geaardheid konden tot nu toe niet met voldoende nauwkeurigheid aangegeven worden.

³⁵⁾ Zie O. Gerngross en K. Hermann, *Biochem. Z.* 228, 409 (1930); *Kolloid. Z.* Sept. (1932).

³⁶⁾ H. G. Bungenberg de Jong, *Z. physik. Chem.* (Cohen Festband) 1927, 205.

³⁷⁾ Zie M. Samec, J. R. Katz en R. Klemen, XI. Abh. zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung, *Z. physik. Chem.* (A.) (ter perse).

³⁸⁾ Erich Schmidt, K. Meinel und W. Jandebaur, *Cellulosechem.* 13, 129 (1932). (Zie ook *Naturwissenschaften* 19, 376, 1006 (1932) en *Z. angew. Chem.* 45, 407 (1932)).

troon — over het oppervlak van het cellulosemicel verdeeld — zouden de hydrophiele plekken van het cellulosemicel kunnen vormen, terwijl de daartusschen gelegene, enkel hydroxylgroepen dragende, de hydrophobe plekken zouden kunnen vormen. Is deze vorm der hypothese van Bungenberg de Jong de juiste,

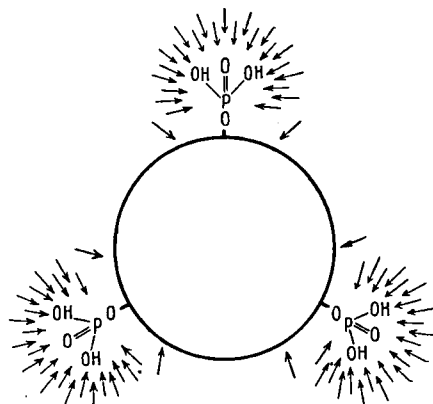


Fig. 18. Schema van een micelle van aardappel-amylpectine (de pijltjes schematiseren de oriëntering der moleculaire dipolen van het water).

dan zal het spoedig een gewichtig probleem worden, het gemiddelde aantal actieve, hydrophiele punten van het micel te bepalen, en moeten zulke bepalingen als een weg beschouwd worden, die zeer verdient gevolgd te worden, daar hij tot geheel nieuwe inzichten in de micellairstructuur zou kunnen leiden. Er zijn echter ook geadsorbeerde ionen aan het oppervlak.

9. Polymorphie der cellulose. Natieve en gemercenteriseerde cellulose.

Doopt men gespannen rammeelvezels in geconcentreerde, b.v. 20 %-ige natronloog en wast men ze daarna met water uit, dan vertoonen zij een ietwat veranderd röntgenspectrum. De verschillen zijn gering maar zeer karakteristiek. Deze verschillen komen vnl. in de interferenties op den aquator tot

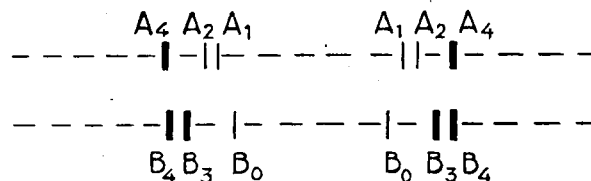


Fig. 19. Aequatoriaalinterferenties van natieve cellulose (boven) en gemercenteriseerde (onder).

uiting, terwijl de interferenties op de „Schichtlijnen” veel minder karakteristiek veranderd zijn. Fig. 19 brengt schematisch het verschil tusschen natieve en gemercenteriseerde cellulose³⁹⁾. In plaats van een intensieve interferentie A₄ (links en rechts) en twee zwakke A₁ en A₂, vindt men twee intensieve interferenties B₃ en B₄, waarbinnen een zwakkere B₀ op ietwat andere plaats, iets meer naar binnen gelegen.⁴⁰⁾ De afmetingen van de fundamentele celstemmen nagenoeg met die der cellulose overeen. K. R. Andress⁴¹⁾ geeft daarvoor de assen $a = 8.1$, $b = 10.3$, $c = 9.1$ Å.E. en voor den hoek tusschen a en c 62°. In het kader der voorstelling van de theorie van Meyer en Mark kan men dit bevredigend verklaren door aan te nemen, dat de $C_6H_{10}O_5$ -groepen op ietwat andere wijze gepakt liggen dan bij de natieve cellulose (Fig. 20).

³⁹⁾ Zie voor deze notatie der interferenties mijn te voren geciteerd opstel in Kurt Hess, *Chemie der Zellulose*, in het bijzonder op p. 621—622, waar de litteratuur aangegeven wordt.

⁴⁰⁾ Schema ontleend aan Kurt H. Meyer en H. Mark, *Ber.* 61, 593 (1928).

⁴¹⁾ K. R. Andress, *Z. physik. Chem.* (B) 4, 190 (1929).

Deze verschillende pakking zou b.v. het gevolg kunnen zijn van een ietwat anderen vorm der pyranoïde ringen.

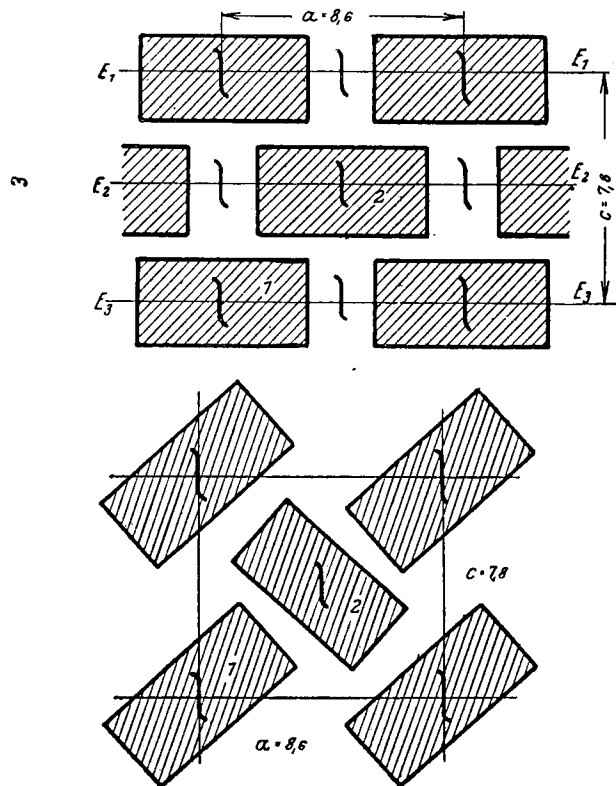


Fig. 20. Ligging der $C_6H_{10}O_5$ -groepen in natieve cellulose (boven) en in gemercentreerde (onder).

In den beginne heeft men niet geweten, of men enkel met een verschillende pakking van dezelfde eenheden te doen heeft, dan wel of een verschillende bouw of vorm der pyranoïde ringen de oorzaak van het verschil moet zijn.

Het eenige positieve argument, dat wij thans in dit opzicht hebben, dat echter tamelijk overtuigend is, ligt in het door Kurt Hess ontdekte feit, dat er twee nitraten, twee acetaten, twee propionaten der cellulose zijn, waarvan het eene afgeleid is van de natieve cellulose, het andere van de gemercentreerde cellulose⁴²). De twee esters zijn telkenmale door een karakteristiek verschillend röntgendiagram gekenmerkt. Fig. 21 en 22 geven b.v. de röntgenbeelden der beide vormen van acetylcellulose; men lette op de zeer verschillende interferenties op den aequator. Verzeepet men de beide esters, dan geeft de eene ester (b.v. acetylcellulose I) het diagram der natieve cellulose, de andere (b.v. acetylcellulose II) dat der gemercentreerde cellulose. Deze feiten, die ik uit eigen ervaring bevestigen kan, spreken toch wel zeer sterk voor de hypothese, dat het onderscheid van chemischen aard is. Het is dan waarschijnlijk gelegen in een verschillenden bouw, of wel in een verschillenden vorm van de pyranoïde ringen. Men kan een aannemelijk beeld der verschillen geven door aan te nemen, dat de vorm van den pyranoïden ring verschillend is, en dat er verschillen bestaan, die van analogen aard zijn als de stoel- en de bedvorm van den cyclohexaan-ring, naar welke Böeseken e.a. gezocht hebben. Fig. 23 geeft schematisch

⁴²) Kurt Hess und Carl Trogus, Z. physik. Chem. (B) 5, 161 (1929).

eenige der mogelijke vormen van den pyranoïden $C_6H_{10}O_5$ -ring. In de dichte pakking van den kristallinen toestand zouden dergelijke isomeren bestendig kunnen zijn, die in den vloeibaren toestand tautomeer in elkander overgaan⁴³).

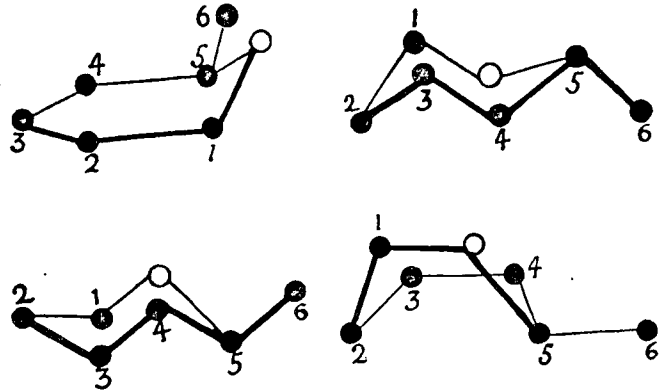


Fig. 23. Verschillende mogelijke vormen van de $C_6H_{10}O_5$ -groep.

Interessant in dit verband lijkt mij, dat bij de esters regelmatig de eene vorm bij hoogere, de andere bij lagere temperatuur ontstaat⁴⁴). Waarschijnlijk bestaat tusschen de beide vormen een van de temperatuur afhankelijk evenwicht, dat evenwel door de ietwat gebrekkige omkeerbaarheid moeilijk systematisch te bestudeeren is. Bij zetmeel bestaan er analoge feiten met betere omkeerbaarheid. Daarom lijkt het mij van waarde deze ter vergelijking kort aan te voeren. Bij zetmeel dan zijn er twee esters, door een verschillend röntgendiagram gekenmerkt, waarvan ook de eene bij hoogere, de andere bij lagere temperatuur ontstaat. Wellicht is — minder zeker dan bij cellulose — de eene vorm afgeleid van natief zetmeel, de andere van verstijseld zetmeel; wellicht ook zijn zij afgeleid van zetmeel met A- resp. B-spectrum (tarwe- resp. aardappelzetmeel-spectrum). In elk geval is het verschil tusschen natief en verstijseld zetmeel van analogen aard als dat van natieve en gemercentreerde cellulose. Tusschen deze beide modificaties van het zetmeel bestaat, gelijk ik reeds in 1912 heb aangetoond⁴⁵), een van de temperatuur afhankelijk evenwicht. Bij hoogere temperatuur is de verstijselde vorm de evenwichtsvorm, bij lagere temperatuur de andere vorm. Beide vormen hebben, zooals in 1930 gebleken is, een karakteristiek verschillend röntgenspectrum⁴⁶). Op den overgang van de verstijselde in 'de natieve berust het oudbakken worden van brood. Ook tusschen zetmeel met A- en met B-spectrum bestaat een dergelijk van de temperatuur afhankelijk evenwicht. Deze feiten staan naar het schijnt in nauwe analogie met de ervaringen bij de cellulose-esters.

10. Het topochemisch doorreageeren van cellulosevezels: acutoramie, nitroramie.

Het was een oude ervaring der techniek, dat bij der nitreering der cellulose een nitraat verkregen kan worden, dat den vorm van vezels behouden heeft. Deze hebben denzelfden vorm als de oorspronkelijke katoenvezels, maar zijn dertig procent in dikte toegenomen. Hans Ambronn vestigde in zijn dissertatie⁴⁷), welke hij onder leiding van H. Ambronn in Jena bewerkt heeft, de aandacht op de interessante verandering, welke zonder verlies van vezelvorm verloopt en wees op het gewichtige probleem, dat dergelijke vezels stellen, wanneer men aanneemt, dat de micellairtheorie geldt. Immers, men moet dan aannemen, dat de vezelstructuur in zijn verband

⁴³) J. R. Katz en A. Weidinger, Rec. trav. chim. 51, 842 (1932). Prof. Böeseken wees hen op de mogelijkheid eener zulke isomerie.

⁴⁴) Kurt Hess en Carl Trogus, Z. physik. Chem. (B) 7, 1 (1930).

⁴⁵) J. R. Katz, Chem. Weekblad 9, 1023 (1912); Z. Elektrochem. 19, 202 (1913).

⁴⁶) J. R. Katz, Z. physik. Chem. (A) 150, 37, 60 (1930).

⁴⁷) Hans Ambronn, Diss. Jena, 1913; Kolloid. Z. 13, 200 (1913).

blijft, ondanks het feit, dat elk der kristalletjes, waaruit de vezel was opgebouwd, in een kristalletje van een andere chemische verbinding overgegaan is. Hoe komt het, dat daarbij de vezel niet uit elkander valt?

Dit probleem trok in 1913 weinig de aandacht, omdat de micellairtheorie toentertijde door slechts weinigen aangenomen werd. Tien jaren later, toen de toepassing der röntgenspectrographie de juistheid der micellairtheorie bewezen had, stond de vraag bij het celluloseonderzoek in het centrum der belangstelling. Immers, het is inderdaad een zeer moeilijk probleem, hoe men zou kunnen verklaren, dat de vezel zoo voortreffelijk zijn samenhang behoudt bij den overgang der cellulose in een andere chemische verbinding, salpeterzure ester. Dit probleem was des te interessanter, daar het ondertusschen ook gelukt was — wederom eene ontdekking der techniek — ook het acetaat der cellulose met behoud van den vezelvorm te bereiden; men behoeft daartoe slechts het reactiemengsel (azijnzuuranhydride met eene kleine hoeveelheid zwavelzuur) te verdunnen met de viervoudige hoeveelheid eener indifferente stof, b.v. benzol^{47a}). Sindsdien heeft men geleerd een groot aantal andere derivaten der cellulose — men kan wel zeggen vrijwel alle — met behoud van den vezelvorm te bereiden.

Iets analoogs als dit topochemisch doorreageeren van den cellulosevezel komt voor bij enkele andere kristallen. Ik herinner aan de pseudomorphosen der mineralogie, aan de vorming van grafietzuur uit grafiet, aan de reacties van het door Freundlich en Kautsky onderzochte siloxeen, enz. Maar nergens treedt het verschijnsel zoo regelmatig en zoo typisch op als bij cellulose.

Men heeft daarom naar eene bijzondere oorzaak gezocht. Kurt Hess wil die vinden in membranen of in een tusschenstof, welke de submicroscopische pakketjes der kristallen ompint en tot een geheel verbindt. Nemen wij aan, dat deze tusschenstof bij de reacties weinig wordt aangegrepen, dan wordt het topochemisch doorreageeren der stof begrijpelijk. Deze voorstelling lijkt mij zeer aannemelijk, al kan men den bijzonderen vorm, waarin Hess de membranen in de vezels verdeeld denkt, wellicht niet zóó aannemen als hij doet⁴⁸). Als ander alternatief kan men probeeren het geheele verschijnsel op den langwerpigen vorm der micellen te schuiven en te herinneren aan de analogie met een touw of een wesselsel, die ook uit afzonderlijke vezeltjes bestaan en toch goeden samenhang vertoonen⁴⁹).

11. De verandering van den cellulosevezel bij de zwelling: inter- en intramicellaire zwelling, permutoïde zwelling.

Van groote beteekenis is de röntgenspectrographie geworden voor de studie der zwelling. In 1923 werd aangetoond, dat cellulose bij de zwelling in water bij benadering hetzelfde röntgenspectrum behoudt, terwijl bij de zwelling in geconcentreerde natronloog nieuwe röntgenspectra optreden, waarbij het röntgen-

^{47a}) Badische Anilin- und Sodafabrikation, D.R.P. 184, 201; gedateerd 2.10.1904.

⁴⁸) Ik verwijs U voor deze kwestie naar de voordracht van Prof. van Iterson.

⁴⁹) Zie overigens voor de verklaring van den samenhang der micellen in opzwellbare lichamen paragraaf 8 van dit opstel.

spectrum der natieve cellulose verdwijnt⁵⁰). Op deze wijze wordt de mogelijkheid gegeven, de zwellingsprocessen volgens een nieuwe methode te analyseren, die dieper in het wezen der zwelling indringen kan dan eenige andere: wij kunnen onderzoeken, of bij kristallijne micellen de rasterstructuur binnen in een micel verandert of niet. Daarbij kunnen drie gevallen optreden⁵¹):

a. het röntgenspectrum verandert niet; de zwelling is dan waarschijnlijk *intermicellair*⁵²).

b. het röntgenspectrum gaat in een geheel ander spectrum over, dat bij een aantal verschillende concentraties hetzelfde is; de micellen gaan in een andere kristalsoort over, waarschijnlijk een chemische verbinding met het zwellingsmiddel: *permutoïde zwelling*⁵³).

c. het röntgenspectrum verandert als een continue functie van den zwellingsgraad: de zwelling is geheel of ten deele *intramicellair*, d.w.z. het micel zwelt zelf op.

Het zoeven genoemde geval, dat cellulose bij de zwelling in water een onveranderd röntgendiagram behoudt, leert derhalve, dat de zwelling van cellulose in water in hoofdzaak intermicellair is, d.w.z. het water wordt enkel aan de oppervlakte der micellen en tusschen deze opgenomen. Daarentegen blijkt de zwelling der cellulose in natronloog bij een reeks verschillende concentraties tot hetzelfde nieuwe röntgenspectrum of tot de overdekking van twee altijd dezelfde blijvende diagrammen te leiden. Hier bestaat permutoïde zwelling onder vorming van één, resp. twee nieuwe kristalrasters. Dat kunnen in het onderhavige geval slechts chemische verbindingen van cellulose en NaOH zijn.

Aanvankelijk heeft het moeite gekost, karakteristieke voorbeelden van intramicellaire zwelling te vinden. Ik mag even in herinnering brengen, dat ik het bestaan der intramicellaire zwelling reeds in 1917 in mijn chemische dissertatie heb verdedigd⁵⁴). De röntgenspectrographie heeft aangetoond, dat de zwelling bij kollageen⁵⁵), bij gelatine⁵⁸) en bij graphietzuur⁵⁷) geheel of overwegend intramicellair is. Ook de zwelling van acetoramie en van nitroramie in sommige organische vloeistoffen is ten deele intramicellair; ik kom in de 14e paragraaf daarop nog terug.

Een bijzondere plaats nemen de tamelijk talrijke stoffen in, wier röntgenspectrum bij scherpe droging verandert. Bij de beide polysacchariden inuline en irisine (beide polymeren van fructoseanhydride) treedt bij droging een nieuw kristaldiagram op

⁵⁰) J. R. Katz, *Ergebn. exakt. Naturwissenschaften* 3, 348, 1924; J. R. Katz en H. Mark, *Z. physik. Chem.* 115, 385 (1925); J. R. Katz en W. Vieweg, *Z. Elektrochem.* 31, 157 (1925); J. R. Katz, *Zellulosechem.* 6, 35 (1925).

⁵¹) J. R. Katz, *Physik. Z.* 25, 321, 657 (1924); *Ergebn. exakt. Naturwissenschaften* 3, 363—372 (1924).

⁵²) *Physik. Z.* 25, 321 (1924), brengt een aantal voorbeelden van vermoedelijke intermicellaire zwelling.

⁵³) De uitdrukking permutoïde zwelling is afkomstig van Kurt H. Meyer.

⁵⁴) *Die Gesetze der Quellung*, Diss. Amsterdam 1917; *Kolloidchem. Beihefte* 9, 1 (1917).

⁵⁵) E. Nähring, *Z. mikrosk.-anatom. Forschung* 23, 439 (1930).

⁵⁶) K. Hermann, O. Gerngross en W. Abitz, *Biochem. Z.* 228, 409 (1930); *Z. physik. Chem. (B)* 10, 371 (1930); J. R. Katz en J. C. Derksen, *Rec. trav. chim.* 51, 513 (1932).

⁵⁷) Hofmann, *Kolloid Z. Jan.* 1933.

onder verlies van het oude⁵⁸⁾. Bij zetmeel^{58a)} en bij agar⁵⁹⁾ wordt bij scherpe droging het röntgenspectrum amorph. Wij moeten waarschijnlijk aannemen, dat de kristallen dezer stoffen van huis uit kristalwater bevatten, dat nu bij scherpe droging ontwijkt. Ook bij anorganische stoffen is bekend, dat er bij het drogen soms een scherp spectrum ontstaat, somtijds een amorph spectrum. In het laatste geval wordt klaarblijkelijk het kristalraster zeer onordelijk, wanneer de typische bouwsteen water onttrokken wordt. Deze verschijnselen zijn verwant met de permutoid zwelling, resp. hooren daaronder.

Wellicht is de toedracht der feiten nog iets ingewikkelder dan boven aangegeven. In enkele gevallen heeft men kunnen vaststellen, dat de afmetingen van het raster over een groot interval van waterdampspanningen niet merkbaar veranderen; bij kleineren dampdruk echter nemen de afmetingen van het raster toch een kleinigheid af; en bij nog kleineren dampdruk wordt het röntgenspectrum amorph. Daar nu ook cellulose en inzonderheid gemerceriseerde cellulose bij scherpe droging een zeer kleine afname van de grootte van het raster kunnen vertoonen, rijst de vraag, of deze zwelling in water werkelijk wel zuiver intermicellair is, of ook niet deze kristalletjes fijnporeus zijn en een zekere hoeveelheid water kunnen verliezen zonder dat het raster daardoor onscherp wordt. Daar dit verschil voor talrijke kolloïdchemische vragen gewichtig is, worden deze kleine veranderingen bij zeer intensief drogen op dit oogenblik door ons bestudeerd.

12. Verbindingen van cellulose met basen, zuren en zouten.

Boven heb ik reeds vermeld, dat bij opzwellen van cellulose in geconcentreerde natronloog het röntgenspectrum der cellulose verdwijnt en een nieuw diagram optreedt, resp. een mengdiagram van verscheidene nieuwe spectra. Nader onderzoek heeft geleerd, dat het twee nieuwe spectra zijn en dat deze beide spectra een verschillende identiteitsperiode in de vezelrichting hebben; bij het eene, dat in de minder geconcentreerde natronloog ontstaat, bedraagt de identiteitsperiode 20.6 Å.E., bij het tweede, dat in geconcentreerder loog optreedt, is deze identiteitsperiode 15.0 Å.E. Daar beide diagrammen in de ligging hunner interferenties nagenoeg onafhankelijk van de concentratie zouden zijn (zoodat van deze concentratie alleen de relatieve intensiteit der diagrammen afhangt), valt er niet aan te twijfelen, dat men hier te doen heeft met een geval van permutoid zwelling, onder vorming van chemische verbindingen van cellulose en natriumhydroxyde. (Zie fig. 24 en 25^{60a)}).

Op deze wijze wordt door de röntgenspectrografie een nieuw en beslissend argument gegeven voor de oude opvatting van Gladstone⁶¹⁾ (1852), dat

⁵⁸⁾ J. R. Katz en J. C. Derksen, Rec. trav. chim. 51, 248 (1931).

^{58a)} J. R. Katz en J. C. Derksen, Z. physik. Chem. (A) 150, 100 (1930).

⁵⁹⁾ J. R. Katz en J. C. Derksen, Rec. trav. chim. 51, 513 (1932).

^{60a)} Fig. 25 en 26 zijn ontleend aan K. Hess en C. Trogus, Z. physik. Chem. (B) 11, 381 (1931).

⁶¹⁾ J. H. Gladstone, J. Chem. Soc. 5, 17, 823 (1852).

Deze verbinding werd door Gladstone opgevat als een alcoholaat. Tegenwoordig wordt zij meestal geschreven als een additieverbinding aan de hydroxylgroepen van de cellulose, die analoog

cellulose met natronloog van een concentratie, zooals die bij het merceriseeren gebruikt wordt, eene chemische verbinding geeft, waaraan Gladstone de formule $2C_6H_{10}O_5 \cdot NaOH$ toegeschreven heeft. Gladstone vond n.l., dat een in zulke loog gelegd linnen lapje, afgeperst en daarna met sterken alcohol uitgewasschen, na eenigen tijd eene constante samenstelling krijgt, die met de genoemde verbinding overeenkomt. Latere onderzoekingen hebben geleerd, dat deze proeven van Gladstone juist zijn, wanneer men niet te lang uitwascht; anders verliezen de vezels gaandeweg natriumhydroxyde.

W. Vieweg heeft in 1907 door het bepalen van de absorptie-curve van cellulose in waterige oplossingen van NaOH (Fig. 26) een nieuw bewijs geleverd voor het bestaan eener chemische verbinding, waaraan hij eveneens de formule $2C_6H_{10}O_5 \cdot NaOH$ toekent. Hij trekt deze conclusie uit het feit, dat de kromme een vlak stuk heeft en dat in dit vlakke stuk de geabsorbeerde hoeveelheid NaOH 13 % bedraagt,

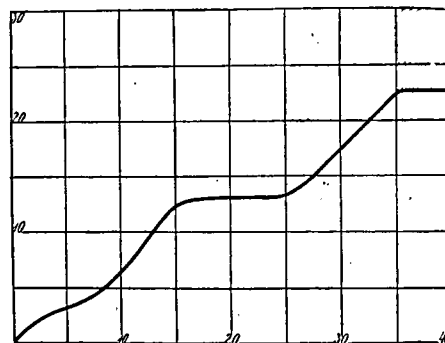


Fig. 26. Absorptie-kromme van Vieweg
ordinaat: hoeveelheid geabsorbeerde NaOH
abscis: concentratie der oplossing (g NaOH per 100 cm³).

d.w.z. juist de hoeveelheid, welke met de bovengenoemde verbinding overeenkomt. Het mag nuttig zijn een oogenblik bij het door hem aangevoerde argument stil te staan, daar dit tegenwoordig voor bewijskrachtig geldt, terwijl de bewijskracht dezer fysisch-chemische methode toch wellicht niet zoo groot is als Vieweg indertijd gemeend heeft. De bepalingen werden zoo uitgevoerd, dat telkenmale drie gram droge cellulose (verbandwatten) behandeld werden met 250 cm³ eener nauwkeurig getitreerde, koolzuurvrije natronloog. Onder schudden liet men de beide stoffen bij constante temperatuur op elkander inwerken. Daarna werd eene kleine hoeveelheid van de loog afgepipetteerd en nauwkeurig getitreerd. Het pipetteeren van deze geconcentreerde natronlogen leidt gemakkelijk tot fouten en de uitvoering der bepaling vereischt ook overigens groote zorgvuldigheid. Deze is bij het naderen der methode door andere onderzoekers niet altijd in acht genomen; daardoor hebben sommige hunner de resultaten van Vieweg niet kunnen bevestigen. Latere onderzoekingen van Heuser en Niethammer⁶²⁾, van Dehnert en

zou zijn aan de door A. Grün e. a. bestudeerde additieverbindingen van NaOH aan andere polyalkoholen, zooals glycerine of manniet. Ik heb de formules in den tekst dienovereenkomstig geschreven (Zie over deze additieverbindingen het samenattend overzicht bij P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen 2e druk, Stuttgart, Enke, p. 199).

⁶²⁾ E. Heuser en W. Niethammer, Z. angew. Chem. 37, 1016 (1924); Cellulosechem. 6, 21 (1925).

König ⁶³), van Karrer en Nishida ⁶⁴) en van W. Vieweg ⁶⁵) zelf laten echter geen twijfel bestaan omtrent de juistheid van Vieweg's experimentele resultaten. Deze worden, gelijk gezegd, door fig. 26 voorgesteld. De curve krijgt van omstreeks 16 % natronloog af het nagenoeg horizontale stuk, waarover boven gesproken werd. Dan stijgt van ca. 25 % af de curve opnieuw om van ca. 35 % af wellicht een tweede vlak stuk te geven. Punten, waar het vlakke stuk begint en eindigt (gemeten door de punten van grootste kromming van de curve) noemt Vieweg de „Knickpunten” der curve. Het stuk, dat op het tweede „Knickpunt” volgt, werd door Vieweg in verband gebracht met de vorming eener tweede verbinding, $2C_6H_{10}O_5 \cdot 2NaOH$. Voor deze opvatting konden echter geen sterke argumenten worden aangevoerd.

Alvorens de beschouwingen van Vieweg aan een kritisch onderzoek te onderwerpen, lijkt het mij gewenscht, eerst de röntgenspectrographische beelden te beschrijven, welke men op verschillende punten van de absorptiekromme van Vieweg verkrijgt bij onderzoek der cellulosevezels, welke zich met natriumhydroxyde verzadigd hebben.

Op te merken is dan in de eerste plaats, dat in het röntgenbeeld, evenals in de grootte der NaOH-absorptie, eindtoestanden worden bereikt, d.w.z. men vindt hetzelfde beeld, of men na drie uren of na twee dagen onderzoekt. Verder blijkt het ietwat verrassende feit, dat in twee gedeelten der kromme, in het stuk kort vóór het eerste „Knickpunt” en in het vlakke stuk, twee vezeldiagrammen over elkaar liggen, wier relatieve intensiteit een functie van de concentratie der natronloog is. In het stuk vóór het eerste „Knickpunt” zijn deze beide spectra: een onveranderd cellulose-spectrum en het diagram van natroncellulose I. Tot een concentratie halverwege die van het eerste „Knickpunt” is er enkel een onveranderd cellulose-spectrum. Vandaar af is nu de intensiteit van dit diagram des te kleiner, die van het nieuwe des te grooter, naarmate de concentratie der natronloog hooger is. Bij het eerste „Knickpunt” bestaat enkel het vezeldiagram van natroncellulose I. Bij nog hoogere concentratie, in het z.g. vlakke stuk, treedt daarnaast het spectrum van natroncellulose II op. Dit vezeldiagram is weer des te sterker (onder daling der intensiteit van het spectrum van natroncellulose I) naarmate de concentratie hooger is. Opmerkelijk is in beide gevallen, dat — gelijk gezegd — deze röntgenbeelden eindtoestanden zijn; d.w.z. de *relatieve hoeveelheid der beide fasen is een functie van de concentratie* (bij gegeven temperatuur). Vat men de cellulose op als één enkele component, dan moest — wanneer het stelsel geen secundaire complicaties vertoont — volgens den fasenregel bij gegeven temperatuur een scherp overgangspunt van de eene in de andere modificatie bij een zeer bepaalde concentratie optreden ⁶⁶). In plaats daarvan vinden wij een continue verloopende kromme, in welks verloop geleidelijk de hoeveelheid

⁶³) Tr. Dehnert, Diss. Dresden, 1924; Tr. Dehnert en W. König, Cellulosechem. 5, 112 (1924); 6, 9 (1925).

⁶⁴) P. Karrer en K. Nishida, Ibid. 5, 69 (1921); zie ook P. Karrer, Ibid. 72, 125 (1921).

⁶⁵) W. Vieweg, Ber. 57, 1919 (1924).

⁶⁶) Drie componenten: cellulose, NaOH en water; vier fasen: twee kristallijne, één vloeibare, één gasvormige.

der beide kristallijne fasen verandert. Hoe dit komt is op dit oogenblik een der duisterste problemen op het gebied van de röntgenspectrographie der cellulose.

Waarschijnlijk hangt met deze feiten de vorm der absorptie-kromme tuschen oorsprong der curve en eerste „Knickpunt” samen: inplaats van een discontinuïteit met een vertikaal gedeelte der kromme wordt een langzaam stijgende lijn gevonden. Dit feit is reeds door D'Ans en Jager ⁶⁷) opgemerkt en gebruikt als argument tegen Vieweg's conclusie, dat er in het eerste „Knickpunt” een natroncellulose-verbinding zou zijn ontstaan. Het blijkt nu aan de hand der röntgenspectrographische feiten, dat dit verloop der absorptie-kromme niet tegen het bestaan der natroncellulose-verbinding pleit, dat deze integendeel door de röntgenbeelden nagenoeg met zekerheid bewezen wordt. Wat immers kan het optreden van een geheel veranderd vezeldiagram — zonder eenige aanwijzing van een continue verandering van het cellulosedigram in het nieuwe — anders beteekenen dan de vorming eener verbinding? Het ware zeer bezwaarlijk eenige andere verklaring aan te geven, die ook maar eenigermate aannemelijk te maken is.

De verklaring dezer afwijking van den fasenregel heeft men in verschillende richtingen gezocht, zonder dat het gelukt is, voor eene dezer verklaringen bevredigende argumenten te vinden. Men heeft gedacht aan verschillen tuschen de individueele cellulosekristalletjes (in grootte of in de lengte der molekulketens), aan beperking der zwelling en omzetting van de cellulose door membranen in de vezels (welke voor elken vezel, resp. voor elk deel van een vezel, verschillend zou zijn). Mogelijkerwijze moet de verklaring dieper worden gezocht; want het is een algemeene ervaring bij *kolloïde* stelsels, dat een continue lijn gevonden wordt, waar een scherp overgangspunt te verwachten is ⁶⁸).

In den tweeden tak der curve van Vieweg heeft men geen karakteristieke verandering van het röntgenspectrum gevonden. Wat dezen tweeden tak veroorzaakt, blijft voorloopig duister.

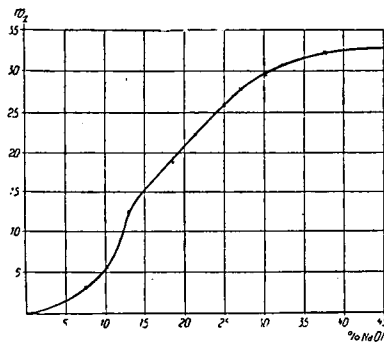


Fig. 27. Warmte-ontwikkeling bij de zwelling van cellulose in natronloog van verschillende concentraties (naar Barrett en Lewis).

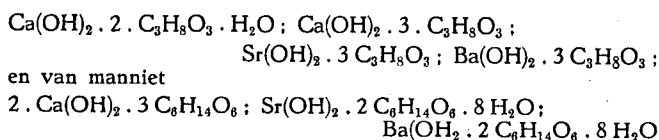
Met het bestaan van twee cellulosenatronverbindingen stemt de vorm der lijn goed overeen, volgens welke de zwellingswarmte van 1 g cellulose in NaOH-oplossingen van de concentratie af-

⁶⁷) J. D'Ans en A. Jager, Cellulosechem. 6, 137 (1925)

⁶⁸) Voorbeelden daarvan heb ik het vorige jaar in het Rec. trav. chim. 51, (1932) gegeven.

hangt. Het nagenoeg rechte stuk midden in de kromme komt overeen met het vlakke stuk in de kromme van Vieweg. Werd daar slechts ééne verbinding gevormd, dan ware het zeer moeilijk te begrijpen, waarom in dit gebied de warmte-ontwikkeling zoo zeer stijgt. Begrijpelijk is deze stijging echter als overgangswarmte van verbinding I in verbinding II (zie Fig. 27).

Dat er twee verschillende natroncellulose-verbindingen zijn, waarschijnlijk met een verschillend alkaligehalte, is te vergelijken met het feit, dat de te voren vermelde, door A. Grün bestudeerde additie-verbindingen van polyalkoholen (van klein, bekend moleculairgewicht) eveneens met een verschillend gehalte aan alkali voorkomen. Zoo zijn b.v. van glycerine de verbindingen bekend:



Klaarblijkelijk vindt bij de vorming der beide natroncellulose-verbindingen wederom een topochemisch doorreageren der cellulose plaats.

Voor verdere bijzonderheden over de zwelling van cellulose en natronloog verwijs ik naar mijn uitvoerig opstel in: Kurt Hess, *Chemie der Zellulose*, Akad. Verlagsges., Leipzig 1928⁶⁹⁾.

Wascht men de in natronloog opgezwollen vezels met water uit, dan vindt men een onveranderd cellulose-spectrum bij die concentraties der natroncellulose, waarbij geen vorming van natroncellulose-verbindingen bij de zwelling röntgenographisch aantoonbaar was. In hoe sterker mate in natronloog naast het cellulose-spectrum het diagram van natroncellulose I opgetreden is, des te sterker treedt in het uitgewasschen praeparaat het diagram der gemerceriseerde cellulose naast dat der natieve cellulose op. Bij concentraties hooger dan bij het eerste „Knickpunt” wordt het diagram der gemerceriseerde cellulose gevonden.

Ik ben bij de zwelling van de cellulose in natronloog tamelijk uitvoerig geweest, eenerzijds omdat deze zwelling veel uitvoeriger uitgewerkt is dan eenige andere zwelling van cellulose in geconcentreerde waterige electrolyt-oplossingen, anderzijds wegens de groote betekenis dezer zwelling voor de techniek (merceriseeren en kunstzijde-fabricage) en voor de volgende voordrachten van dit symposium. In dit verband mag het nog nuttig zijn te vermelden, dat het z.g. cellulosexanthogenaat, verkregen door inwerking van zwavelkoolstof op natroncellulose, het nagenoeg onveranderd röntgenspectrum van natroncellulose vertoont en niet het röntgenspectrum eener nieuwe verbinding. Wij moeten daaruit concluderen, dat de cellulosemicellen enkel aan hun oppervlakte in xanthogenaat overgaan; dit laagje is te dun om een eigen röntgenspectrum van merkbare intensiteit te geven. Het binnenste gedeelte der vezels bestaat nog steeds uit natroncellulose. Dit feit stemt goed overeen met de bekende technische ervaring,

⁶⁹⁾ Onder de na de verschijning van dit opstel verschenen literatuur zijn in de eerste plaats te noemen twee opstellen van Kurt Hess en medewerkers, *Z. physik. Chem. (B)* 11, 381 (1931); en (A) 162, 187 (1932). Voor de eerste mededeelingen over de verandering van het röntgenspectrum van cellulose bij de zwelling in natronloog, zie: J. R. Katz, *Ergebn. exakt. Naturwissenschaften* 3, 369 (1924) en J. R. Katz en H. Mark, *Z. physik. Chem.* 115, 385 (1925).

dat men voor de bereiding eener goede viscose veel minder zwavelkoolstof nodig heeft dan voor de vorming van het xanthogenaat vereischt wordt. Onder omstandigheden kan men zelfs met een tiende der berekende hoeveelheid volstaan. Het is derhalve onjuist (gelijk veelal geschiedt), de viscose te houden voor eene oplossing van cellulosexanthogenaat in natronloog. Zij is veeleer een oplossing van cellulose in natronloog, welke gepeptiseerd is in natronloog bij aanwezigheid van een aantal xanthogenaatgroepen aan het oppervlak der cellulosemicellen. Plausibel lijkt mij dan de voorstelling, dat de xanthogenaatgroepen aan het oppervlak der micellen de ionogene punten (de hydrophiele punten) in den zin van Bungenberg de Jong zijn; terwijl de tusschen deze punten gelegen delen van het oppervlak van het cellulosemicel de hydrophobe plekken vormen.

Bij de inwerking van salpeterzuur en lithiumrhodanide treft men in principe weer dezelfde verschijnselen aan. Tot betrekkelijk groote concentraties toe blijft de zwelling niet veel sterker dan in water en blijft het röntgenspectrum onveranderd. Dan komt er een vrij scherpe grens, waarbij onder optreden eener veel sterkere zwelling een verandering van het röntgenspectrum te constateeren valt. Bij salpeterzuur⁷⁰⁾ en bij lithiumrhodanide⁷¹⁾ zijn analoge feiten waargenomen. Bij salpeterzuur ligt de onderste concentratiegrens bij ongeveer 62% HNO₃, bij lithiumrhodanide bij 3 d. zout op 1 d. water. Dan komt een interval van concentraties, waarbij de beide spectra naast elkander bestaan; terwijl bij nog hogere concentraties enkel de spectra der verbinding(en) gevonden worden. De verbinding van cellulose met salpeterzuur is het eerst door Knecht beschreven⁷²⁾. Hij vond, dat vezels in salpeterzuur d = 1.42 gezwollen en in een exsiccator boven natronkalk (zonder vacuum) gedroogd, de samenstelling C₆H₁₀O₅·HNO₃ hebben. Hiermee komt overeen, dat zulke vezels een karakteristiek nieuw vezeldiagram bezitten, terwijl het cellulosespectrum verdwenen is.

Bij lithiumrhodanide worden er verschillende verbindingen gevonden, wier diagrammen over elkaar heen kunnen liggen. Een diagram is opvallend, doordat het een identiteitsperiode in de vezelas van 45 Å.E. bevat. Dit wijst er opnieuw op, dat de lengte van het cellulosemolekuul groot moet zijn.

Ook andere zouten, die zeer sterk in water oplosbaar zijn, vormen verbindingen met de cellulose, b.v. calciumrhodanide, alkalijodide, kaliumkwikzilverjodide, bariumkwikzilverjodide. Het is waarschijnlijk, dat alle of vele zouten in beginsel in staat zouden zijn met de cellulose chemische verbindingen te vormen, maar dat bij de meeste zouten de daartoe noodzakelijke concentratie niet bereikt kan worden. De oplossingen, welke dit vermogen bezitten, bestaan voor 50—80% uit zout. De zich vormende verbindingen zijn waarschijnlijk additie-verbindingen van denzelfden aard als die, welke bij zuren en zouten met laagmoleculaire alkoholen en aethers beschreven zijn.

⁷⁰⁾ J. R. Katz en Kurt Hess, *Z. physik. Chem.* 122, 126 (1926); *Chemie Zellulose*, p. 690; K. R. Andress, *Z. physik. Chem.* 136, 279 (1928).

⁷¹⁾ J. R. Katz en J. C. Derksen, *Rec. trav. chim.* 50, 736 (1931).

⁷²⁾ E. Knecht, *Ber.* 37, 551 (1904).

Moeilijk blijft voorloopig het verband der sterke zwellings van den vezel met de vorming dezer verbindingen, dat experimenteel duidelijk blijkt, maar dat theoretisch nog niet voldoende geklaard is. Of wel, men moet aannemen, dat het oppervlak der micellen door de topochemische omzetting meer hydrophiel geworden is (b.v. door de vorming der nieuwe hydrophiele punten aan het oppervlak der micellen), of wel, men neemt ook een osmotische werking aan binnen de door Kurt Hess aangenomen membraansystemen (wier bestaan Prof. van Iterson in zijn opstel voor u gediscuteerd heeft).

13. *Verbindingen van cellulose met koper en ammoniak.*

Door een uitvoerig onderzoek van Kurt Hess en Carl Trogus⁷³⁾ is er veel licht gekomen in deze verbindingen van cellulose. Laat men vezels zwellen in oplossingen van koperoxyde in ammoniak en natronloog, dan treden er zwellingen en koperabsorpties op, wier intensiteit samenhangt met de concentratie van elk dezer drie stoffen in de waterige oplossing. De genoemde onderzoekers hebben deze resultaten in een interessant ruimtemodel vereenigd. Ik moet naar het oorspronkelijke stuk verwijzen, daar ik anders te uitvoerig zou worden.

In den loop van dit grondige en uitvoerige onderzoek werden de gezwollen vezels ook röntgenographisch onderzocht. Het bleek, dat er twee nieuwe vezeldiagrammen optreden onder verdwijnen van het diagram der cellulose. Beide zijn klaarblijkelijk verbindingen met koperoxyde en ev. ammoniak (natriumhydroxyde). De eene verbinding, de z.g. „Normann-verbinding” heeft langs de vezels een identiteitsperiode van 10.5 Å.E., de andere (verbinding II) van 15,6 Å.E. (Fig. 31 en 32.)

Opvallend is, dat bij de tot nu toe uitgewerkte celluloseverbindingen de identiteitsperiode in de vezels bij benadering een geheel veelvoud is van 5.1 Å.E. (de lengte van één C₆H₁₀O₅-groep⁷⁴⁾).

14. *Verbindingen van nitrocellulose met kampher en kamphersurrogaten.*

Gelijk U bekend zal wezen, is celluloid een innig mengsel van nitrocellulose (ca. 10.5 % N) en kampher. Men bereikt door de kampher-toevoeging een belangrijk geringere explosiviteit en veel gunstiger mechanische eigenschappen. Men heeft de werking van kampher in celluloid wel eens vergeleken met de werking van koolstof in staal.

Het röntgenspectrografisch onderzoek heeft aangetoond, dat inderdaad een enge analogie bestaat. In staal vormen ijzer en koolstof chemische verbindingen met elkaar. Ook kampher en nitrocellulose blijken in celluloid chemische verbindingen met elkander te vormen; deze zijn gekenmerkt door een eigen röntgenspectrum. Het röntgenspectrum van kampher is in het spectrum van celluloid niet terug te vinden. Ook het eigenaardig verloop der optische anisotropie bij de rekking van celluloid dwingt ons,

⁷³⁾ Carl. Trogus en Kurt Hess, Z. physik. Chem. (B) 6. 1 (1929).

⁷⁴⁾ Zie de samenstelling der tot nu toe verkregen resultaten bij Kurt Hess en Carl Trogus. Z. physik. Chem. 1931 Bodenstein-Festland), 365. Aan deze verhandelingen zijn mijne fig. 31 en 32 ontleend.

chemische verbindingen tusschen cellulose en kampher aan te nemen^{74a)}.

Zeër fraai laat zich het bestaan van zulke verbindingen bewijzen, wanneer men nitrocellulose met een zeer scherp kristalspectrum (13.8 %N)⁷⁵⁾ in een geconcentreerde kampheroplossing laat zwellen en op het juiste oogenblik afperst en droogt. Men krijgt dan bij goed gelukte praeparaten zeer scherpe vezeldiagrammen van cellulose-kampher-verbindingen. (Fig. 33 en 34.)

Het is gebleken, dat alle of bijna alle als kampher-surrogaat gebruikte stoffen verbindingen kunnen geven met nitrocellulose. Ik noem b.v. dibutylphthalaat, aethylacetamide (z.g. manmol), diphenyldiaethylureum (z.g. centraliet), enz. Het meerendeel der werkzame stoffen bevat de groep CO.

Ook oplosmiddelen van nitrocellulose blijken verbindingen te geven, b.v. aceton met nitroramie. Doch er kunnen ook echte intramicellaire zwellingen voorkomen.

De gevormde chemische verbindingen moeten het karakter van additie-verbindingen bezitten, daar zij met hoofdenties niet verklaard kunnen worden. Voor de theorie der zwellings blijkt het veelvuldig voorkomen van organische molecuulverbindingen bij hoogmoleculaire stoffen zeer gewichtig te zijn⁷⁶⁾.

15. *Bepaling van den paralleliteitsgraad der kristallieten uit het röntgendiagram.*

Liggen de kristallieten in een celluloseproduct alle parallel, dan krijgt men een vezeldiagram. Liggen zij regeloos verdeeld, dan bestaat het diagram uit concentrische cirkels. Bij een tusschentoestand ontstaat een tusschenspectrum, d.w.z. de cirkels van het Debye-Scherrer-diagram vertoonen elk twee resp. vier meer of minder lange segmenten als intensiteitsmaxima (zie de afbeeldingen in de opstellen van Dr. Bredée en Ir. de Weerd). Hoe beter de paralleliteit der kristallieten in het praeparaat, des te korter zijn deze segmenten. Op deze wijze kan men uit het röntgendiagram aflezen, hoe groot de paralleliteitsgraad der kristallieten is.

Bij de toepassing dezer methode is het in vele gevallen voldoende zich een empirische schaal te construeeren, bestaande uit vijf verschillende graden

^{74a)} Voor de röntgenogrammen van celluloid en van in kampher e.d. gezwollen nitrocellulose zie: J. R. Katz, J. C. Derksen, Kurt Hess en Carl Trogus, Z. physik. Chem. (A) 151, 145, 163, 172 (1930); Kurt Hess, Carl Trogus en J. R. Katz, *Ibid.* (B) 7, 17 (1930); voor de dubbele breking van gerekt celluloid zie: M. Wächtler, Kolloidchem. Beihefte 20, 157 (1925); J. C. Derksen, J. R. Katz, Kurt Hess en Carl Trogus, Z. physik. Chem. 149, 371 (1930).

⁷⁵⁾ De in celluloid gebruikte nitrocellulose met ca. 10 1/2 % N heeft een veel minder scherp röntgenspectrum.

⁷⁶⁾ De andere cellulose-esters en aethers geven, voor zoover zij onderzocht zijn, geen chemische verbindingen met het zwel-middel, die röntgenographisch aangetoond kunnen worden. Het diagram van methylcellulose blijft bij de zwellings onveranderd, zoodat waarschijnlijk intermicellaire zwellings bestaat. Bij de acetylcellulosen is het opvallende feit gevonden, dat acetylcellulose I en II zich in dit opzicht verschillend gedragen. Daar bij de propionaten I en II en bij de butyraten I en II dezelfde verschillen bestaan, mag dit verschil nog kort vermeld zijn. Bij de II-vormen, afgeleid van gemerceriseerde cellulose, verandert het röntgenspectrum bij de zwellings in organische vloeistoffen niet. Bij de I-vormen, afgeleid van natieve cellulose treden kleine veranderingen op, die waarschijnlijk wijzen op intramicellaire zwellings. In waterige zoutoplossingen gezwollen vertoonen beide acetylcellulose-soorten veranderingen van het röntgenspectrum (maar verschillende veranderingen).

van paralleliteit, en nu den paralleliteitsgraad vast te stellen door vergelijking met de vijf standaarddiagrammen.

Bij het ontstaan van het röntgenspectrum van een uit vezels opgebouwd paeparaat kan een diagram met een gebrekkige paralleliteit der kristallieten op drie wijzen ontstaan:

a. De vezels liggen parallel, maar in de vezels liggen de kristalletjes niet zuiver evenwijdig met de vezelas.

b. De vezels liggen niet parallel, maar in elke vezel liggen de kristalletjes wel parallel.

c. Beide oorzaken zijn aanwezig.

Bij het onderzoek van papier of van een bundel kunstzijdevezels is het derhalve noodzakelijk, het paeparaat onder het microscoop, resp. onder het polarisatie-microscoop te onderzoeken, wil men zeker van zijn conclusies zijn.

Neemt men deze voorzorg, dan is de röntgenmethode in vele gevallen zeer bruikbaar om den paralleliteitsgraad der kristallieten in een cellulosepaeparaat vast te stellen.

Ik verwijs voor zulke toepassingen naar de opstellen van Ir. de Weerd over papier en Dr. Bredée over kunstzijde, waar ook röntgenopnamen van papier en van kunstzijde met verschillenden paralleliteitsgraad der kristallieten afgebeeld zijn.

Algemeene discussie na de voordrachten van Prof. Dr. G. van Iterson Jr., Prof. Dr. J. Böeseke, Prof. Dr. H. R. Kruyt en Dr. J. R. Katz.

Prof. H. I. Waterman vraagt aan Prof. G. van Iterson Jr. nadere inlichting over de methode van Davidson voor het bepalen van werkelijk tegenover schijnbaar soortelijk gewicht van vezelstof.

Prof. G. van Iterson Jr. antwoordt: Davidson heeft voor vezels (o.a. voor katoen) het ware s.g. bepaald met behulp van een volumemeter, gevuld met helium. Voor katoenvezels is in 1923 door Clegg en Harland het schijnbaar soortelijk gewicht bepaald door wegen op de microbalans en uitmeten van lengte en bepalen van het oppervlak der doorsnede van de vezel onder het microscoop. Er moet een groot aantal dwarscoupes worden gemeten voor het verkrijgen van betrouwbare uitkomsten. (Dit punt is in de nader uitgewerkte lezing o.a. door literaturopgaven toegelicht.)

Prof. H. I. Waterman vraagt aan Prof. Kruyt en Dr. Katz, of bij de spreidingsmethode voor het vinden van de grootte van een molecuul het soortelijk gewicht van de gespreide laag in aanmerking genomen wordt, en of men dit gelijk onderstelt aan dat van dezelfde stof in massa.

Dr. J. R. Katz antwoordt, dat voor de berekening van de door één molecuul ingenomen oppervlakte de kennis van het soortelijk gewicht niet benodigd is, maar dat voor de kennis van de dikte der laag een onderstelling omtrent de grootte der dichtheid van de stof in de monomoleculaire laag noodig is. Men neemt daarbij aan, dat het specifiek gewicht van de stof in de monomoleculaire laag bij benadering hetzelfde is als in massa. Voor stoffen, wier moleculen bij benadering den vorm van een parallelipedum hebben, is dit waarschijnlijk wel vrij juist, maar bij stoffen met een molecuul van meer onregelmatigen vorm, zooals het cholesterine, kan de fout vrij belangrijk zijn.

Prof. H. I. Waterman merkt op, dat de toelaatbaarheid der onderstelling door Langmuir niet bewezen wordt, of de mogelijke verschillen gediscussieerd.

Prof. H. R. Kruyt antwoordt nog, dat de overeenstemming in vele gevallen verkregen, zoowel onderling als met uitkomsten uit röntgen-onderzoek, doen zien, dat het principieel gerechtvaardigde bezwaar toch niet ernstig weegt. Klaarblijkelijk zijn de covolumina niet zoo groot, dat er belangrijk verschil in dichtheid tusschen twee- en driedimensionale vloeistof is.

Dr. Ir. L. Hamburger vestigt de aandacht op het werk van Lennard Jones. Deze vond, dat de dichtheidsverschillen 30% kunnen bedragen, wanneer men zich een monomoleculaire laag in vacuo gerealiseerd denkt. Op vloeistoffen neergeslagen bedraagt het verschil met de normale dichtheid bij dichtste pakking waarschijnlijk enkele procenten, op vaste stoffen is het onzeker, o.a. wegens de „nicht Salonfähigkeit“ van het oppervlak.

De Heer F. M. Muller vraagt, of de verklaring van het dichroïsme van de vezels als staafjes-dubbele breking noodzaakt tot het aannemen van een tussenstof. Hij meent, dat Prof. Kruyt het bestaan van een tussenstof ontkende.

Prof. G. van Iterson Jr. antwoordt: In den natuurlijke celwand kunnen velerlei stoffen intermicellair tusschen de cellulosekristallieten aanwezig zijn, b.v. houtstof, pectinestoffen en „amyloïde“ celwandstoffen; men denkt ook aan tussenproducten tusschen glucose en cellulose. De ramehvezel geeft met joodjoodkali een lichte blauwkleuring, die waarschijnlijk aan intermicellaire stof moet worden toegeschreven. De rameh in de plant geeft deze blauwkleuring eveneens. Soms ziet men in de vezelwanden lagen van sterk afwijkende samenstelling en juist dat maakt de aanwezigheid van intermicellaire stof in veel gevallen waarschijnlijk. Ook voor den Valonia-celwand is een isotrope intermicellaire stof waarschijnlijk. De 99%-ige α -cellulose van Brown Paper Co. bestaat waarschijnlijk praktisch uit cellulose en daar heeft men zich in den drogen vezel dus geen intermicellaire stof van afwijkende samenstelling te denken, die de cellulose-deeltjes zou omgeven. In de gezwollen vezel komt uiteraard vloeistof tusschen de micellen voor. Hoe de micellen in zulke gevallen samenhangen, is onzeker. Spreker stelt zich de micellen voor als verschillend dik en lang en eenigszins vervilt. Voor de wol zijn dwarsverbindingen der polypeptiedketens door aminozuren aannemelijk gemaakt (Astbury en Speakman) en het is niet onwaarschijnlijk, dat men zich daarbij ook tusschen de micellen chemische bindingen heeft te denken.

Ir. R. Houwink vraagt, op welken grond voor het onderzoek van cellulose-oplossingen waarde wordt ontzegd aan viscositeitsmetingen in den geest van die door Staudinger voor de polystyrolen met verschillend lange ketens zijn gedaan. Geeft de methode wel juiste schattingen in verdunde oplossingen voor het moleculair gewicht, wanneer de deeltjes niet een uitgesproken kettingmolecuul hebben?

Prof. H. R. Kruyt antwoordt, dat Staudingers conclusies uit zijn viscositeitsmetingen gebaseerd zijn op de geldigheid van een oude formule van Arrhenius zonder theoretischen achtergrond. Zulk een formule laat zich in het algemeen door geschikte keuze der constanten aan series van experimenten aanpassen.

Voor vergelijkende beoordeeling van reeksen is Staudingers werkwijze wellicht bruikbaar, voor absolute metingen is zij ongeschikt.

Hiervoor zou de formule van Einstein, die wel een theoretischen basis heeft, eerder in aanmerking komen. De beperkte geldigheid, (alleen voor bolvormige gesuspendeerde elementen) maakt dit echter bezwaarlijk. Men weet zelfs niet, welk „viscosimetrisch actief” volumen men in de formule in moet vullen.

Ir. L. Soep vraagt, of onder α -cellulose bij definitie volkomen onaangetaste cellulose wordt verstaan? Reeds bij het genoemde procédé van Brown kan er toch al iets, ook met de cellulose gebeurd zijn.

Prof. G. van Iterson Jr. antwoordt, dat α -cellulose een product is, waaruit praktisch alle intermicellaire niet-cellulose verwijderd is, maar dat hij niet kan zeggen, of daarbij de cellulose zelf nog heelemaal niet mishandeld is.

Prof. J. Böeseken heeft zich over het begrip cellulose opzettelijk voorzichtig uitgelaten. Wat we na reiniging krijgen, noemen we cellulose. Men kan vragen, of de cellulose, die wij uit acetylcellulose door ontacetyleren terugkrijgen, weer dezelfde is als te voren. Wat het röntgenspectrum betreft, lijkt zij er op, maar de acetyleringssnelheid onder invloed van katalysatoren is voor de geregenereerde cellulose niet gelijk aan die van het oorspronkelijke materiaal.

Prof. Kruyt brengt naar aanleiding van het gesprokene de „kitstof” in discussie. Blijkbaar onderstelt men die om de zijdelingsche verbindingen der micellen met elkaar tot een vezel te verklaren. Verklaart ze die ook? Is de verklaring van de hechting der kitstof aan de cellulose niet even moeilijk als van twee cellulose-micellen aan elkaar? Heeft men wellicht veeleer omgekeerd het recht, zich af te vragen, wat houdt de micellen uit elkaar? Doorzien wij „restlos” het mechanisme van de hechting van een postzegel op een brief?

Dr. Ir. L. Hamburger somt een aantal analogieën van dit verschijnsel van verkleving op, die er de algemeenheid van doen zien. In onze jongensjaren tilden we met een nat leertje aan een touw een keisteen uit het plaveisel. We weten, dat twee vlakke glasplaten of twee afgevlakte metaal-platen door een dunne waterlaag stijf tezamen gehouden worden. Eveneens is aanzienlijke kracht nodig, om een bevochtigd stalen bolletje door een nauw aansluitende opening in een metaalplaat te drijven, waar het kogeltje in drogen toestand nog gemakkelijk doorheen gaat. In dit verband kan ook aan werkwijzen der (metaal-) ceramiek herinnerd worden, waarbij men den samenhang van het product verhoogt, door poeders van verschillende korrelgrootte zoodanig te mengen, dat de holten tusschen de grovere korrels door deeltjes van de fijnere poeders aangevuld worden. Men kan dezen gedachtengang ook op uiterst kleine korrels, met name die van moleculaire of atomaire afmeting, toepassen. Zoo kan de harding van ijzer door koolstof ten deele gezien worden als een vullen van holten tusschen groote atomen door kleine. In het algemeen wordt — ingevolge de fundamentele cohaesie-eigenschappen van alle materie — bij verhoogde stoffelijke vulling der ruimte winst voor den mechanischen samenhang verkregen. Proeven in het laboratorium van het Osram-concern met verschillende alliages (resp. verbindingen van metallieke elementen — met groote atomen — en metalloïden met kleine atomen) wijzen in de

zelfde richting.

Wat de cellulose betreft, meent Dr. H., dat men zich ook hier op het standpunt kan stellen: de cohaesie is het algemeene verschijnsel, dat tegengewerkt wordt door „fouten”, resp. „storingen” of „verontreinigingen”, die tot onvolmaakte aanraking aanleiding geven.

Bij den „opbouw” der stof is nu de kans, dat zulke storingen grooten invloed op den samenhang van lange moleculen met multiple, actieve functies uitoefenen, vooral dan gering, wanneer met deze multiple functies een gunstige verdeling van tot binding begeerige „hechtplaatsen” samenhangt. Deze factor kan tevens een anisodimensionale ordening nog bevorderen. Een typisch voorbeeld leveren hier de vloeibare kristallen, waarbij ondanks de „handicap” der vloeibaarheid toch (over een aanzienlijk temperatuurtraject) zwerm-vorming tot uiting komt en wel uitsluitend bij moleculen met langgerekten bouw, die aan bepaalde eischen van chemische constitutie voldoen (Vorländer). Een ander voorbeeld is het aantoonen van oppervlakte-anisotropie bij zeer uiteenlopende materialen oor aanhechting van moleculen met langgerekten bouw en bepaalde samenstelling, waarbij het gelukt, om richtingseffecten macroscopisch zichtbaar te maken (Zocher en Coper).

De beteekenis der aangeduide soort van lange moleculen voor het begripen van een zeer krachtige hechting kan voorts als bijzonder geval eener probleem-stelling beschouwd worden, waarbij men het achterblijven der reële cohaesie bij de theoretische waarde als waarschijnlijkheidsvraagstuk opvat. Men heeft daarbij dan de kans na te gaan, dat storingsoorzaken van secundaire aard aan de cohaesie (resp. adhaesie) afbreuk doen. Bij „sperrige” moleculen kan men dan een lokaal gebrek aan cohaesie nog ten deele als gevolg eener sterische hindering — t.o.v. een proces van wederzijdsche aanlegging — in den zin van Haber (1922) beschouwen.

Meer in het algemeen lijkt het gewenscht, er rekening mede te houden, dat de kwaliteit van aanhechting op verschillende plaatsen een ongelijke zal zijn. Hoewel men de oorzaak tot hechting tusschen micellen, die tezamen de vezelketen vormen en tusschen de fibrillen in het micel (en tusschen de moleculen, welke het fibril constitueeren) in beginsel op gelijksoortigen grondslag kan stellen, zal dus met een trapsgewijs proces van aanhechting rekening gehouden moeten worden. Op een gegeven oogenblik (resp. plaats) wordt daarbij de relatieve bouwfout (enz.) zoo ernstig, dat lokaal een verbreking van het onderlinge verband plaats vindt. Ingevolge de korte reik-wijdte der voor de cohaesie verantwoordelijke krachten, is reeds een betrekkelijk kleine „gaping” voldoende, om aan het verband ernstig afbreuk te doen. Anderzijds kan reeds een kleine hoeveelheid kitstof nog fouten verbeteren, holten aanvullen. Spr. vraagt zich vooral inzake het gedrag van zuivere cellulose af, of bij deze aanvulling ook niet reeds kleine, polaire water-moleculen een rol kunnen vervullen, welke de hechting ondersteunt, zoolang men zich tot passende hoeveelheden beperkt.

Prof. Van Iterson Jr. meent, dat zoowel verschillende reacties, die in de vezelcelwanden verlopen, als de problemen der zwelling noodzaken tot het aanemen van een tusschenstof tusschen de micellen.

Dr. Hamburger stelt zich voor, dat bij zwelling een

partieel uit elkaar drukken van in elkaar gehaakte deeltjes plaats vindt.

Prof. van Iterson merkt daartegenover op, dat bij ontwijken van het zwelmiddel het oude verband zich weer herstelt. Voor de wolharen heeft Speakman aangetoond, dat alleen kleine moleculen (tot C_4) zich tusschen de wolmicellen dringen, tenzij men ze eerst door een ander zwelmiddel uit elkaar heeft doen wijken. Daaruit blijkt, dat er tusschen de micellen bijzondere krachten werkzaam zijn.

Dr. C. P. A. Kappelmeier vraagt, of bij de genoemde lengte van 500 Å., breedte van 55 Å., ook een dikte van 55 Å in de derde richting werd bedoeld, hetgeen door Dr. Katz wordt bevestigd.

Ir. Hietink en de Heer D. J. Gerritsen vragen nadere toelichting betreffende de besproken kleuring van rameh met joodjoodkali.

Prof. van Iterson Jr. beschrijft de ramehvezel als eene met sterk parallel gerichte micellen, en daardoor broos. Hij bevat een hoog percentage cellulose, maar daarnaast een tweede stof, die met zeer verdunde jodiumoplossing een blauwe kleur geeft. Dit „amyloid” is waarschijnlijk geen fijn gedispergeerde cellulose. Men kent ook andere celwanden, die blauw worden met verdunde jodiumoplossingen en die vermoedelijk in hoofdzaak uit zulke amyloidbestanddelen bestaan. In die laatste gevallen zijn ze ook chemisch onderzocht en dan gaven ze naast glucose vaak ook andere hydrolyseproducten, zoodat men vermoedelijk aan hemicellulose moet denken. Ook de blauwe kleur is een andere dan van sterk gedispergeerde cellulose, of van door chemisch praecipiteeren uit oplossingen verkregen cellulose. De kleuring van kunstzijdevezel heeft bijvoorbeeld een nuance, te beschrijven als staalblauw, en die door een ander absorptiespectrum dan de bedoelde blauwe kleur van amyloidachtige celwandstoffen gekarakteriseerd is.

Ir. L. de Weerd vraagt, of kleurnuanceverschillen als met jodium gevonden, niet reeds alleen door verschil in wijde van intermicellaire ruimten kunnen worden veroorzaakt. Hem is een onderzoek bekend van Czaja ¹⁾, waarbij met een en dezelfde kleurstofoplossing verschillende plaatsen van den celwand verschillende kleuren aannemen. Als de oplossing gefractionneerd wordt, zoodat fracties van toenemenden dispersiteitsgraad ontstaan, bezitten deze fracties verschillende kleuren en blijkt, dat het al of niet aannemen van zulk een kleur door den celwand een functie van de deeltjesgrootte van de kleurstof is. Hij vraagt, of daarmee niet is aangetoond, dat de kleuring afhangt van de afmetingen der intermicellaire ruimten, en wijst op de consequentie, dat deze afmetingen dan met behulp van deze kleuringen bepaald zouden kunnen worden.

Prof. van Iterson Jr. antwoordt, dat betreffende proeven zijn gepubliceerd zowel door Czaja als door Ziegenspeck, dat echter conclusies betreffende het mechanisme van zulke metachromatische kleuringen als zeer voorloopig moeten worden beschouwd.

Prof. Kruyt merkt op, dat men in het algemeen zeer voorzichtig moet zijn met de „zeef”-voorstelling voor het aanleggen van een kleurstof. Hij denkt aan het onderzoek van Biltz in den van Bemmelen-band. Voor de doorlaatbaarheid worden regelmatigheden gevonden, die met de grootte symbaat verlopen, echter di-

¹⁾ Unters. über metachrom. Färb. von Pflanzengewebe, Planta, 11, 582 (1930).

rect doorbroken door constitutieve invloeden.

Ir. Houwink vraagt aan Dr. Katz, wat men uit het niet vinden van orientatie bij rekking van hoogpolymere stoffen mag concluderen.

Dr. Katz antwoordt, dat bij zetmeel, indien men eenmaal de micellen uit de oorspronkelijke ligging heeft losgemaakt, op geen enkele manier oriëntering opnieuw te bereiken is. Wellicht moet dit verklaard worden door den vorm van het micel, dat isodiametrisch of ongeveer bolrond zou kunnen zijn. Stoffen, die bij rekking zich goed oriënteren, hebben waarschijnlijk alle langwerpige micellen. Indien men de molecuul-lengte volgens Haworth afleidt uit het gehalte aan tetra-methylglucose (na methyleeren en zuursplitsing), dat men hoogstens naast de trimethylverbinding kan verkrijgen, dan volgt voor cellulose een molecuul ter lengte van 100 à 200 glucose-groepen, voor zetmeel van slechts 25. Samec heeft gevonden, dat er een zetmeeloplossing is (de z.g. solution parfaite d'amidon) waarvan het molecuul uit slechts 25 glucoseresten bestond. Zulke korte ketens zouden wellicht geen staafvormige micellen vormen. Voor „bakeliet”, phenol- of kresolformaldehyde-condensatieproducten nemen Meyer en Mark geen moleculketens aan, maar een polymerisatie, die in twee of drie richtingen verloopt. Bij het uiterste condensatieproduct, dat in geen enkele vloeistof meer oplost, zouden de deeltjes geheel door dwarsverbindingen aaneengehecht zijn. Zulke stoffen kunnen al evenmin oriënteren bij rekking.

Ir. Houwink meent, dat Meyer en Mark de eigenschappen van phenol en van kresolproducten op verschillende wijzen verklaren.

Aan Prof. Böeseken wordt nog gevraagd, met welke nauwkeurigheid een formule als $(\text{glucose})_{100}$ voor cellulose vaststaat.

Prof. Böeseken antwoordt, dat de uitkomsten voor cellulose van verschillende herkomst en die van verschillende onderzoekers voldoende overeenstemmen om het getal van 100 glucoseresten als de minimumlengte van het molecuul te beschouwen. De uitkomsten hangen echter wel af van hetgeen er te voren met de cellulose gebeurd is.

Ir. J. Straub merkt op, dat de uitkomsten van Haworth geen onderscheiding toelaten tusschen een enkelvoudige keten met één eindstandige groep en een molecuul bestaande uit een bundel van een aantal zulke ketens met vele eindstandige groepen.

Prof. Böeseken antwoordt, dat de ketens zijdelings vast met elkaar verbonden lijken, b.v. door attractie der al of niet veraetherde hydroxylgroepen, maar dat dit niet insluit, dat zij gezamenlijk één groot molecuul vormen.

Dr. Katz merkt op, dat ook andere proeven dan die van Haworth tot een lengte van het cellulosemolecuul van 100 of 200 $C_6H_{10}O_5$ -groepen leiden. Erich Schmidt vindt, dat in het cellulosemolecuul constant één carboxylgroep op 100 glucosegroepen aanwezig is. De koperreductie der cellulose, indien aan de eindstandige groep toegeschreven, leidt tot een molecuullengte van 96 glucosegroepen. Ook de osmotische proeven van Büchner en Samwel bij acetylcellulosen leiden tot het getal 100 à 200. Deze verschillende methoden leiden tot een zoo opvallende overeenstemming, dat dit getal veel kans heeft het juiste te zijn.

Dr. A. Oosterbaan betreurt de grootte beperking van het onderwerp; wetenschappelijk van belang zijn

hemicellulosen en pectinestoffen, economisch van belang vele andere toepassingen dan papier en kunstzijde. In het bijzonder vestigt hij de aandacht op de bereiding van furfurol uit cellulose-achtige stoffen in Amerika. Hij vraagt, of een der aanwezigen hem over de mogelijkheid van deze industrie voor Nederland kan inlichten.

Prof. van Iterson Jr. antwoordt, dat men er zich bij de voorbereiding van het symposium zeer beslist op heeft toegelegd, het onderwerp te beperken, zuiver te houden. Ook de technische voordrachten zijn opzettelijk op celluloseproblemen toegespitst. Hij heeft echter geen bezwaar — ofschoon buiten de orde — om iemand de gelegenheid te geven den Heer Oosterbaan van antwoord te dienen. Hiervoor meldt zich niemand aan.

Dr. Ir. A. L. van Scherpenberg merkt op, dat het voor inzicht in het verband tusschen de verschillende voordrachten gewenscht zou zijn de beteekenis te precisieren, die door verschillende sprekers wordt gehecht aan woorden voor blijkbaar groter en kleinere onderdelen van een stukje cellulose. De volgende woorden zijn gebruikt:

door Prof. Van Iterson: kristalliet, fibril, vezel;
 door Prof. Böeseken: molecuul, glucose-ringen;
 door Prof. Kruyt: molecuul, micel, polyoon;
 door Dr. Katz: molecuul, fundamenteele cel.

Prof. Kruyt vraagt deze zeer gerechtvaardigde principiele vraag te mogen beantwoorden. Onder het molecuul verstaan we de enkelvoudige lange keten van ongeveer honderd glucose-ringen met zuurstof als brug. Het micel is de kleine groep van naast elkaar liggende zulke moleculen, die in oplossing als geheel zich verplaatst, de kinetische eenheid. Zijn ze nog intact, dan beschouwt men ze als „primaire deeltjes”, zijn ze samengetreden, dan vormen ze een polyoon.

De kristalliet is de drager van de eigen dubbele breking, ongetwijfeld de micel, met haar parallel gerichte kettingmoleculen. Het fibril is de dunne langerekte micellenketen, welke ook microscopisch kan worden herkend. De fundamenteele cel is de kleinste eenheid, die zich in de cellulose periodiek herhaalt, wanneer men van de onregelmatigheid, die de eindstandige glucosegroepen veroorzaken, afziet. Zij heeft de lengte van één glucosering.

De woord-keuze der verschillende sprekers staat in nauw verband met ieders speciale visie op het probleem, de werkelijke tegenstellingen in de begrippen vallen spreker eigenlijk erg mee.

Dr. van Scherpenberg dankt voor het bevredigend antwoord, en vraagt nog, wat men moet denken van het standpunt van Duclaux, wat betreft de verklaring van rek-krachtdiagrammen. Duclaux heeft in een vergadering der Société Chimique te Brussel geopperd, dat de cellulose in het algemeen niet gekristalliseerd zou zijn, doch eerst kristalliseert bij rek, en wel vlak voor het breken, en daardoor breekt²⁾.

Prof. van Iterson Jr. antwoordt, dat een dergelijk standpunt in tegenspraak is met alles, wat het experiment voor niet-gerekte cellulose heeft opgeleverd. Hij merkt daarbij op, dat de rek-krachtdiagrammen veelal ingewikkelde verhoudingen demonstreeren, die moeilijk te interpreteren zijn. Spreker treedt hier in bijzonderheden, welke hij in zijn nader uitgewerkte voor-

dracht heeft opgenomen en waarnaar hier kan worden verwezen.

De discussie wordt gesloten met dank aan de deelnemers.

676.1.06 : 539.2

DE VERANDERING VAN DE CELLULOSE BIJ HET MALEN IN DE PAPIERFABRIEK

door

E. L. SELLEGER.

Algemeene beschouwingen. Wanneer in eene papierfabriek over „cellulose” gesproken wordt, bedoelt men hiermee houtcellulose; andere grondstoffen worden bij hun soortnaam genoemd, zooals linnen (linnen en katoen), stroostof en houtslip. De houtcellulose verkrijgt men uit dennen- of loofhout door koking met natronloog of calciumbisulfiet en daarop volgende bleeking.

Onder maling verstaat men de bewerking in den hollander, een ovalen trog, door een niet-doorloopen den middenwand gevormd tot een gelijkvormige goot, waarin de papierpap tusschen wals en grondwerk gekneet, gewreven, uit elkander gerukt en gedeeltelijk gesneden wordt. De wals en het grondwerk zijn voorzien van stompe bronzen of stalen messen; door nu de wals meer of minder, of in het geheel niet op het grondwerk te laten drukken, door meerder of minder gewicht en omwentelingssnelheid van de wals en door meerdere of mindere concentratie van de vezelbrij, krijgt men verschillende effecten bij de maling.

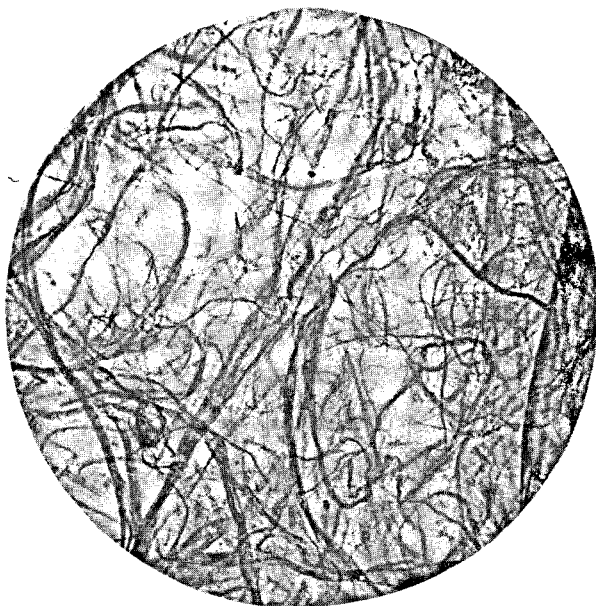
In den hollander worden alle bestanddeelen aan de papierpap toegevoegd, die voor de bepaalde papiersoort noodig zijn en is de juiste „graad van maling” bereikt, dan brengt men de pap in verdunnen toestand in de roerkuipen, waar de massa in homogene suspensie blijft, om van hier uit op de papiermachine uit te vloeien. Hier wordt de nog sterker verdunde massa op een koperdoek zonder eind gebracht, waar de papierbaan tot een natte film gevormd wordt, welke tusschen walsen uitgeperst en ten slotte op met stoom verhitte droogcilinders gedroogd wordt en eindelijk opgerold.

Het gedrag van verschillende cellulose-soorten in den hollander is zeer verschillend. Er is een groot verschil in het gedrag van hennep, vlas en katoen aan den eenen kant en hout- of stroocellulose aan den anderen kant. De veel krachtigere vezel van de eerste groep laat een sterker aangrijpen toe, terwijl de tweede groep een voorzigtiger werkwijze eischt; maar bij die tweede groep heeft men alweer eene gelijksoortige verhouding bij het verwerken van dennenhoutcellulose aan de eene en loofhout- en stroocellulose aan de andere zijde.

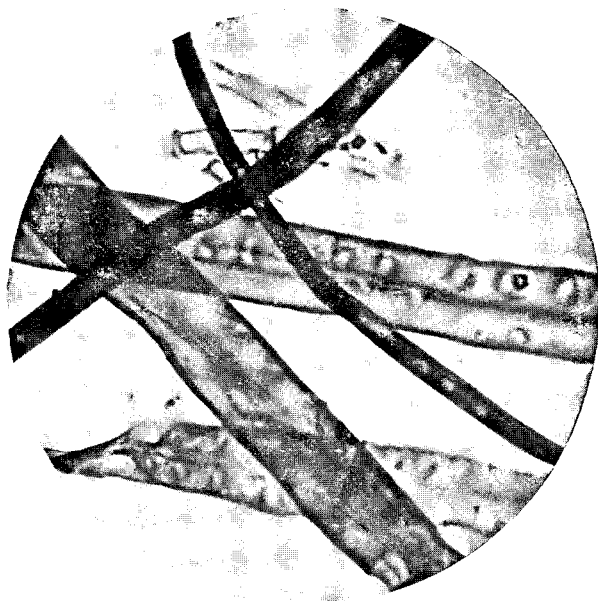
Loofhout en de stroosorten geven een veel fijnere en kortere celvezel dan naaldhout, zoodat men bij het maalproces deze niet moet verkorten of beschadigen, maar slechts door de knedende en wrijvende werking tusschen hollander-wals en grondwerk soepel en buigzaam maken.

Zeer interessant is echter de structuur der celvezels van naaldhout; men onderscheidt hierbij twee sterk uiteenlopende vezelvormen, de spoelvormige z.g. „wintervezel” en de lintvormige „zomervezel”. Men

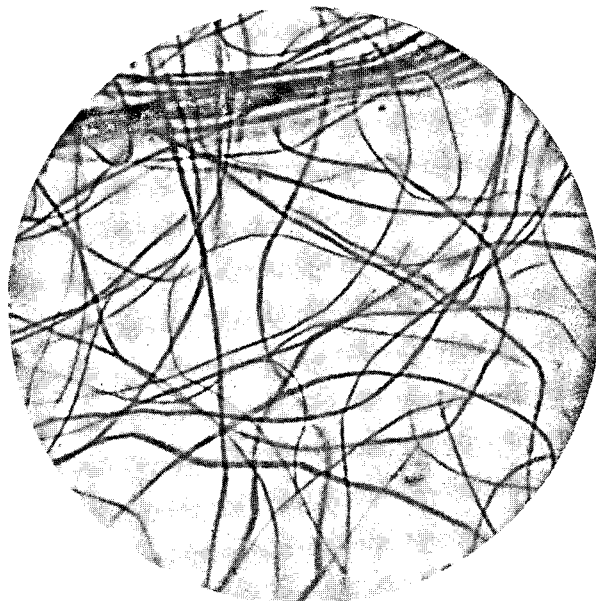
²⁾ Het officiële verslag der vergadering vermeldt deze opvatting van Duclaux niet: Bull. soc. chim. Belg. 41, 1—29 (1932).



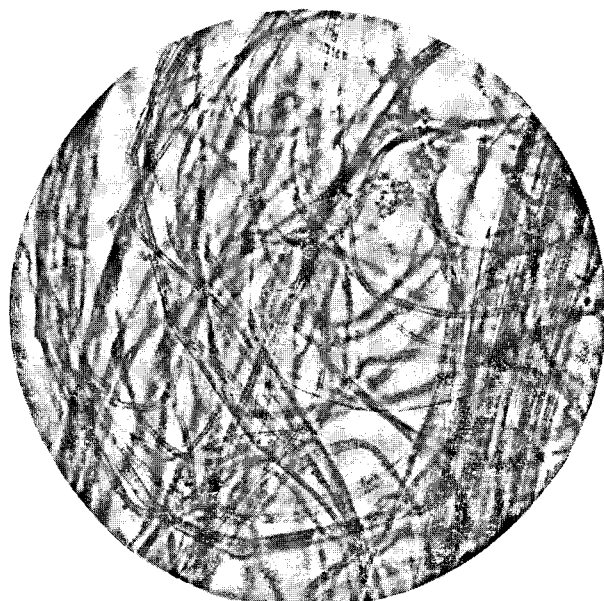
Zeer sterk gefibriliseerde ramehvezels uit „Oxford India”-papier.



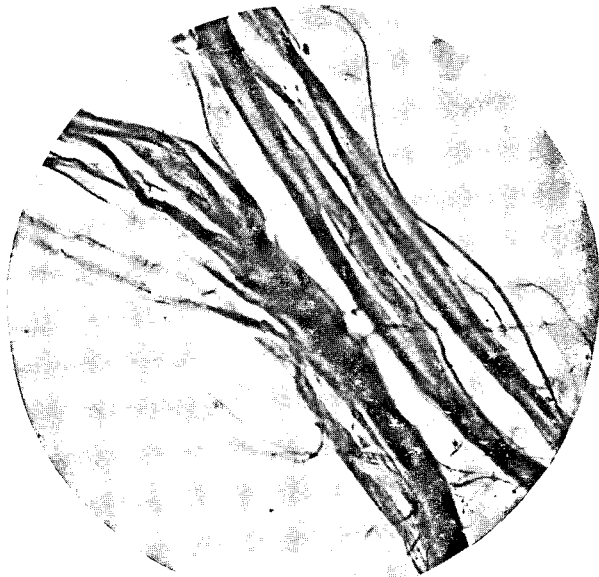
Cellulose uit naaldhout (beide vezelsoorten vertoonend).



Ananashalfstof (geïsoleerde vezels).



Ananas (vezelbundel).

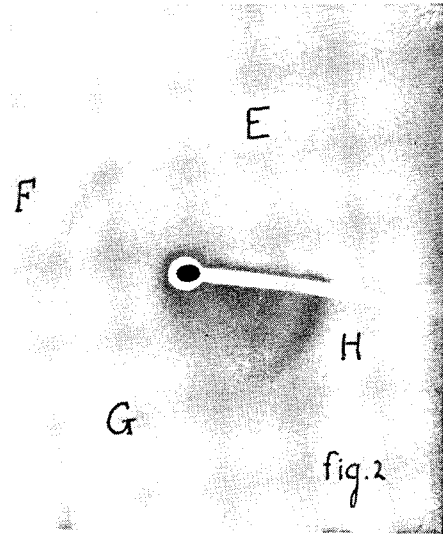
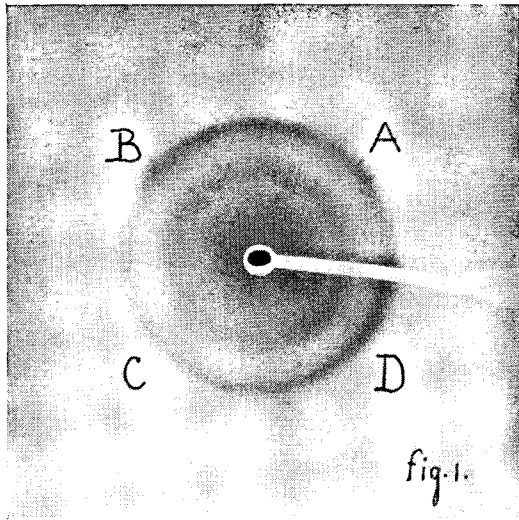


Gemalen ramehvezels uit papier Normaal 1.



Memorialis pentandra (geïsoleerde vezels).

Behoort bij de voordracht van Ir. L. de Weerd.



Behoort bij de voordracht van Dr. H. L. Bredée.

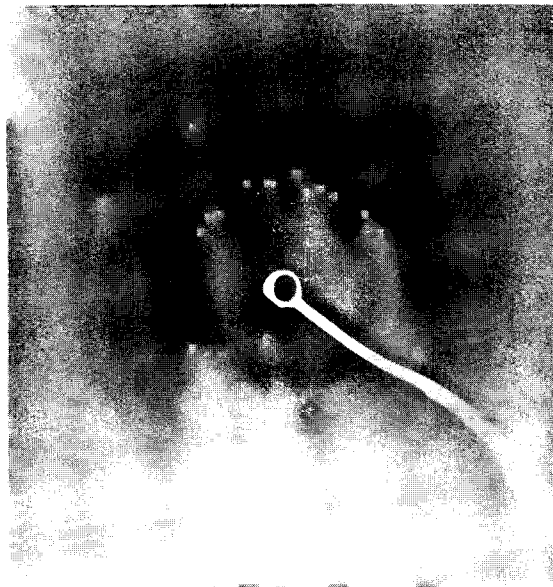


Fig. 3. Röntgenspectrum van kunstzijde, met zwakke spanning gesponnen
(bundel parallele kunstzijdevezels; vezelrichting vertikaal).

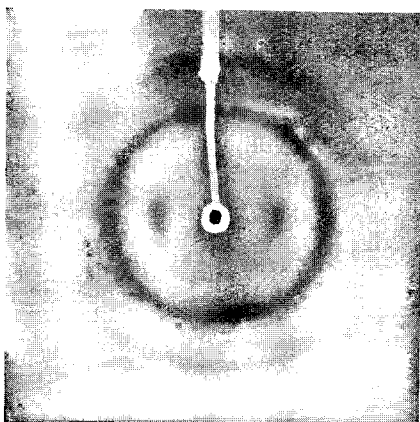


Fig. 4. Röntgenspectrum van kunstzijde, met vrij groote spanning gesponnen
(parallele bundel kunstzijdevezels; vezelrichting vertikaal).

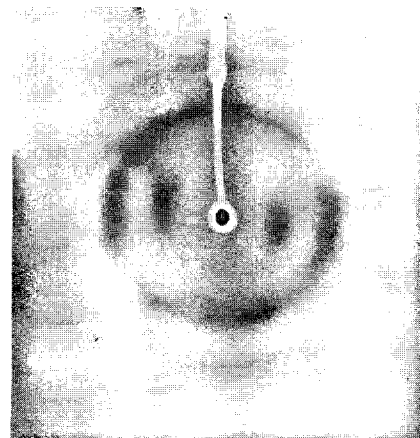


Fig. 5. Röntgenspectrum van kunstzijde, met grootere spanning gesponnen
(parallele bundel kunstzijdevezels; vezelrichting vertikaal).

zou deze vergelijking kunnen treffen, dat de eerste vlasachtige en de tweede katoenachtige eigenschappen heeft. De z.g. wintervezel is dikwandig, cilindrisch en wat stug, de zomervezel daarentegen dunwandig, plat, vol hofstippels en plooibaar. Er is dus een merkbaar verschil in de eigenschappen van cellulose uit naaldboomen, die in het hooge Noorden gegroeid zijn en die uit Zuidelijke streken. Bij de verwerking in den hollander moet men hiermede terdege rekening houden. Ook het kook- en bleekproces heeft een belangrijken invloed op de eigenschappen van de cellulosevezel.

Bouw en structuur van den hollander, het aantal en de breedte der messen, de stofconcentratie, de snelheid van de stofcirculatie, al deze en nog meer bijzonderheden bepalen het effect der maling in den hollander. De papierfabrikant zoekt zijn weg hierin door ervaring en veel van de persoonlijkheid van den papiermaker vindt uitdrukking in het hollanderwerk, hetgeen vooral bij de betere papiersoorten tot uiting komt.

Het malen zonder verslijming. Bij het maalproces wordt de vezel gedeeltelijk verkort, gedeeltelijk in fibrillen uit elkander gerukt en gedeeltelijk verslijmd. Hoe korter het maalproces duurt, hoe minder verslijming optreedt. Aangezien voor bepaalde papiersoorten de vezellenge verminderd moet worden, is eene verkorting door maling noodig en wil men hierbij zoo weinig mogelijk slijmvorming veroorzaken, dan dient de massa dus krachtig en met niet te stompe messen aangegrepen te worden, waarbij ook op de stofconcentratie gelet moet worden. Hoe geringere concentratie, hoe minder de vezels elkander bij de maling beschermen kunnen en hoe beter zij verkort kunnen worden zonder de knedende en wrijvende werking, die fibrillisatie en slijmvorming veroorzaken.

De noodzakelijkheid van deze maalwijze doet zich voor bij papiersoorten, die groote doorlaatbaarheid of zuigvermogen moeten bezitten of, weinig invloed mogen ondervinden van atmosferische veranderingen, als vocht en droogte, warmte en koude. Voorbeelden zijn filtreer- en vloeipapier en papier voor bepaalde drukprocédés. Het effect is dus een weinig „werkend” papier, maar ook geen papier van groote sterkte, daar deze maalwijze geringer samenhang der vezels meebrengt.

De verslijming. De noodzakelijkheid der verslijming vloeit voort uit de eischen aan het papier gesteld, die dus tegengesteld zijn aan de zoeven genoemde. Voor eene sterke verslijming is een langdurig maalproces noodig. Wanneer de vezels hierbij niet te veel verkort mogen worden, zal bij de maling de wals niet te diep ingesteld mogen worden, de messen moeten stomp zijn en de stofconcentratie zoo sterk mogelijk. Voor sommige papiersoorten gebruikt men maalwalsen van steen en ook grondwerken uit dit materiaal, waarbij het profiel zoodanig gekapt is, dat eenigszins de werking van zeer stompe messen bereikt wordt. Hierbij is echter van snijden geen sprake en heeft men uitsluitend met eene knedende en wrijvende werking te maken. Deze soort maling zal de vezel vooral in de natuurlijke splingrichting uiteen doen vallen en dus fibrilliseeren, terwijl bij langdurig voortgezette maling meer en meer slijmvorming optreedt, welke vorming

men verklaart door de wrijving en de temperatuur, die bij het malen stijgt.

De hollander maler constateert de meerdere of mindere slijmvorming door met de hand in den hollander te grijpen en de stof tusschen zijn vingers uit te persen bij het sluiten van de hand.

Met het toestel van Schopper voor de bepaling van den malingsgraad drukt men dit „gevoel” in cijfers uit, doch het gevoel van den ervaren hollander maler geeft meer verscheidenheid van aanwijzing dan het apparaat van Schopper.

Van belang is, dat men voor eene goede verslijming een vezelsoort moet hebben, die voldoende sterk is om aan de mechanische werking zoodanig weerstand te bieden, dat zij niet te kort gemalen wordt. Hoe beter de vezel zich laat fibrilliseeren, hoe beter zij zich zal laten verslijmen, aangezien de fibrillen een grooter oppervlak voor de mechanische werking bieden. Mijne ondervinding is, dat deze eigenschap reeds te voren bij het microscopisch onderzoek van de vezel bepaald kan worden, niet alleen door den vezelvorm na te gaan, maar vooral bij de beschouwing met tweevoudig of eenvoudig gepolariseerd licht. Hoe sterker polarisatie waargenomen wordt, of dichroïsme bij bepaalde kleuring, hoe beter de vezel zich in fibrillen verdeelen laat. Dit hangt geheel samen met de gerichtheid der kristallieten.

Men heeft gemeend, dat de verslijming niets anders was dan eene voortgezette fibrilliseering, maar er is een duidelijk verschil in gedrag tusschen papier uit fijne fibrillen opgebouwd of uit grootendeels in slijm veranderde vezels.

Bij microscopisch onderzoek kan men zelfs slechts door den druk der prepareernaalden reeds constateeren, dat een vezel neiging heeft in fibrillen uiteen te vallen. Dit is bij rameh te zien, maar vooral bij een ander lid der urticaceae, de memorialis pentandra, de langste en breedste celvezel, die ik gevonden heb.

Bezie men deze vezels en daarnaast de ananasvezelbundel, die gedeeltelijk in de celvezels uiteen is gevallen, dan ziet men merkwaardige verhoudingen en geeft de memorialis of zelfs de rameh-celvezel met hare door maling verkregen fibrillen ongeveer hetzelfde beeld als de ananasvezelbundel met de hieruit losgemaakte celvezels. Uit papiertechnisch oogpunt heeft men hier dus betrekkelijk dezelfde verhoudingen.

De vezelslijm staat hier geheel naast als eene structuurlooze massa, de kristallieten buiten beschouwing gelaten.

De werking der slijmvorming op de eigenschappen van het papier. In de eerste plaats veroorzaakt de verslijming een langzamere ontwatering van de stof op het koperdoek, waardoor de vezelmassa langer in suspensie blijft en door de schuddende beweging van de zeefafel een intensievere vervilting ondergaat met als direct gevolg een sterker papier.

De cellulose-slijm vormt bij droging een harde hoornachtige massa; het papier zal dus hard en hoornachtig aanvoelen en tevens meer doorzichtig zijn, dan wanneer de vezel niet verslijmd was.

Het papier zal echter ook „werken”; men bedoelt hiermede, dat het de neiging heeft om te krullen en te golven, vooral bij verandering der lucht-vochtigheid; ook bij drukprocédés, waarbij het papier vochtig wordt, zal men moeilijkheden ondervinden.

Analogie tusschen papiervorming en processen, die bij de filmvorming een rol spelen. De papiervorming heeft plaats op het doek van kopergaas zonder eind, dat over de schuddende zeefafel der papiermachine loopt. De circa $\frac{1}{2}\%$ vezel bevattende melkachtige massa stroomt na zuivering in zand- en knoopen-vanger op den invoerwagen der papiermachine. Deze wagen bepaalt de breedte van de papierbaan, terwijl twee of drie sluizen de melkachtig vloeibare masse opstuwen, waarna deze met meer of mindere stroomsnelheid door de spleet, gevormd tusschen den onderkant van de sluis en het voortijlende doek, uitstroomt op het koperdoek en langs de steunwalsen (z.g. registerwalsen) haar water verliest.

Er vormt zich dadelijk bij het uitstroomen een vezellaag op het doek, terwijl de zich daarboven bevindende vloeibare massa langzamer haar water door het eerst gevormde vlies verliest. Hierbij worden de gesuspenderde vezels door de regelbare schuddende beweging van de zeefafel in elkander verstrengeld en laag na laag vormt zich het papierblad, dat verder uitgeperst en gedroogd wordt.

Er vormen zich op deze wijze twee onderscheiden oppervlakken aan het papier. De onderzijde bestaat uit het eerst afgezette vezelvlies, dat zich in de uitstroomingsrichting constitueert, terwijl de bovenzijde der laag uit min of meer gelijkmatig in elkaar verstrengelde vezels gevormd wordt.

Bij het bekijken van de metaaldoekzijde van het papier met schuin opvallend licht, kan men ook gewoonlijk de schikking der vezels volgens de uitstroomingslijn duidelijk zien, het papier ziet er gevlamd uit. De bovenzijde daarentegen ziet er homogeen en rustig uit.

Het is begrijpelijk, dat de samenhang der vezels in de onderlaag geringer is dan in de bovenlaag, zoodat bij drukprocédés, die een sterk zuigende werking op het papier uitoefenen, het noodzakelijk is, dat men scherp onderscheid maakt tusschen de beide kanten van het papier en bij eenzijdige bedrukking steeds de bovenzijde bedrukt. Ook bij radeeren kan men het verschil in vezelsamenhang bemerken.

Met de persen der papiermachine en het drogen kan men nog invloed uitoefenen op de eigenschappen van het papier, maar in hoofdzaak worden deze bepaald door de maalwijze en de wijze, waarop de ontwatering op het doek gebeurt.

Naast de juiste keuze van vezelmateriaal en verdere toevoegsels, ligt de kunst van het papier maken in het hierboven genoemde.

Conclusie. In vele opzichten is er analogie tusschen het proces, dat zich afspeelt in de vorming van het papierblad, en in dat van andere filmen; het verschil tusschen papierfabricage en de kunstzijde- of cellophane-industrie, is, dat de eerste gegroeid is uit een zuiver empirisch handwerk, terwijl de industrieën, gebaseerd op het verwerken van cellulose-oplossingen tot draden of filmen, voortgekomen zijn uit wetenschappelijk laboratoriumwerk.

De papierfabricage oriënteert zich echter hoe langer hoe meer in de richting van eene wetenschappelijke industrie, waar laboratorium-research-werk een onmisbaar element is geworden.

676.2 : 539.216

DE ORIËNTEERING DER VEZELS IN HET PAPIERBLAD

door

L. DE WEERD.

Zie de figuren afgedrukt op kunstdrukpapier tegenover pag. 54.

De spreker heeft van den voorzitter de gelegenheid gekregen om in overleg met Ir. Selleger diens voordracht aan te vullen met een mededeeling over de oriënteering der vezels in het papierblad. Tot nu toe maakt men voor het verkrijgen van een indruk van deze oriënteering alleen gebruik van de vergelijking der mechanische eigenschappen (trekvastheid resp. breek lengte, en kreukelweerstand volgens Schopper) in de twee hoofdrichtingen, of van de rek bij bevochtiging volgens Fenchel¹⁾. Aangezien deze grootheden op gecompliceerde wijze afhangen van de oriënteering der vezels en van nog andere factoren, heeft spr. nagegaan, of de frequentie van de ligging der vezels in een bepaalde richting afgeleid kan worden uit den vorm, die een inkt- of vetvlek in papier aanneemt, wanneer men de vloeistof langzaam op één punt toevoert, en capillair laat wegtrekken. Spr. vertoont eenige typische aldus verkregen vlekken, die den vorm hebben van ellipsen met assenverhoudingen van resp. 1 : 1 en 5 : 6. Qualitatief is deze methode in bepaalde gevallen wel te gebruiken, doch de praktische toepassing blijft beperkt.

Dr. Katz heeft spr. nu voorgesteld om een aantal typische papiersoorten röntgenografisch te onderzoeken, en met groote welwillendheid de opnamen in zijn laboratorium laten maken²⁾. Spr. vertoont eenige röntgenogrammen van papieren met groot en met klein verschil in eigenschappen in de beide hoofdrichtingen. Fig. 1 is de R.-opname \perp het papierblad van een lomp papier met breek lengten van resp. 6740 en 6970 Meter (verh. 1 : 1)³⁾. Het negatief vertoont zeer weinig verschil tusschen de zwartingen van den cirkel ABCD ter plaatse van de middellijn AC // de machinerichting, en ter plaatse van de middellijn BD \perp daarop. Fig. 2 is de overeenkomstige opname van een Japansch papier met breek lengten van resp. 1780 en 13800 Meter in de beide hoofdrichtingen (verh. 1 : 8)⁴⁾. De bevoorrechte oriënteering der vezels in de richting EG, zich manifesterende als een sterkere zwarting der sectoren ter weerszijden van de \perp EG staande lijn HF, is duidelijk uit het röntgendiagram af te lezen.

In het laboratorium van Joh. Enschedé en Zonen zijn nu een aantal papieren gesplitst, zoodat de onderlaag (zeefkant) en de bovenlaag (viltkant) afzonderlijk röntgenografisch konden worden onderzocht. Spr. projecteert eenige van deze opnamen, die een markante oriënteering in de machinerichting bewijzen in de laag, die zich het eerst op het kopergaas heeft afgezet (type fig. 2), terwijl in hetzelfde papier de vezellaag, die zich daarna, dus boven op de eerste,

¹⁾ K. Fenchel, Papierfabr., Fest- und Auslands-Heft 1926, 98—103.

²⁾ Spr. stelt het op prijs, op deze plaats zijn bijzonderen dank uit te spreken voor de buitengewone vriendelijkheid, waarmee Dr. Katz zijn voorlichting en medewerking bij dit onderzoek heeft gegeven.

³⁾ De bijbehorende trekvastheden zijn resp. 4.6 en 4.8 kg/mm².

⁴⁾ De bijbeh. trekvastheden zijn resp. 0.63 en 5.1 kg/mm².

heeft gevormd, slechts een gering verschil in oriëntering in de twee hoofdrichtingen vertoont.

Spr. deelt mee, dat met de quantitative uitwerking door fotometreeren der negatieven een begin is gemaakt. Hij beveelt het röntgenografeeren van zorgvuldig gesplitste papieren aan als een nieuwe methode ter bestudeering van de structuur van het papierblad, en richt tot Prof. van Iterson de vraag, of deze op zijn nieuwe proefpapiermachine de factoren, die deze structuur bepalen, en de eigenschappen, die daardoor in het gereede papierblad gelegd kunnen worden, verder in onderzoek zou willen nemen.

Discussie na de voordrachten van Ir. E. L. Selleger en Ir. L. de Weerd.

Prof. van Iterson Jr. merkt op, dat de door Ir. de Weerd beschreven proef haar analogon vindt in eene, die spreker met vezels en cellophaan uitvoerde. Door Ambronn is de toepassing van poeder van zilvernitraat voor het aantoonen van anisotropie beschreven. Een vezel met AgNO_3 bestrooid en eenigen tijd aan het licht blootgesteld, vertoont, wanneer één enkele nicol wordt ingeschakeld, kleurverschil naar de richting. De ontstane vlekjes — en hierin ligt de overeenkomst met de proef van Ir. de Weerd — bleken nu aan spreker niet rond te zijn, maar elliptisch. Evenzoo ontstaan in cellophaan dichroitische ellipsjes. Hetzelfde verschijnsel is ook bij wolharen waargenomen door W. J. Schmidt.

Prof. van Iterson Jr. vraagt voorts aan Ir. Selleger, of de aard van een papiersoort in hoofdzaak door de eigenschappen der vezels beheerscht wordt, dan wel of de aard der vervilting den doorslag geeft.

Ir. Selleger antwoordt, dat de papiermaker door techniek van bewerking tegemoet komt aan hetgeen de vezel in eigenschappen voor het te bereiken effect tekort schiet. Alleen zoo is het mogelijk, betrekkelijk goedkope grondstoffen te verwerken. Verschil in intensiteit van dichroïsme gaat parallel met verschil in technische eigenschappen der grondstof. Sterker dichroitische vezels splijten gemakkelijker tot fibrillen uiteen.

Dr. van Rossem vraagt, of men onderscheiden moet tusschen fibrillizeeren en verslijmen.

Ir. Selleger antwoordt, dat men het verslijmen vroeger eenvoudig als een verdere trap van fibrillizeeren heeft beschouwd. Er is echter principieel verschil. Fibrillizeeren is de zuiver mechanische verandering, die in alcohol en in water op gelijke wijze kan geschieden. Voor het verslijmen speelt daarentegen het medium, water of alcohol, een groote rol. Van welken aard de verandering van de massa of het oppervlak der cellulosedeeftjes bij het verslijmen is, weten wij eigenlijk niet. Röntgenopnamen van Dr. Katz hebben nog geen constante resultaten opgeleverd.

Dr. Ir. L. Hamburger oppert de mogelijkheid, dat de verslijming een „slijtage”-proces zou zijn, d.w.z. een zeer verfijnd proces van mechanische afrukking van kleine molecuul-complexen uit het oppervlak. Hij wijst erop, dat slijpen en polijsten bij vele andere materialen aanleiding geeft tot mechanische afbraakproducten, die zich — wat hun eigenschappen aangaat — tot het oorspronkelijke materiaal op soortgelijke wijze verhouden, als verslijmde producten tot de papierstof, waaruit ze gevormd worden.

Ir. Selleger deelt mede, dat warmte — ook reeds de wrijvingswarmte — de verslijming versnelt. Het proces moet echter de massa der vezel aantasten, want de aard der kristallen verandert, zooals blijkt uit het verschil in polarisatie.

Dr. Ir. L. Hamburger vestigt er de aandacht op, dat een geduldig voortgezet slijp- of polijstproces ten slotte ook de geheele massa in slijp- en polijst-stof omzet.

Ir. D. J. van Wijk vraagt, hoe het mogelijk is, dat de röntgenfoto inzicht geeft in de ligging der vezels in papier.

Dr. Katz antwoordt, dat inderdaad slechts gegevens worden verkregen voor de richtingsverdeling der kristallieten. Indien deze echter alle ongeveer parallel met de vezelas liggen, dan kan uit de uitkomst geconcludeerd worden over de richtingsverdeling der vezels. De spiraaldraad van katoen zal echter complicaties geven.

De Heer F. M. Muller vraagt, of de verslijming kan worden toegeschreven aan pectine en hemicellulose, die tusschen de fibrillen uitgespoeld worden.

Prof. van Iterson Jr. antwoordt hierop ontkennend: het is mogelijk de massa van de vezel in slijm te laten overgaan.

Ir. Hietink vraagt inlichting over de verschillende beoordeeling van de rameh-vezel.

Ir. Selleger antwoordt, dat rameh voor sommig papier wel geschikt is: fibrillizeerbaar. In weefsels worden geheel andere eischen gesteld, speciaal aan den vezelbundel, en dan is de broosheid van de rameh-vezel, gevolg van de fraaie paralleliteit der fibrillen, een bezwaar.

Prof. van Iterson deelt mede, dat eveneens door deze oorzaak rameh-papier voor bankbiljetten niet altijd heeft voldaan. Het brak te gemakkelijk op de vouwen. Alleen Frankrijk gebruikt het, en wel zoo veel mogelijk tot fibrillen uiteengemalen, dan is 't beter te buigen.

541.18 : 677.463.021.1/4

DE COLLOIDCHEMIE VAN HET
VISCOSBEREIDINGSproces

door

J. G. WEELDENBURG.

De toepassing der colloïdchemische methoden op het viscosbereidingsproces heeft tot nog toe zeer weinig opgeleverd. Dit is voornamelijk veroorzaakt door de groote moeilijkheden, die zich hierbij voordoen.

Wij hebben hier het zoo gecompliceerde colloïd cellulose in een van zijn meest gecompliceerde oplossingen, Hess heeft dit zeer kernachtig uitgedrukt toen hij zeide: „Die Viskose ist ein elendes Kolloïd”.

Dit alles zal het duidelijkst blijken, wanneer wij de verschillende bewerkingen, die de cellulose in een viscoskunstzijdefabriek ondergaat, systematisch na-gaan.

1e. Als grondstof komen voornamelijk twee soorten cellulose in aanmerking, n.l. sulfietcellulose en ka-toenlinters. Vooral in de sulfietcellulose zijn er nog zeer veel soorten, doordat b.v. de cellulosefabrieken gelegen zijn in een koud of in een gematigd klimaat,

of dat wordt uitgegaan van jong of oud hout. Verder ontstaan nog verschillen bij de bewerking der sulfietcellulose, voornamelijk door meer of minder sterk bleeken. Een zeer bijzondere soort sulfietcellulose is nog de α -fibre, die in hooge mate vrij is van in loog oplosbare hemicellulose.

Uit al deze uiteenlopende grondstoffen is een goede kunstzijde te maken, die wel niet in alle gevallen identiek is, maar waarvan de eigenschappen toch veel minder verschillen, dan men zou verwachten. Dit wordt waarschijnlijk veroorzaakt, doordat in een bepaald stadium van het procédé een afbraakproces wordt toegepast, waarbij steeds ongeveer eenzelfde micelgrootte wordt bereikt.

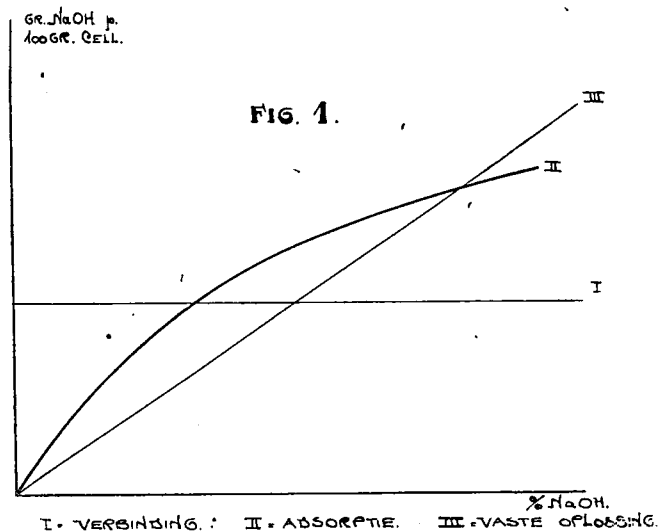
Past men dit afbraakproces niet toe, dan komen zeer duidelijke verschillen tot uiting in de viscositeit der viscose. Vooral de bleekgraad heeft hierop een grooten invloed: hoe sterker gebleekt is, hoe dunner de viscose. Ook door mechanische voorbehandeling der cellulose kan de viscositeit der verkregen viscose verlaagd worden, o.a. door droog vermalen, slijmig vermalen in den hollander, of verhitten.

2e. De eerste bewerking, die de cellulose ondergaat is het drenken in natronloog, waarvoor ca. 18% de gunstigste concentratie is. Hierbij treedt een sterke zwelling op: de vezels worden dikker en korter. Tevens wordt NaOH door de cellulose opgenomen.

Een zeer groote hoeveelheid arbeid is door verschillende onderzoekers verricht om na te gaan, hoe deze NaOH door de cellulose wordt opgenomen, of hier een scherp gedefinieerde chemische verbinding ontstaat, of we met een zuiver adsorptieverschijnsel te doen hebben, of dat een vaste oplossing gevormd wordt. Graphisch voorgesteld zien deze drie gevallen er als volgt uit (fig. 1).

Hierop diep in te gaan zou mij te ver voeren. Ik wil alleen even de voornaamste methoden noemen, die toegepast zijn, om U een idee te geven van de moeilijkheden, die zich hier voordoen.

A. Het meest voor de hand ligt het isoleren der gevormde natroncellulose door uitwasschen van de overmaat NaOH. Hiervoor leent zich alleen alcohol. Wanneer ik U nu echter mededeel, dat een klein wa-



tergehalte van den alcohol of een te hooge temperatuur al voldoende zijn om al het NaOH weg te wassen, dan zult U het wel met mij eens zijn, dat deze

methode ons geen zekerheid geeft, dat we werkelijk isoleren, hetgeen in evenwicht met de loog aanwezig was.

Volgens deze methode zijn in den regel adsorptiekrommen gevonden (Gladstone¹), Hübner en Teltcher²), Rassow en Wadewitz³).

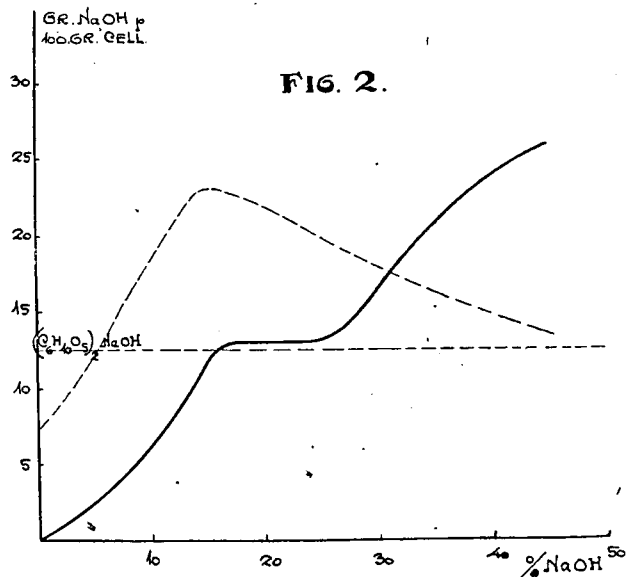
B. Door analyse van de loog voor en na het drenken werd indirect bepaald, hoeveel NaOH door de cellulose was opgenomen. Aan deze methode kleven nog grootere bezwaren, waarvan het voornaamste is, dat absoluut geen rekening gehouden wordt met de mogelijkheid van wateradsorptie, waarop de sterke zwelling toch wijst.

Langs dezen weg zijn in den regel krommen gevonden als in fig. 2, die wijzen op het bestaan van een verbinding van 2 $C_6H_{10}O_5$ -moleculen met 1 molecuul NaOH (Vieweg⁴), Karrer⁵), Heuser⁶)).

Tusschen 16- en 24%-ige NaOH treedt dus een horizontaal gedeelte op, overeenkomende met $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot NaOH$.

Beneden 16 en boven 24% wordt adsorptie aangenomen.

Soms zijn ook aanwijzingen gevonden voor een tweede horizontaal gedeelte bij de verbinding $C_6H_{10}O_5 \cdot NaOH$. Zooals reeds gezegd, moeten deze krommen met het noodige voorbehoud aanvaard worden, daar eventuele wateradsorptie bij de analyse verwaarloosd is. De gestippelde lijn in fig. 2 geeft schematisch de zwelling weer in NaOH van verschil-



lende concentraties. Deze staat waarschijnlijk in nauw verband met de wateradsorptie en vertoont een duidelijk maximum bij 12—14%. Het lijkt mij lang niet onwaarschijnlijk, dat het horizontale deel uit de cellulose-NaOH kromme zal verdwijnen, wanneer men met de water-adsorptie rekening houdt.

C. Einde vorig jaar heeft van der Want zijn methode gepubliceerd⁷). Deze brengt in de drenkloog een kleine hoeveelheid van een neutrale stof, die niet door de cellulose geadsorbeerd wordt en kan dan, door de

¹) J. Chem. Soc. 25, 610 (1872).

²) J. Soc. Chem. Ind. 28, 641 (1909).

³) J. prakt. Chem. 106, 266 (1923).

⁴) Ber. 40, 3876 (907); 41, 3269 (1908); 57, 1917 (1924).

⁵) Karrer u. Nishida, Cellulosechem. 5, 69 (1924).

⁶) Heuser, Niethammer u. Bartunek, Ibid. 7, 169 (1926).

⁷) Chem. Weekblad 28, 507 (1931).

uitgeperste natroncellulose te analyseeren, de hoeveelheid geadsorbeerd water bepalen. Deze methode lijkt mij zeer hoopvol en kan misschien den ouden strijd over de natroncellulose beslechten.

D. Over de röntgenographische methode, die door Dr. Katz behandeld is, kan ik hier zeer kort zijn. Ik wil dan ook volstaan met te vermelden, dat deze methode steun gegeven heeft aan de opvatting, dat een verbinding $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot NaOH$ gevormd wordt.

Het bestaan dezer verbinding wordt in de literatuur meer en meer aangenomen, waarbij dan nog in het midden gelaten wordt, of we hier een moleculaire verbinding of een alcoholaat hebben. Een argument tegen deze verbinding lijkt mij het feit, dat bij het xanthogeneeren gemakkelijk de verbinding $C_6H_9O_4 \cdot OCS_2Na$ ontstaat.

3e. Na het drenken volgt het persen tot ca. 3 maal het gewicht der cellulose. Hierbij ontstaat als afvalproduct de zgn. persloog, die verontreinigd is door opgeloste hemicellulose. Deze persloog wordt geregenereerd door dialyse met katoen of perkamentmembranen (Cerini).

De uitgeperste natroncellulose wordt dan gemalen tot zgn. witte kruimels en gerijpt. Deze rijping bestaat in een eenvoudige bewaring in losjes gesloten bussen en dient om een viscose met technisch bruikbare viscositeit te verkrijgen. Rijpt men niet, dan zijn de viscositeiten zeer hoog. Hoe langer de rijping duurt, hoe dunner de viscose wordt, tot tenslotte een vloeistof zoo dun als water verkregen wordt, die ook weer niet geschikt is voor kunstzijde-fabricage.

Gedurende de rijping der witte kruimel treedt waarschijnlijk afbraak der micellen op, zonder dat hierbij de vezelstructuur verloren gaat. De viscositeit der geregenereerde cellulose in koperoxyde-ammoniak, die veelal als maatstaf voor de micelgrootte gebruikt wordt, neemt gedurende de rijping der witte kruimel regelmatig af.

Deze afbraak wordt niet veroorzaakt door de inwerking der NaOH alleen, maar de zuurstof speelt hierbij een voorname rol. Dit volgt heel duidelijk uit het feit, dat onder loog bewaarde natroncellulose niet rijpt. Verder kan de rijping versneld worden door oxydatiemiddelen, vertraagd door reductiemiddelen. Katalytisch versneld kan de rijping worden door eenige typische zuurstofactivatoren als Fe, Ni en Cu. Ook bestralen met ultraviolet licht versnelt de rijping.

Absoluut voorkomen van de rijping der gemalen natroncellulose door buitensluiten der zuurstof is zeer moeilijk. In stikstof- of waterstofatmosfeer treedt altijd nog eenige rijping op, waarschijnlijk door geadsorbeerde zuurstof. Het proces komt dan echter spoedig tot stilstand.

Bij deze oxydatieve afbraak worden weinig reducerende stoffen gevormd. Het kopergetal neemt slechts weinig toe. Wel neemt toe de hoeveelheid in loog oplosbare cellulose (hemicellulose), terwijl de hoeveelheid NaOH afneemt onder vorming van Na_2CO_3 .

Weltzien en zum Tobel⁸⁾ lieten natroncellulose zeer geforceerd rijpen, n.l. in zuurstofatmosfeer bij 60° C. Zij vonden, dat voor elk molecule zuurstof, dat werd opgenomen, 2 molec. NaOH verdwenen en 1 molec. Na_2CO_3 gevormd werd. Dit proces kwam eerst tot stilstand als alle NaOH verbruikt was. In

één geval werden in totaal 3 at. O per molec. $C_6H_{10}O_5$ opgenomen.

4e. Wanneer de witte kruimel voldoende gerijpt is, wordt zij met CS_2 behandeld: gexanthogeneerd. Hierbij treedt verslijming op. In de praktijk worden ca. 3 molec. CS_2 gebruikt op 4 molec. $C_6H_{10}O_5$. Hiervan wordt dan nog ca. $\frac{1}{4}$ gebonden aan de NaOH, onder vorming van thiocarbonaat. Het gevormde cellulosexanthogenaat bevat dus ruim 1 xanth. groep per 2 molec. $C_6H_{10}O_5$. Xanthogeneert men met een overmaat CS_2 , dan is gemakkelijk te bereiken de verbinding met 1 xanth. groep aan elk $C_6H_{10}O_5$ -molec. In de literatuur komen eenige opgaven voor (Faust⁹⁾, Wolfenstein u. Oeser¹⁰⁾) omtrent xanthogenaten met 1.8 en 2 xanth.-groepen per molec. $C_6H_{10}O_5$. Ik meen de juistheid dezer opgaven echter te mogen betwijfelen, daar de toegepaste analysemethoden allerminst betrouwbaar zijn.

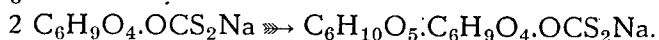
Het xanthogeneeren is een exotherm proces. De reactiesnelheid is evenredig met de CS_2 -dampspanning. Het cellulosexanthogenaat is nog veel gevoeliger voor zuurstof dan de natroncellulose, zoo sterk zelfs, dat in de xanthogeneertrommels tegen het einde van het proces, dat ca. 3 u. duurt, onderdruk ontstaat. Deze zuurstof wordt in hoofdzaak door de cellulose opgenomen en niet door de zwavelverbindingen. Dit blijkt uit het feit, dat xanthogeneeren in tegenwoordigheid van lucht een viscose met lagere viscositeit geeft, dan wanneer de zuurstof wordt buitengesloten.

5e. Het cellulosexanthogenaat wordt nu in verdunde loog opgelost tot viscose. Het meest opvallende aan deze viscose zijn wel de spontane veranderingen, die zij ondergaat: de kleur wordt donkerder, de viscositeit daalt eerst, om daarna weer te stijgen, tot tenslotte coagulatie optreedt. Deze spontane veranderingen der viscose vatten we samen onder den naam „rijping“. Deze rijping is in de techniek noodzakelijk om de viscose te brengen in de voor het verspinnen meest gunstige conditie. Het gemakkelijkst is de rijping te volgen aan de coaguleerbaarheid, wat in het bedrijf gebeurt met NH_4Cl - of $NaCl$ -oplossing. Jonge viscose is door 10%-ige chloorammoniumoplossing niet coaguleerbaar; hoe rijper zij wordt, des te geringere hoeveelheden NH_4Cl zijn voor coagulatie nodig.

Parallel met deze toeneming der coaguleerbaarheid gaat een verandering in den chemischen toestand van het molecule.

Volgens Cross en Bevan¹¹⁾, de uitvinders van het viscoseprocédé, gebeurt het volgende:

In zeer jonge viscose is aanwezig de verbinding $C_6H_9O_4 \cdot OCS_2Na$. In dit stadium is de viscose niet coaguleerbaar door alcohol. Nu krijgen we de volgende reactie:



Uit 2 moleculen xanthogenaat wordt dus een OCS_2Na -groep afgesplitst, die met NaOH reageert onder vorming van Na_2CS_3 . Deze verbinding wordt door alcohol geprecipiteerd, maar lost in water weer op. Dan wordt op dezelfde wijze gevormd de verbinding $(C_6H_{10}O_5)_3 \cdot C_6H_9O_4 \cdot OCS_2Na$, die niet in water, maar wel in verdunde loog oplosbaar is en ten-

⁹⁾ Ber. 62, 2567, (1929).

¹⁰⁾ Kunstseide 7, 1, 27, 74 (1925).

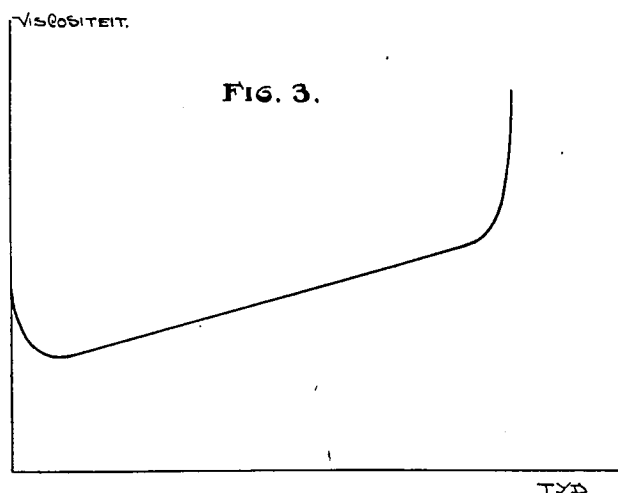
¹¹⁾ Researches on Cellulose.

⁸⁾ Papierfabr. 24, 413 (1926).

slotte vormt zich de verbinding $(C_6H_{10}O_5)_7 \cdot C_6H_9O_4 \cdot OCS_2Na$, waarbij spontane coagulatie optreedt.

Nog afgezien van het feit, dat Cross en Bevan hier een soort polymerisatie laten optreden, is dit schema te simplistisch. Deze vier trappen zijn niet scherp te onderscheiden. Gedurende de rijping treedt een continue toeneming op van de verhouding van het aantal $C_6H_{10}O_5$ -groepen tot het aantal xanthogenaatgroepen. Het verloop van deze chemische reactie is zeer interessant, maar hierop nu diep in te gaan zou mij te ver voeren.

Van de colloidchemische verschijnselen vallen de viscositeitsveranderingen het eerst op. Het viscositeitsverloop gedurende de rijping is in fig. 3 voorgesteld.



Eerst treedt een daling op. Na ca. 24 u. wordt een minimum bereikt; dan begint de viscositeit weer, vrijwel rechtlijnig, te stijgen tot coagulatie optreedt.

De daling der viscositeit in het begin wordt toegeschreven aan een nog doorgaand oplossen, dus kleiner worden der deeltjes. Roert men gedurende dit stadium, dan wordt het minimum sneller bereikt¹²⁾.

Voor de dan intredende regelmatige stijging worden verschillende oorzaken genoemd: verandering der hydratatiegraad, structuurvorming en verandering der deeltjesgrootte.

Veeel wordt over het hoofd gezien, dat door de rijping de chemische samenselling der viscositeit verandert: het gehalte aan NaOH neemt af, het zoutgehalte toe. Beide, maar vooral het eerste, veroorzaken een viscositeitsstijging, die echter niet groot genoeg is om de totale stijging te verklaren.

De invloed van het alkaligehalte op de viscositeit is weergegeven in fig. 4.

Bij 8—9% alkali treedt hier een minimum op. De gestippelde kromme in deze fig. geeft de tijd aan, die verloopt tot de viscositeit coaguleert.

Bij dezelfde NaOH-concentratie vinden we hier dus een maximum. Opgemerkt dient hierbij te worden, dat de snelheid, waarmee de chemische reactie verloopt, onafhankelijk is van de NaOH-concentratie.

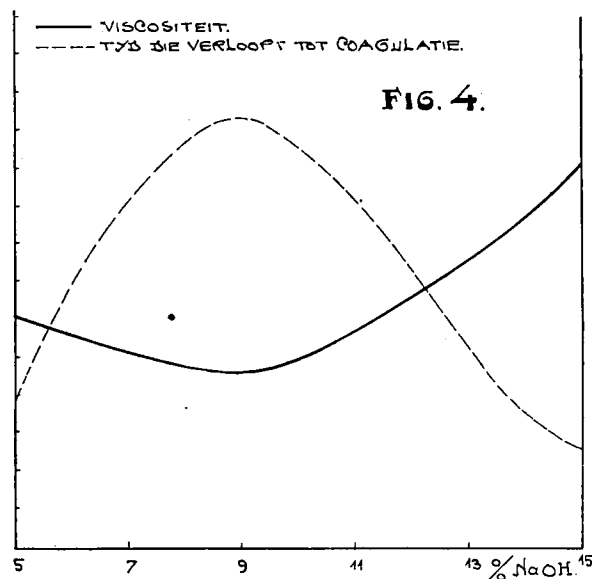
Structuurvorming gedurende de rijping is meermaalen aangetoond, maar is zeer gering.

R. O. Herzog¹³⁾ vindt, dat structuur gaat optreden bij NH_4Cl -getallen beneden 7, Takayoshi Mu-

¹²⁾ Heuser u. Schuster, *Cellulosechem.* 7, 17 (1926).

¹³⁾ *Kolloid-Z.* 35, 193 (1924); 39, 255 (1926).

koyama¹⁴⁾ vindt structuur gedurende het geheele rijpingsverloop. Het is hier wel de plaats, er even op te wijzen, dat men bij viscositeitsmetingen met viscosose zeer voorzichtig moet zijn met toetreding der lucht.



daar hierdoor de viscosose dunner wordt. Zoo roerde b.v. Bernhardt¹⁵⁾ verdunde viscosose met behulp van een luchtstroom, waardoor de viscositeit belangrijk daalde. Hij concludeerde hieruit tot het aanwezig zijn van structuren, wat niet gerechtvaardigd is.

Verandering der deeltjesgrootte gedurende de rijping is niet waarschijnlijk. De viscositeit der geregenerateerde cellulose in koperoxydeammoniak blijft constant.

Over den hydratatiegraad is zoo goed als niets bekend.

Ultramicroscopisch is zeer weinig te zien. Het aantal zichtbare deeltjes is veel te gering om alle cellulose te verklaren en na affiltreeren dezer deeltjes is dan ook nog 70—80% der cellulose over (R. O. Herzog¹⁶⁾).

Ultrafiltratieproeven hebben praktisch niets opgeleverd. Bernhardt¹⁷⁾ concludeert uit dergelijke proeven, dat de deeltjesgrootte (hydratatiegraad) bij de rijping toeneemt. Daar hij echter ultrafilters van de Häen gebruikt, die uit nitrocellulose bestaan en niet tegen de vrij sterk alkalische viscosose bestand zijn, is deze conclusie dubieus.

Microdiffusieproeven zijn verricht door R. O. Herzog¹⁸⁾, die viscosose onder het microscoop liet diffunderen tegen verdunde loog en dan de intensiteit van het Tyndall-licht in de looglaag mat. Hij concludeert, dat gedurende de rijping geen verandering der deeltjesgrootte plaats heeft. Bij een NH_4Cl -getal beneden 7 trad in het begin alleen diffusie op van water naar de viscosose, na eenigen tijd eerst diffusie der cellulose-xanthogenaatdeeltjes. H. verklaart dit uit het bestaan van structuren in dat gebied, die door verdunning vernietigd worden.

Ik kan niet nalaten, hier eens den nadruk erop te vestigen, hoe noodzakelijk het is bij dergelijke onder-

¹⁴⁾ *Ibid.* 41, 62 (1927).

¹⁵⁾ *Mell. Text. Ber.* 7, 52, 318 (1926).

¹⁶⁾ *Kolloid-Z.* 39, 255 (1926).

¹⁷⁾ *Kunstseide* 7, 169, 193, 284 (1925).

¹⁸⁾ *Kolloid-Z.* 35, 193 (1924); 39, 255 (1926).

zoekingen nauwkeurig mede te delen, hoe de gebruikte viscose bereid is. Herzog b.v. volstaat met aan te geven, dat hij viscose gebruikte van de fabriek Zehlendorf. Nu is het een bekend feit, dat technische viscose, die uit sulfietcellulose bereid is, hars bevat in den vorm van een zeer fijne emulsie (deeltjes grootte ca. 1μ). Het is nu niet na te gaan, of Herzog werkelijk de diffusie van het cellulosexanthogenaat gemeten heeft of misschien de diffusie der harspartikeltjes.

De geleidbaarheid der viscose verandert gedurende de rijping slechts weinig, zoodat hieruit geen conclusies te trekken zijn (Berl¹⁹). R. O. Herzog²⁰) liet een bepaalde hoeveelheid viscose in een perkament membraan diffundeeren tegen een constante hoeveelheid verdunde NaOH. Nadat evenwicht was ingetreden, mat hij de geleidbaarheid van binnen- en buitenvloeistof. Het verschil tusschen deze twee geleidbaarheden is een maat voor de hoeveelheid colloïdaal opgeloste stof. Hij vond, dat dit verschil afneemt, naarmate de viscose rijper wordt, en concludeert daaruit tot dehydratatie. Deze proef is niet overtuigend. Het is moeilijk te constateeren, of het evenwicht bereikt is. Theoretisch zal dit nooit bereikt worden, daar de samenstelling der viscose gedurig verandert. Hier komt nog bij, dat de chemische reactie in jonge viscose veel sneller verloopt, dan in oude, zoodat men in het laatste geval het evenwicht dichter benaderen zal, dan in het eerste.

Het zal na deze uiteenzetting wel duidelijk zijn, dat de colloïdchemie onze kennis der viscose nog niet erg verrijkt heeft en op dit gebied nog veel bereikt zal kunnen worden.

Voor één ding moet ik ernstig waarschuwen en dat is tegen een te eenzijdig onderzoek.

Bij dit gecompliceerde systeem zal een zuiver colloïdchemisch onderzoek met verwaarloozing der stöchiometrisch verlopende reactie gemakkelijk op een dwaalspoor kunnen leiden.

Arnhem, Laboratorium der A. K. U.

Discussie na de voordracht van Dr. Ir. J. G. Weeldenburg.

Prof. Reinders vraagt, wat spreker onder hemicellulose verstaat, tusschenproducten tusschen cellulose en glucose, b.v. 50, 40 of 20 glucosegroepen lang, of andere stoffen?

Dr. Ir. Weeldenburg verstaat hieronder inderdaad afgebroken cellulosemoleculen. De geheele cellulose kan in hemicellulose worden veranderd.

Prof. van Iterson Jr. merkt op, dat in de biochemie onder hemicellulose doorgaans iets anders wordt verstaan: in de eerste plaats hoog polymere stoffen, die bij hydrolytische afbraak nog andere producten geven dan glucose, b.v. galactose en pentosen, in de tweede plaats natuurlijke polymeren van glucose, n.l. glucanen of glucosanen. Men beschouwt die laatste ook wel als tusschenproducten bij den cellulose-opbouw en spreekt dan van intercellulosen of intercellulosen. Voor de chemisch of mechanisch korter gemaakte cellulose zou spreker den term hemicellulose niet aanraden; het staat volstrekt niet vast, dat ze met de glucanen gelijk zijn te stellen.

¹⁹) Berl. Bitter u. Lange, Cellulosechem. 7, 137, 145 (1926).

²⁰) R. O. Herzog u. Gaebel, Kolloid-Z. 35, 193 (1924).

Prof. Reinders vraagt, of er iets bekend is van het aantal veresterbare OH-groepen, de hoeveelheid tetra-gemethyleerde glucose, die deze kortere ketens leveren.

Spreker heeft hieromtrent geen gegevens.

Prof. Waterman vraagt, of het vaststaat, dat bij het aanleggen van natronloog aan cellulose niet ook aantasting van de cellulosemoleculen zelf plaats heeft.

Dr. Ir. Weeldenburg antwoordt, dat zulk een nevenverschijnsel moeilijk te constateeren zou zijn.

Dr. Katz merkt op, dat het aanleggen van natronloog aan de cellulose niet als een uitsluitend adsorptieverschijnsel moet worden beschouwd. In de bocht der adsorptiecurve (bij het Knickpunt van Vieweg) onderzocht, vertoont de cellulose een nieuw röntgenspectrum, dat van een natron-cellulose-verbinding, terwijl het spectrum der onveranderde cellulose verdwenen is. In nog sterkere loog verandert het spectrum opnieuw en kan men het geleidelijk overheerschen van het spectrum van een tweede natroncelluloseverbinding volgen. Reversibel zijn deze toestanden, indien men de proef met reeds gemercenterde cellulose begint. De bijzondere vorm der adsorptiecurve behoeft niet door een vorming van verbindingen te worden veroorzaakt, kan ook, zooals W. onderstelt, door zwellingsverschillen ontstaan. De röntgenogrammen zijn echter op zich zelf voldoende bewijs voor het bestaan van verbindingen.

Op een vraag van Dr. van der Willegen antwoordt Dr. Ir. Weeldenburg, dat inderdaad bij het rijpen van het xanthogenaat zwavelkoolstof wordt afgesplitst, hoeveel hangt van de concentratieverhoudingen af.

541.18:677.463.021.5/7

DE COLLOID-CHEMIE VAN HET VISCOS-SPINPROCES

door

H. L. BREDÉE.

Bij het viscose-kunstzijdeprocédé wordt, evenals bij de andere in gebruik zijnde werkwijzen voor de vervaardiging van kunstzijde, de cellulose eerst in een colloïd-disperse oplossing van een derivaat overgevoerd, waaruit zij vervolgens in den gewenschten vorm geprecipiteerd kan worden. In de voorgaande voordracht is deze dispergeering der cellulose beschreven, zoodat wij thans onze aandacht kunnen schenken aan de processen, die zich bij het zgn. verspinnen der daarbij verkregen oplossing afspelen.

Het doel van het spinproces is n.l. uit de viscose, het cellulose-xanthogenaat-sol, den kunstzijden draad te vormen door de cellulose in vasten toestand af te scheiden.

De viscose heeft haar stabiliteit in hoofdzaak te danken aan de hydratatie der soldeeltjes. Immers zonder meer is het bestaan van den tweeden mogelijken stabiliteitsfactor, een elektrische lading der micellen, in het sterk electrolythoudende milieu niet waarschijnlijk. Op het einde der narijping is de hydratatie door afsplitsing der xanthogenaatgroepen, de voornaamste centra dezer hydratatie, en door de gelijktijdige afstomping van het peptiseerende looggehalte, zoodanig verminderd, dat de viscose tot gelatineeren geneigd is.

Door haar uit een spindop in een spinbad te spuiten kan nu een snelle en doelmatige precipitatie der cellulose verkregen worden. Het spinbad, welks werking wij hier verder zullen nagaan, bestaat in zijn klassieke vorm uit $\pm 10\%$ H_2SO_4 en een zeker gehalte aan zouten (sulfaten van Na, NH_4 , Mg enz.). Om de gedachten te bepalen, nemen we voorts een viscositeit met 8% cellulose en 7% NaOH.

Indien we het neerslaan der cellulose door het spinbad nader beschouwen, blijken we te maken te hebben met twee gelijktijdig verlopende processen. In den viscosestraal vindt n.l. allereerst een colloïdchemische coagulatie en dehydratatie van het xanthogenaat plaats, terwijl daarop volgt een chemische ontleding van het xanthogenaatgel tot cellulose, die wij de „fixatie” noemen. We zullen het voortschrijden dezer processen in den viscosestraal aan de hand der figuur 1 nagaan. Daar is afgebeeld een viscosestraal, die uit een der gaatjes van den dop in het spinbad treedt en in verharden toestand weggetrokken wordt. Aangezien een dergelijk gaatje een diameter van ± 0.1 mm. bezit, stelt het schema den toestand zeer vergroot voor.

Op de aanrakingsplaats van zuur spinbad en alkalische viscositeit vindt neutralisatie plaats onder zoutvorming, terwijl tevens daar ter plaatse een dun huidje van gegelatineerd xanthogenaat zich vormen zal, daar de gelatineering bij afstomping van loog begint op te treden. Men krijgt nu een naar buiten diffundeeren der NaOH en der viscositeit-zouten en een naar binnen diffundeeren der componenten van het spinbad, waarvan voorloopig het zuur onze hoofdaandacht vraagt. De neutrale laag met $p_H = 7$ zal zich steeds meer naar binnen verplaatsen, d.w.z. de neutralisatie der loog schrijft steeds meer naar binnen voort en daarmee gepaard voltrekt zich de gelatineering van het xanthogenaat. Men krijgt zoo in de capillair om een binnensten kegel van nog vloeibare viscositeit (geharceerd) een gegelatineerd xanthogenaatlichaam (wit).

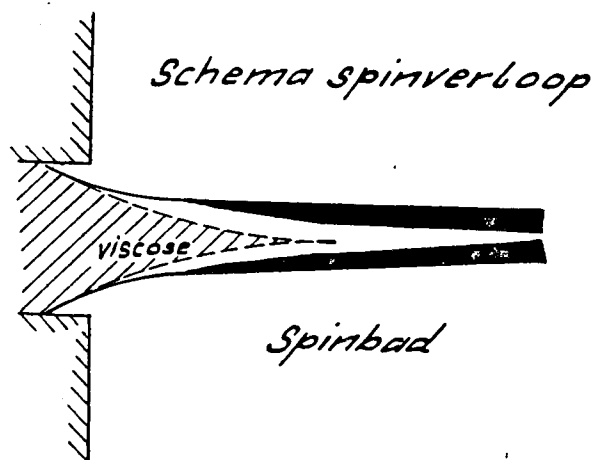


Fig. 1.

Achter de neutrale zone aan komt eindelijk een door diffundeerende zure laag, welke een p_H van ± 2 bezit, bij welke p_H de fixatie, de chemische ontleding, zeer merkbaar begint te verlopen.

Om het xanthogenaatlichaam schuift zich dus op eenigen afstand kegelvormig een geregenereerde cellulose-massa, die verderop het hart van den draad bereiken kan en zoo de massieve kunstzijden vezel vormt (zwart). Door de aanwezigheid der sterk de-

hydrateerende zouten zijn deze gelen reeds sterk gedehydrateerd. Fig. 1 stelt het verloop der diverse stadia zeer samengedrongen voor, daar in werkelijkheid eerst na eenige meters de fixatie tot in het hart van den draad doorgedrongen is.

Van de snelheid, waarmede beide geschetste processen zich voltrekken en op elkander volgen, hangt in groote mate af, of men een goede of slechte draad spint. Door de keuze van het spinbad heeft men dit praktisch in de hand.

Als ervaringsfeit is n.l. gebleken, dat baden met uitsluitend H_2SO_4 „rotte zijde” geven, met verscheurde cellulose-structuren, terwijl baden met een zeker minimum zout-gehalte goede gave kunstvezels opleveren. Het is mogelijk, dezen zoutinvloed te verklaren, indien we de snelheid beschouwen, waarmede de beide processen in de verschillende spinbaden op elkander volgen. Het blijkt daarbij, dat de xanthogenaat-gelstructuur reeds een zekere vastheid verkregen moet hebben, dus reeds bepaalden tijd bestaan moet, eer de fixatie ter plaatse het gel chemisch mag aangrijpen, waarbij groote spanningen in de structuur te voorschijn geroepen worden. M.a.w. dat de fixatie niet abrupt aan vloeibare of half-gegelatineerde viscositeit mag aangrijpen, maar aan een behoorlijk gevormd gel van cellulose-xanthogenaat.

Alle factoren dus, welke de gelatineering versnellen of de fixatie vertragen, werken dus in gunstigen zin op het ontstaan van den draad en het blijkt nu, dat juist de genoemde sulfaten zoowel de gelatinatie-snelheid verhoogen als de p_H van het H_2SO_4 , dus de fixatiegrens in den draad, achteruitdrukken.

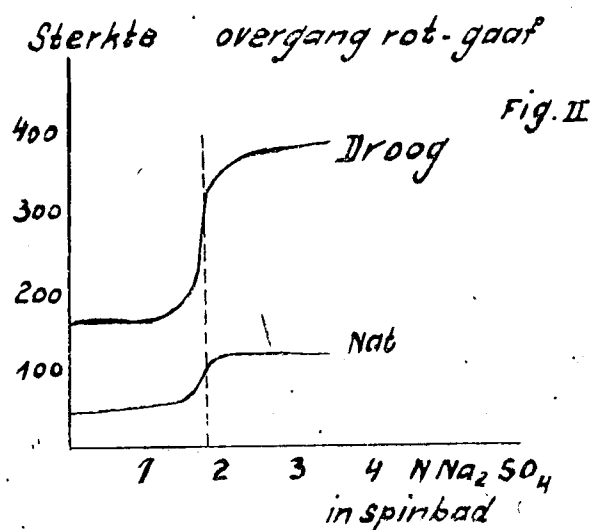
In een spinbad met alleen zuur diffundeert vóór de $p_H = 2$ -grens (de duidelijke fixatie-concentratie) weliswaar steeds het bij de neutralisatie gevormde Na_2SO_4 , maar toch is het gevormde xanthogenaatgel onvoldoende samenhangend om den bij de opvolgende chemische ontleding optredenden spanningen weerstand te kunnen bieden. Tengevolge daarvan ontstaan scheuren in de structuren en vormen zich holten, die zeer zwakke zijde veroorzaken („rotte zijde”).

Boven een zeker percentage Na_2SO_4 in het spinbad, dat ongeveer bij de bisulfaatverhouding ligt ($1.8 n = \pm 12\%$ Na_2SO_4), is de gelatineeringsversnelling en de dehydratatie door dit vóór het zuur uit diffundeerende zout zoo sterk, dat de $p_H = 2$ -zone een stevig gel aantreft, waarvan de ontleding zonder verscheuringen maar homogeen verloopt. Tevens wordt het arriveeren dezer $p_H = 2$ -laag in het gel vertraagd, doordat de sulfaten de H-ionenconcentratie van verdunde H_2SO_4 -oplossingen terug dringen, er dus reeds meer zuur naar binnen gediffundeerd kan zijn, voordat een $p_H = 2$ bereikt is.

Figuur 2 illustreert het verloop der sterkte in drogen en natten toestand bij toenemend Na_2SO_4 -gehalte in het spinbad. De sprongsgewijze toeneming der sterkte bij 1.8 n Na_2SO_4 is sprekend.

Hoe buitengewoon gecompliceerd het spinnen overigens is, blijkt nog uit de overweging, dat de genoemde processen natuurlijk ook in hun verloop afhankelijk zijn van de diffusiesnelheid in het gel en de wederzijdsche beïnvloeding daarvan door zuur en zout, terwijl voorts de reactiesnelheid (fixatie) in gelen tengevolge van positieve of negatieve adsorptie van de componenten aan den gelwand anders kan zijn dan die in moleculair-dispers milieu.

De aldus verkregen cellulosegeldraad 'moet in of buiten het spinbad aan spanningen onderworpen worden, teneinde er de vereischte mechanische eigenschappen aan te verleenen, om vervolgens in handel-



baren vorm verzameld en nabehandeld te worden, maar de daarop betrekking hebbende vraagstukken zullen in de volgende voordracht belicht worden. Wij echter willen hier de xanthogenaat- en cellulosegelen, die bij de spin-operatie dus opvolgend ontstaan, nog eens ieder afzonderlijk nader bekijken en nagaan, in hoeverre hun eigenschappen iets leeren omtrent vorm en cohaesie der samenstellende micellen.

Men kan een xanthogenaatgel verkrijgen door vrijwillige coagulatie van zeer oude viscose. Dit gel bindt dan 92% water. Een wat meer ontwaterd, maar handelbaarder gel verkrijgt men echter door spinviscose zonder spanning uit een gaatje te laten uitstroomen in een 3 n $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -oplossing.

Het gel kan dus ontstaan zonder aanzienlijke dehydratatie der micellen, wat aanleiding tot de theorie van Bungenberg de Jong over de ongelijke verspreiding der hydratatie-centra op het micel-oppervlak gegeven heeft. Gelatineeren zou dan zijn aaneenleggen der nog gehydrateerde deeltjes op de minder hydrophiele plekken („kitplekken”).

In ieder geval is in onzen geldraad de rangschikking der micellen regelloos, de draad is isotroop. Het sterk dehydrateerende $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ heeft tevens het gel reeds gedeeltelijk ontwaterd.

Brengt men dit gel in zwak zwellende media, b.v. in $\frac{1}{2}$ n Na_2SO_4 , dan welt het (isotroop), terwijl bij brengen in water en a fortiori in loogoplossingen het gel zelfs weer tot een sol gepeptiseerd wordt, doordat de hydratatie sterk kan toenemen en daarmee de expansieve tendens van het gel. De cohaesie in het xanthogenaatgel is dus gering, tengevolge van den nog sterk gehydrateerden toestand der micellen.

Allerbelangrijkste verschijnselen treden nu op, wanneer men spanningen laat werken op het gel, onverschillig of men dit bij het spinnen van den draad doet door uitrekken, of dat men den isotropen geldraad naderhand aan een strekproces onderwerpt. Rekt men n.l. onzen isotropen geldraad bij beschouwing tusschen twee gekruiste nicols uit, dan gaat de oorspronkelijk donkere draad oplichten, (onder 45° met de nicolhoofdsneden) en wordt dus dubbelbrekend. Deze zelfde optische anisotropie kan men bij

het microscopische spinnen tusschen twee nicols waarnemen. Aangezien de aftreksnelheid in het bad grooter is dan de viscosesnelheid in het dopgaatje, worden de draden tijdens hun vorming uitgerekt en als gevolg daarvan ziet men iets buiten den dop een anisotrope lichtende wandlaag ontstaan, die zich verderop in den draad bij voortschrijdende coagulatie naar binnen toe uitbreidt.

Dit verschijnsel wijst ten duidelijkste op het bestaan van richtbare, dus anisodiametrische langwerpige micellen in de gelei, die zich bij het aanleggen van spanningen met hun lengteas gaan oriënteren in de richting der werkende kracht. Eerst merken wij nog op, dat ook de mechanische eigenschappen van den draad, in het bijzonder rek en sterkte, bij het deformeeren van het gel hoogst belangrijke veranderingen ondergaan. De sterkte neemt toe en de nog beschikbare rek neemt af. Op het fijnere mechanisme dezer veranderingen zal echter in de volgende voordracht van Dr. van Bergen dieper worden ingegaan. Tevens worden de zwellingen en ontzwellingen, die men den gerekten geldraad kan doen ondergaan, vectoriëel, dus verschillend in lengte en breedte-richting. De lengtezweeling neemt n.l. af, de breedtezweeling wordt grooter, wat er op wijst, dat de micellen zelf ook bij voorkeur in de breedterichting het zwellend werkende agens binden (hetzij inter- of intramicellair).

Wij komen tenslotte tot den samenhang van het xanthogenaatgel. Daar in de viscose geen stroomingsdubbele breking waar te nemen valt, en het gel uit de viscose zonder aanzienlijke dehydratatie ontstaan kan, moeten we feitelijk aannemen, dat zich in ons isotrope gel complexen aaneenleggen, die nog geen ruimtelijk bevoorkeurde afmeting bezitten en nog door en door sponsachtig gezwollen zijn. De samenhang zou dan zijn op de reeds genoemde minder hydrophiele plaatsen. Tusschen de elkander hier en daar aanrakende micellen moet dan het dispersiemiddel ingesloten zijn. Bij het deformeeren (rekken of tordeeren) van den geldraad wordt een hoeveelheid water zijdelings uitgeperst, het totale volume van den geldraad wordt daarbij kleiner, zooals onderstaande tabel aantoont:

Uitrek in %	Volume in %
0	100
9	100
26	100
32	93
37	92
57	88
69	86
86	74

Tegelijk treedt dubbele breking op, ten bewijze, dat de micellen zich meer evenwijdig hebben geplaatst. Door de wateruittrekking is de cohaesie tusschen de micellen tevens grooter geworden, zij zijn elkander dichter genaderd.

Gaan we nu den invloed der fixatie op deze eigenschappen van het xanthogenaatgel na, dan zien wij in de eerste plaats, dat bij de fixatie de xanthogenaatgroepen chemisch ontleed worden. Als gevolg daarvan zijn de centra der hydratatie weggenomen en de peptiseerbaarheid in water is geheel en die in loog grootendeels verdwenen. De hydrophilie der glucose-OH-groepen is onvoldoende voor een peptisatie der cellulose.

Wij merken nog op, dat hierbij hydraatcellulose ontstaat, de gemercenterde cellulose-modificatie dus, die een ander tralie heeft dan de natieve en afhankelijk van de bij de viscosebereiding gevolgde politiek ook een kleinere micelgrootte. In hoeverre er ook chemische verschillen zijn, is nog niet voldoende bekend.

Hadden we een isotroop gel gefixeerd, dan was de geregenereerde cellulose-vezel ook isotroop. Deze gedraagt zich ten opzichte van spanningen juist zoals beschreven is voor den xanthogenaatdraad, ze wordt dus dubbel brekend, zwelt verschillend in breedte en lengte en krijgt een grootere sterkte. Voor de praktijk van het spinnen is dit laatste natuurlijk van overheersend belang.

Bij de fixatie, die men als „chemische” dehydratatie mag aanspreken, immers de hydrophiele xanthogenaatgroepen worden chemisch verwijderd, vindt bij gevolg een aanzienlijke vermindering van het waterbindend vermogen van het gel plaats. De inhoud van den draad neemt dus sterk af. Deze fixatie-krimp is bij vóórgerekte xanthogenaatdraden weer verschillend in de lengte- en breedterichting, zoals ook de zwelling en ontzwellung daarbij anisotroop verliep. Zoo krimpt b.v. onze isotrope xanthogenaatdraad bij fixeren 10% in beide richtingen, een sterk voorgerekte draad echter bijna niet in de lengte, maar 25% in de breedte.

Tengevolge van de dichtere micellair-structuur is de cohesie van den cellulosedraad ook groter dan die van den xanthogenaatdraad, wat zich b.v. uit in een grootere vloeijing van den xanthogenaatdraad bij gelijke belasting. Voor het verkrijgen van zeer dunne capillairen kan men daarom ook met voordeel eerst een plastischen xanthogenaatdraad spinnen onder strekking en deze daarna in een tweede bad eerst afzuren.

Ter illustratie van de anisotropie, die bij het rekken van isotrope cellulosedraden optreedt, willen we ten slotte nog nader ingaan op de dubbele breking van kunstzijde. Zoals bekend, kunnen gelen tengevolge van twee structuur-eigenschappen dubbelbrekend zijn: men kan een staafjes- (of schijfjes-) dubbele breking hebben, al of niet gecombineerd met een eigen dubbele breking. In het eerste geval heeft men een ordening van langwerpige deeltjes, die echter zelf isotroop zijn, bij de eigen dubbele breking zijn de gerichte langwerpige deeltjes zelf ook anisotroop, hebben dus kristallijn karakter.

Ambronn kon aantoonen, dat de dubbele breking van gerekte cellulose (kunstzijde) samengesteld is uit een positieve staafjes-dubbele breking (deze is altijd positief) en een sterke positieve eigen dubbele breking, dat de cellulose dus uit anisotrope micellen opgebouwd is, die parallel aan de vezelas georiënteerd zijn. De optische as loopt in de richting der vezelas. De bepaling van de specifieke dubbele breking, het verschil tusschen n_{\parallel} en n_{\perp} , de beide hoofdbrekingsindices, geschiedt bij kunstzijde het eenvoudigst door de vezels in eene reeks vloeistoffen in te betten en microscopisch na te gaan, in welke vloeistof zij onzichtbaar wordt. Men voere dit uit voor twee standen van de vezels, n.l. met hun lengteas parallel aan en loodrecht op de trillingsrichting van den polarisator. Men vindt zoo dus twee vloeistoffen van onzichtbaarheid, overeenkomende met den brekingsindex van den gewonen (\perp) en den buitengewonen straal (\parallel).

Deze specifieke dubbele breking is een aanwijzing voor den graad van gerichtheid der micellen. Het blijkt n.l., dat hoe groter de spanning bij het spinnen of hoe groter de uitrek van een eerst isotropen kunstzijde-draad genomen wordt, des te groter de specifieke dubbele breking is. Voor vijf zijdemonsters, die met toenemende spanning gesponnen zijn, is door ons de specifieke dubbele breking bepaald, met het volgende resultaat:

Spanning bij het spinnen	Specifieke dubbele breking ($n_{\parallel} - n_{\perp}$)
gering	0.015
vrij groot	0.024
groot	0.031
zeer groot	0.040
Lilienfeld-zijde ¹⁾	0.042

Men ziet, dat de meest gestrekte zijde de sterkste dubbele breking vertoont. De mate van de dubbele breking weerspiegelt zich ook in de hoogte der interferentie-kleuren, die de capillairen tusschen gekruiste nicols vertoonen.

Katoen heeft een specifieke dubbele breking van 0.047, dus Lilienfeld-zijde benadert deze sterk.

In zooverre kan de kunstzijde-draad ons dus meer leeren dan de natuurvezel, dat het ons gelukken kan, draden te spinnen, varierend van isotroop tot bijna even anisotroop als de natuurlijke vezel.

Door de zeer gewaardeerde medewerking van Dr. Katz waren wij tevens in staat, de Röntgendiagrammen van de genoemde vijf zijdemonsters te bestudeeren.

Reeds een vluchtige beschouwing daarvan leert, dat in het spectrogram der minst gerichte zijde (fig. 3, afgedrukt op het blad kunstdrukpapier tegenover blz. 54), de breede ring, ontstaan uit de versmelting der kristalinterferenties B_3 en B_4 der gemercenterde cellulose ²⁾, geen duidelijke intensiteitsmaxima vertoont, ook de interferentie-ringen van grooteren diameter vertoonen ze niet.

De volgende diagrammen van de hooger georiënteerde producten (fig. 4 en 5; van zijde met „vrij groote” en „grootte” spanning gesponnen; zie het blad kunstdrukpapier tegenover blz. 54) gaan in steeds meer uitgesproken mate het type van echte vezeldiagrammen vertoonen, met sterke maxima en hoe langer hoe zwakker wordende rondloopende ringen. Zoo geeft dus ook de Röntgenspectrografie duidelijk de toenemende mate van micellaire gerichtheid bij deze spinsels aan, en bevestigt daarmee volkomen de uit anderen hoofde getrokken conclusies omtrent den inwendigen bouw van gedeformeerde cellulosegelen.

Bovenstaande beschouwingen, welke op sommige punten niet uitsluitend een refereerend karakter hebben, demonstreeren, hoe de micellair-theorie der cellulose de bij het spinnen waargenomen verschijnselen en de besproken eigenschappen der xanthogenaat- en cellulosegelen goed beschrijft en op hare beurt door de ervaringen bij deze technische producten gesteund wordt.

Breda, Proeflaboratorium der N.V. Hollandsche Kunstzijde-Industrie.

¹⁾ Zijde met zeer hoogen paralleliteitsgraad der micellen.

²⁾ Zie het opstel van Dr. Katz, figuur 19.

677.46 : 539.6
 OVER DE COHAESIE IN DE KUNSTZIJDEN
 VEZEL ALS FUNCTIE VAN HAAR
 LAAGSGEWIJZEN OPBOUW.

door

L. A. VAN BERGEN.

De vorige spreker heeft reeds gewezen op het colloidchemische karakter der viscose, dat van beteekenis is voor het vormen van den kunstzijden draad, aan mij is weggelegd om een schets te geven van de wijze waarop men zich de kunstzijde moet opgebouwd denken. Het is bekend, dat de xanthogenaatdeeltjes in de viscose zijn opgelost op zoodanige wijze, dat men in de viscose geen dubbele breking kan waarnemen, noch te voorschijn roepen, m.a.w. het cellulosexanthogenaat heeft in oplossing geen staafjeskarakter.

Wij hebben echter reeds gezien, dat men in ge-coaguleerden toestand duidelijk onder gegeven omstandigheden anisotropie kan waarnemen, hetgeen beteekent, dat men niet meer te maken heeft met bolvormige lichamen, doch met dezulke, welke min of meer een staafvormig karakter hebben aangenomen. Wanneer wij dus gaan beschouwen de vorming, d.i. het ontstaan van den kunstzijden draad, dan zullen wij in hoofdzaak te maken hebben met het staafjesvormig karakter, dat zoowel in den coagulatietoestand als in den fixatietoestand van den draad een rol van beteekenis speelt.

Om den micellairen opbouw van de kunstzijden vezel te kunnen begrijpen, moeten wij nagaan, onder welke omstandigheden de vezel ontstaat, m.a.w. wij moeten op de eerste plaats onze aandacht besteden aan datgene, wat naast de zuiver chemische reacties plaats vindt daar, waar de viscosestroom in aanraking komt met het spinbad. De elementaire vezel dan ontstaat, doordat viscose onder druk door kleine gaatjes van 0.1 mm of minder geperst wordt en terstond aan de inwerking van het spinbad wordt blootgesteld, welke op de eerste plaats chemisch een neutraliseerende en ontledende inwerking is, doch daarnaast en tengevolge daarvan, colloid-chemisch gesproken, een coaguleerende resp. fixeerende. In de praktijk kan de uittredende, coaguleerende viscose van de dopgaatjes afgetrokken worden doordat de draadvorming buitengewoon snel plaats vindt, en daarom direct gebracht worden op de opname-lichamen der spinmachine, hetzij dit een spoel is of een centrifuge, waarin de draad via eenige draadgeleiders uiteindelijk terecht komt.

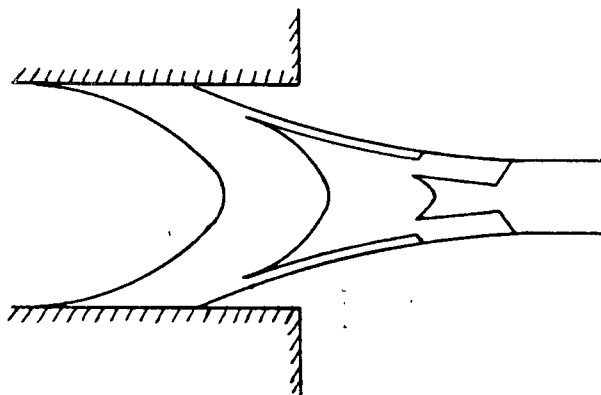
Fig. I geeft schematisch weer een doorsnede van één enkel gaatje, waaruit viscose stroomt, die in een verder niet aangeduid spinbad gedacht wordt te coaguleeren en te fixeeren.

Verder zal uit den aard der zaak in het nauwe buisje, waaruit de viscose te voorschijn moet treden, de snelheidsverdeling der viscosestrooming moeten worden weergegeven als een parabolische functie, hetgeen door de ingetekende stroomlijn wordt aangeduid.

Dit beteekent, dat wanneer de gemiddelde snelheid van de viscose in de capillair 15 m per minuut bedraagt, de snelheid in de hartlijn ongeveer 30 m per minuut zal bedragen, tegenover de snelheid aan de wanden naderend tot nul.

De spinmachine der praktijk echter neemt geen genoegen met een snelheid van 15 m noch met een snel-

heid van 30 m per minuut, maar men gebruikt snelheden van 50 m, ja men gaat zelfs in onzen modernen rationalisatietijd tot 100 en meer m per minuut.



*Snelheidsverdeling
 in spinnenden draad*

Fig. 1.

Wij zien dus, dat de aftreksnelheid in elk geval zeer veel grooter is dan de snelheid in den dop, vandaar dan ook, dat een capillair gesponnen uit een opening van 0.1 mm, d.i. 100 μ , een dusdanige insnoering ondergaat, dat de uiteindelijke capillair 40—20 μ of nog kleiner wordt.

Nu hebben onderzoeken van eenige jaren geleden ons geleerd (en Dr. Bredée heeft dit in zijn lezing nog eens aangetoond) dat de coagulatie stapsgewijze voortschrijdt, waaruit geconcludeerd moet worden, dat het eerste ontstaan van den ge-coaguleerden vezel gedacht moet worden plaats te vinden aan de oppervlakte van den viscosestraal, dus ter plaatse van de geringste snelheid van den viscosestraal. Microscopische onderzoeken van een spinnende capillair hebben ons weer geleerd, dat dit eerste begin plaats vindt niet aan den buitenkant van den spindop, doch in het spindopkanaaltje zelf.

Wij hebben dus te beschouwen de situatie, dat een vloeistof met een parabolische snelheidsverdeling ter plaatse van de laagste snelheid coaguleert, welke coaguleerende deelen door een samenhang met reeds ge-coaguleerde deelen afgetrokken worden met een nagenoeg even groote snelheid, als deze laatste hebben, en wanneer wij ons nu in herinnering brengen, dat bij het coaguleeren het bolvormig karakter van de xanthogenaatdeeltjes verloren gaat, om plaats te maken voor een min of meer staafvormig karakter, dan is het duidelijk, dat wij hier de mogelijkheid hebben tot een zeer intensieve richting van deze staafjesvormige micellen. Het snelheidsverloop zal dus plaats vinden, zooals in fig. I verder staat aangegeven.

De hartlijn heeft zijn snelheid van ongeveer 30 m, de randen van de capillair echter een snelheid van b.v. ongeveer 50 m, zoodat dus naarmate de coagulatie voortschrijdt, het snelheidsverschil afneemt en daardoor het richtingseffect. Door de viscositeit van de vloeistof en de voortschrijdende coagulatie is het zeer begrijpelijk, dat op eenigen afstand van den dop ook het hart, van den viscosestraal een snelheid zal hebben gekregen gelijk aan den aftrek, zoodat dus het hart van den straal zal coaguleeren, zonder dat er speciaal een strekking plaats vindt, dus zonder dat er speciale

reden is om nader gericht te worden.

Wanneer wij nu het beeld, dat wij verkregen hebben streng gaan realiseren, dan zien wij, dat wij hebben een huidje, waarvan de micellen sterk gericht zijn in de richting van den draad, terwijl wij een kern hebben, welke niet of practisch niet gericht is.

Het spreekt vanzelf, dat in den regel geen scherpe afscheiding te vinden is en wij te maken hebben met een langzamen overgang.

Fig. II geeft in schets een beeld van de kunstzijden vezel in dwarscoupe en lengtecoupe. Waar wij nu

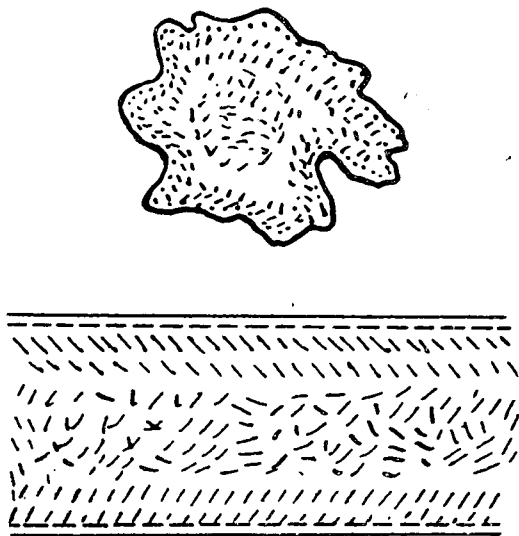


Fig. 2.

de vorming van een huidje, tengevolge van het afglijden der coaguleerende laag van den nog te coaguleren kern aanneembaar gemaakt hebben, zou men mogen verlangen, eenige nadere bewijzen te zien over het bestaan van het zoo even geschetste huidje. Wij zullen hierop echter niet te breedvoerig ingaan en slechts verwijzen naar microscopische onderzoekingen, die geleerd hebben, dat zijde op zoodanige manier gesponnen, dat een zeker melkachtig aspect ontstaan is, dit aspect dankt aan microbarstjes, welke zich blijken te bevinden zeer dicht onder het huidje van een kunstzijden vezel.

Verder leeren ons ook proeven met kongoroodverving, dat er een duidelijk verschil is in het dichroïsch gedrag tusschen huidje en kern¹⁾.

Interessanter lijkt mij om de theorie van het huidje en kern te gebruiken, om het geheele wezen van den kunstzijden draad te beschrijven en daardoor een bewijs voor het huidje te geven. Wanneer wij dan den invloed, die b.v. spanning zal hebben op een draad, beschouwen, dan gaan wij deze eerst ontleden in den invloed op het huidje en den invloed op de kern. Het huidje bestaat uit keurig gerichte micellen, die ten opzichte van elkaar in het meest gunstige verband liggen. Wanneer dus aan het huidje een zekere spanning wordt aangebracht, dan zal deze zich daarin uiten, dat, wanneer de spanning groot genoeg wordt, de micellen langs elkaar gaan glijden, zonder dat noemenswaard de richting van deze micellen verandert. Bij de kern is dit anders; wanneer wij ons voorstellen, dat hier de micellen min of meer kriskras door elkaar liggen, dan zal het duidelijk zijn, dat bij het aanbren-

gen van spanning de micellen door kantelen, glijden en vloeien op de eerste plaats zullen trachten in gunstiger conditie, d.i. in meer gerichte ligging ten opzichte van elkaar te komen, om wanneer deze gunstige conditie bereikt is, verder analoog aan het huidje af te glijden.

Dit verschillend gedrag van huidje en kern is natuurlijk van buitengewone beteekenis voor de eigenschappen van den draad, voor zoover deze beïnvloed worden door spinomstandigheden. In het bestek van deze voordracht kan ik hierop niet in details ingaan, doch ik mag niet nalaten erop te wijzen, dat de invloed van spanning, van snelheid, van dikte der vezels, van viscositeit, van spinbad en vele andere, vrijwel geheel te ontleden zijn aan de hand van de theorie over den micellairen opbouw van huidje en kern, en als bewijs hiervan mag dan b.v. wel even gewezen worden op het feit, dat een dunne capillair of een dikke, gesponnen onder overigens gelijke omstandigheden, verschillende eigenschappen hebben, omdat in het eene geval de relatieve hoeveelheid huidje, dus gerichte micellen, veel grooter moet zijn, dan in het andere geval.

Wanneer dus het feit, dat wij in een kunstzijden vezel te maken hebben met een tweeledige structuur, van belang is bij de fabricage van kunstzijde, is natuurlijk dezelfde structuur eveneens van belang voor den kunstzijden draad zelf.

Wat beteekent b.v. de oriëntering der micellen voor de mechanische eigenschappen van kunstzijde in het algemeen?

Hierbij moet ik eerst in Uwe herinnering roepen het feit, dat meermalen geconstateerd is, en ook elders is belicht, dat een kunstzijden draad bij het zwellen in water in hoofdzaak in de breedte zwelt en niet in de lengte, ja, bij een sterk gerichten draad practisch uitsluitend in de breedte, hetgeen wil zeggen, dat de cellulosemicel, om zoo te zeggen geen lengtezwellung toelaat, doch slechts een breedtezwellung en dit weer is zeer plausibel, indien men zich voor den geest haalt, hoe men in de staafjesvormige micel zich de actieve OH-groepen moet denken te liggen in overgroote meerderheid langs de lengtewanden van de micel. Dit uitsluitend in de breedte zwellen verraadt een zekere krachtsfeer aan de lengtewanden der micellen, waarbij ik buiten beschouwing wil laten, of wij hier uitsluitend met de „van der Waalssche” krachten te maken hebben of niet.

Wanneer wij dan verder nog realiseren, dat de sterkte van een kunstzijden draad, die in natten toestand in de lengte practisch niet gezwollen is, doch alleen in de breedte, in dezen toestand een groot deel van zijn sterkte inboet, terwijl er toch uitsluitend sprake is van een uiteendrukken der micellen door het intermicellaire water, dan meen ik voldoende aangevoerd te hebben, dat men vrijelijk mag aannemen, dat de krachten, die de micellen onderling in verband houden hoofdzakelijk hun invloed doen gelden langs de lengtewanden der micellen, waaruit weer de conclusie valt te trekken, dat een keurig gerichte draad betere sterkte-eigenschappen moet hebben, dan een niet of slecht gerichte draad. De praktijk bevestigt dit volkomen.

Ook de rek wordt uit den stand der micellen verklaarbaar. Immers bij gerichte micellen wordt de rek begrensd door de afglijdmogelijkheid der micellen, terwijl bij een niet-gerichte micel, zooals wij reeds zagen, eerst kantelen en verschuiven optreedt, en eerst

¹⁾ Preston, J. Soc. Chem. Ind. 50, 199 (1931).

daarna een afglijden, m.a.w. een sterk gerichte draad heeft een lage rek, en een slecht gerichte of weinig gerichte draad heeft een hoge rek en ook dit wordt in de praktijk volkomen bevestigd. Indien wij dus twee structuren erkennen, n.l. de gerichte en de niet-gerichte, dan zal de volumineusheid van de eerste geringer moeten zijn, dan van de tweede, die meer intermicellaire ruimte moet hebben.

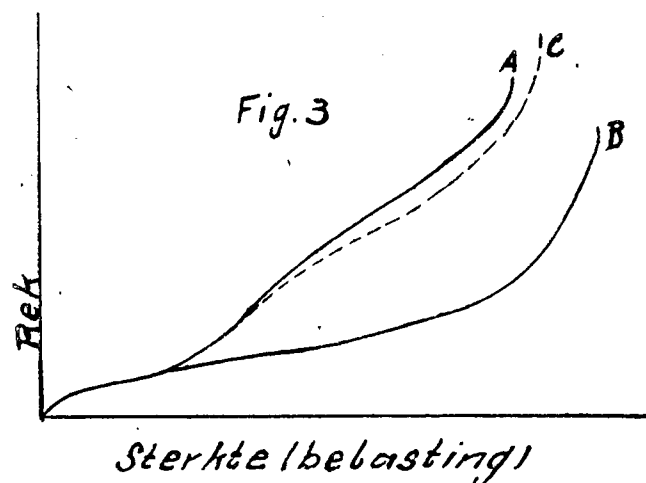
Teneinde aan te toonen, dat inderdaad de vezel met gerichte micellen compacter is dan de vezel met niet-gerichte of weinig gerichte micellen, mag naast het verschil in dubbele breking, door Dr. Bredée bepaald, gewezen worden op de aanvervingsmogelijkheid, die o.i. beheerscht wordt door de micellaire structuur, in dier voege, dat de meer gerichte vezel minder intermicellaire ruimte heeft dan de minder gerichte vezel, of anders uitgedrukt, dat de eene veel minder inwendig oppervlak heeft dan de andere. Wij zien hier dan ook, dat, naarmate de zijde meer gericht is, er minder aanverving optreedt.

Hiermede heb ik onze huidje-kerntheorie getoetst aan een min of meer ideale beschouwing en het komt mij wel wenschelijk voor, dat wij ook even den blik werpen op een meer reële praktijk, ik bedoel, dat wij onze aandacht moeten besteden aan het feit, dat een normale kunstzijden draad nu eenmaal bestaat uit huidje + kern en wij dus steeds rekening moeten houden met het complex van beider eigenschappen.

Toch verraadt ons de praktijk menigmaal de structuur van den vezel, ik wees reeds op sterkte en rek en aanverving in algemeenen zin, ik zou thans nog nader willen wijzen op het gedrag van een kunstzijden draad, wanneer deze aan spanningen wordt onderworpen en ik zou dit willen doen aan de hand van het rek-belastingdiagram, dat weergeeft het verband van rek en belasting, zooals zulks op een dynamometer wordt bepaald. Wij moeten ons eerst realiseeren wat op den dynamometer geschiedt. Deze brengt op den draad in een betrekkelijk kort tijdsverloop een steeds groeiende spanning aan totdat de draad breekt; met het groeien van de spanning groeit dan ook de rek. Het diagram van huidje en kern moet nu in het diagram verdisconteerd zijn; van het huidje weten wij echter, dat het een vrij geringe rek heeft, terwijl wij van de kern weten, dat de rek groot is en dat door het aanbrengen van spanning de micellen in een gunstiger verband ten opzichte van elkaar komen.

Wanneer wij dus aan een draad gaan trekken, zullen wij reeds bij geringe spanning het punt bereikt hebben, waarbij de micellen van het huidje onderling zoodanig gespannen zijn, dat het maximum bereikt is, en dus afglijden gaat optreden. In dien tusschentijd zijn de micellen van de kern nog slechts zoover beïnvloed, dat zij een betere onderlinge conditie benaderen. Waar er dus een huidje is, dat gaat scheuren, zou de draad moeten breken, indien niet de in betere conditie komende micellen van de kern een compensatie brachten. Dit wordt zeer duidelijk weergegeven door het diagram (Fig. III), waar men een knik waarneemt (welke men den naam van yield point gegeven heeft), bij die spanning, waarbij naar onze meening het huidje gaat scheuren. Hierdoor zou breuk volgen, indien deze niet verhinderd werd door de kernmicellen, die door het in betere conditie komen eerst het verlies aan sterkte compenseeren, om daarna bij verdere spanning langzaam aan af te glijden tot breuk toe. Vandaar dat bij den normalen

draad (fig. III A) de kromme na het yield point geen zuiver vloeiende lijn voorstelt, doch als het ware eerst een gedeelte, dat op een herstel van de sterkte zou wijzen en daarna het te verwachten verloop. De betekenis hiervan is dan noodwendiger wijze deze, dat een deformatie gaande tot aan het yield point omkeerbaar moet zijn, dus de ware elasticiteit moet vertegenwoordigen, een deformatie gaande over het yield point heen, een gedeeltelijk blijvende rek moet bevatten, immers er is een verschuiving van micellen opgetreden. Tevens echter zal er een in verhouding grootere elasticiteit aanwezig blijven. In hoeverre men hier moet spreken van elasticiteit, elastische nawerking en blijvende rek moge buiten beschouwing



blijven. Ik wil slechts nog wijzen op den invloed van voorspanning op het diagram, omdat deze door de huidje-kerntheorie eveneens behoorlijk verklaard wordt.

Wanneer een draad van te voren zoodanig gespannen wordt, dat hij wordt uitgerekt over het yield point, dan zagen wij, dat bij ontspannen de draad zich gedeeltelijk herstelt (elasticiteit) terwijl het resterende de som is van elastische nawerking + blijvende rek, en wanneer wij nu dezen draad in den dynamometer klemmen en het diagram bepalen (fig. III B), dan moeten wij dus vinden, dat deze draad geen yield point heeft, en wij dus een verloop hebben van een draad, die steeds meer gericht wordt en, steeds meer afglijdt, tot aan het breukpunt toe. Geven wij echter aan dezen draad de gelegenheid, door hem b.v. nat te maken en daarna te drogen, om ook de elastische nawerking uit te leven, dan zullen wij zien, dat de blijvende rek van zoo'n draad slechts een klein gedeelte is van de aangebrachte rek, en wij zullen bij het rek-belastingsdiagram (fig. III C) zien, dat er wel degelijk weer een yield point optreedt, omdat de draad zich nagenoeg geheel hersteld heeft, met dien verstande echter, dat de breukknik na het yield point achterwege blijft en wij vanaf het yield point een continue toename der richting en afvloeiing der micellen hebben te boeken tot aan den breuk toe.

Deze korte uiteenzetting moge hebben aangetoond, welke problemen onder meer de kunstzijde-industrie bezig houden, en langs welken weg wij ons sinds een paar jaren denken verklaringen te geven voor feiten, die met de bestaande theorieën niet of slecht in verband te brengen waren.

In dit bestek was het niet mogelijk, de zijdelings met

deze theorie van den micellairen opbouw in verband staande onderzoekingen weer te geven, doch ook zonder deze meen ik onze theorie voldoende aannemelijk gemaakt te hebben.

Breda, Proeflaboratorium der N.V. Hollandsche Kunstzijde-Industrie.

Discussie der voordrachten van Dr. H. L. Bredée en Dr. L. A. van Bergen.

Prof. van Iterson Jr. acht de voorstelling van de aldus gelaagde kunstzijde-vezel van principieel belang voor het begrijpen van het rek-krachtdiagram. Hij wijst op een publicatie van Mark¹⁾, die toont, hoe Mark er niet in geslaagd is, het verloop van dat diagram te verklaren. Spreker meent, dat die verklaring uit de door Dr. L. A. van Bergen ontwikkelde theorie zal kunnen voortkomen.

Ir. Niermeyer deelt mede, een voordracht van Mark te Manchester te hebben bijgewoond, waarin röntgenfoto's van huidje en hart van kunstzijdevezels afzonderlijk werden vertoond. Mark meende, dat de beste vezel zou zijn, die in 't hart meer dan in de huid georiënteerd was, met het oog op de buigbaarheid in den draad. Ir. Niermeyer meent, dat de kunstzijde niet sterker georiënteerd moet worden dan voor praktisch gebruik nuttig is. Te veel oriëntatie geeft vermeerderde slijtage (Lilienfeldzijde). Ter adstructie herinnert hij aan het verschil in slijtage van kopshout en langshout. Dr. van Bergen stemt hiermede in.

Prof. van Iterson Jr. herinnert aan de ramehvezel, die zóó goed georiënteerd is, dat hij weinig rek vertoont en broos is. Hij deelt op verzoek der vergadering bijzonderheden mede over het rek-krachtdiagram van cellophaanfilm; hier zij verwezen naar hetgeen hierover in de nader uitgewerkte voordracht is opgenomen.

Ir. de Weerd wijst op een analogie bij papier. Hij heeft van zeer vet gemalen lompenpapier, telkens nadat de monsters bij kamertemperatuur zonder spanning gedroogd, en in lucht van 65° rel. vochtigheid geconditioneerd waren, de breeklenge en den rek bij breuk bepaald op 3 plaatsen van de papiermachine: A. vlak voor de eerste pletwals; B. tusschen de laatste pletwals en den eersten droogcilinder; C. na den laatsten droogcilinder.

	A	B	C
Breeklenge in meters: in de machinerichting	4820	5880	6970
in de loodr. richting	3730	5160	6740
verhouding	1.29	1.14	1.03
Rek bij breuk in %			
in de machinerichting	15.2	12.5	4.3
in de loodr. richting	16.0	13.5	5.0

In analogie met den kunstzijden draad neemt hier de trekvastheid toe als het papier onder spanning wordt gedroogd, terwijl tegelijk de rek bij breuk tot op ongeveer 1/3 van zijn oorspronkelijke waarde daalt. Spreker meent dit in hoofdzaak toe te moeten schrijven aan wat er bij het (pletten en) drogen mechanisch met het door de maling ontstane celluloseslijm gebeurt.

Ir. van Hasselt meent, dat de sterkte der Lilienfeldzijde niet alleen aan de zeer sterk parallelle oriën-

tatie der micellen mag worden toegeschreven, die van het coaguleeren onder sterke spanning het gevolg zou zijn. Het is hem bekend, dat de gevormde draad ook zonder spanning bij het spinnen sterker is.

Dr. van-Bergen stemt toe, dat het sterke zwavelzuur alleen ook reeds invloed hebben kan.

Ir. van der Want heeft vernomen, dat verschil in verf-opneming van kunstzijde veroorzaakt wordt door verschil in oriëntering der micellen. Maar niet alleen de spanning bij het spinnen, ook die bij de eerste droging is van invloed op de verf-opneming. Hij vraagt, of dan bij het drogen nog een verder richten plaats heeft. Dr. van Bergen antwoordt, dat inderdaad zelfs een te groote spanning bij het opspoelen nog van invloed is bij het verven.

Ir. Niermeyer erkent den invloed van spanning, maar meent, dat die bij directe en bij basische verfstoffen tegengesteld is²⁾. Dr. van Bergen bevestigt aan Ir. Soep, dat de coagulatie reeds in het spindopkanaaltje begint. Hij heeft dit bij spinnen onder het microscoop waargenomen.

Ir. Houwink vraagt inlichting over den vorm der rek-krachtcurve. Hoe kan bij een geleidelijke verandering der oriëntatie in den vezel van buiten naar binnen een plotseling verschijnsel als het „yield point” in de curve ontstaan? En wanneer hiervoor als verklaring gegeven wordt het afglijden van de micellen van de buitenlaag, moet er dan niet een tweede „yield point” optreden als de binnenste micellen gaan afglijden?

Dr. van Bergen antwoordt, dat het eerste „yield point” inderdaad door afglijden van de micellen der buitenlaag wordt veroorzaakt. Men kan door verschil van spanning bij het spinnen het „yield point” van een kunstzijde verplaatsen. Bij Lilienfeldzijde valt het „yield point” praktisch samen met het breekpunt. Het tweede „yield point” wordt niet gevonden, doordat er naar binnen een geleidelijk verminderende oriëntatie is.

Prof. Reinders vraagt, hoe men zich de rijping der cellulose-oplossing voor moet stellen. Zijn er röntgenografisch verschillen?

Dr. Katz antwoordt, dat hij een duidelijk verschil voor en na de rijping nooit gezien heeft, dat medewerking van fabrikanten voor een goed onderzoek ten deze moeilijk te krijgen is.

Dr. Hamburger merkt op, dat het verschil in eigenschappen tusschen huid en kern een algemeen verschijnsel is. Zocher en Coper hebben huid-vorming bij allerlei stoffen (metalen, glas, kwarts, organische verbindingen enz.) waargenomen en bij kleuring van het oppervlak met methyleenblauw dichroïsme gevonden. De dikte van de huid vinden zij < 0.3 μ . In het algemeen hangt deze echter van verschillende factoren af; o.a. van de vormingswijze. Onder omstandigheden kan de huid zelve nog laagsgewijze gedifferentieerd zijn.

Dr. van Bergen vraagt aan de vergadering, of er aan iemand elementair-analyses van cellulose bekend zijn van later datum dan die, welke in de handboeken voorkomen.

Dr. Katz noemt een publicatie van Franz in Oppau, die voor verschillend ver afgebroken cellulosen elementairanalyses heeft uitgevoerd, die leiden tot formules (glucoseanh.)_n H₂O.

¹⁾ Papier-Fabr. van Maart 1932.

²⁾ Kunstseide 1927, 219.

Ir. Houwink vraagt, of cellulose ongevoelig voor water kan worden gemaakt.

De Heeren Jurling en van Bergen antwoorden: neen, alleen door omhullen met een andere stof, die geen water doorlaat.

Ir. Niermeyer meent, dat de fout „melkig zijn” van kunstzijde niet moet worden verklaard uit zeer fijne barstjes onder de huid, maar uit onregelmatigheid van het oppervlak der zijde. Met een zelfde spinbad en een zelfde jonge viscose kan bij toenemenden strek eerst melkige, dan gezonde kunstzijde worden gemaakt. Dit pleit tegen de onderstelling der fijne barstjes. Onder het microscoop zijn echter bij scheeve belichting golfjes te zien, ook in de lengtedoorsnede.

Prof. van Iterson Jr. zou geen voorbeeld kennen, dat een golvend oppervlak een „melkig” uiterlijk te weeg bracht.

Dr. van Bergen herinnert aan proeven van Karrer, die kunstzijde aantastte met slakkenenzym en grooter inwerking verkreeg bij de melkige zijde. Dit zou voor de barstjes-hypothese pleiten.

Dr. Kalfk merkt op, dat ook een grooter, gegolfd, oppervlak tot meerder aantasting leiden kan.

Dr. Hamburger wijst op het zeer verbreid voorkomen van oppervlakte-barstjes, ook bij anorganische stoffen, alsmede op het feit, dat kleine scheurtjes grooten invloed op het rek-krachtdiagram hebben. Bij NaCl-kristallen, waarbij zulk een invloed ook voor het geval bepaald werd, dat de ultramicroscopische spleten met water gevuld werden, is men tot treffende uitkomsten gekomen. Volgens Hamburger is het gedrag van steenzout onder de aangeduide voorwaarden hiermede in overeenstemming.

Ir. Soep wijst op een publicatie van Preston³⁾, die de barstjes in melkige zijde heeft gefotografeerd.

Ir. Hietink vraagt, of men de schroefsgewijze oriëntatie van natuurlijke vezels niet kan imiteeren door den spindop te laten draaien?

Prof. van Iterson wijst er op, dat men dan in elken spindop maar één spinkanaaltje zou moeten hebben. Voor een wetenschappelijke proef zou het wellicht te doen zijn.

De Heer F. Driessen verzoekt en verkrijgt de gelegenheid om de aandacht te vestigen op zijn waarneming⁴⁾, dat aluminium, uit het formiaat, op cellulose alleen wordt neergeslagen bij aanwezigheid van waterdamp, op zijde en wol ook in volkomen droge atmosfeer. Het verschil wordt gedemonstreerd door de behandelde stoffen met water te spoelen en daarna in een bad van alizarine en calciumacetaat te verven. De in droge atmosfeer met Al-formiaat behandelde katoen neemt geen kleur aan.

BOEKAANKONDIGINGEN.

628.8(022)

Ing. L. Silberberg, Luftbehandlung in Industrie- und Gewerbebetrieben, Be- und Entfeuchten, Heizen und Kühlen. Berlin, Springer, 1932, 174 pp., 16 × 24 cm, RM. 16 50, geb. RM. 18.—

Het boek is voornamelijk een wegwijzer door het gebied der luchtbehandeling. De schrijver is er in geslaagd een uitstekend overzicht te geven van de talrijke systemen die worden gebruikt, en tevens van de moeilijkheden

³⁾ J. Soc. Dyers Colourists.

⁴⁾ Bull. soc. ind. Mulhouse, Maart 1921 en 1932.

waarmede rekening moet worden gehouden. Deze zijn van bedrijf tot bedrijf echter van zóó verschillenden aard, dat een grondige kennis van plaatselijke toestanden onmisbaar is bij de keuze en berekening van een luchtbehandelingsinstallatie. Het boek zal, niet in het minst door de uitvoerige en goede behandeling der theoretische grondslagen, een kostbare hulp zijn voor bedrijfsingenieurs en architecten, die met kunstmatige luchtbehandeling te maken hebben.

Een groot aantal illustraties en schema's verduidelijkt den tekst, terwijl de bijgevoegde Molliergrafiek berekeningen vergemakkelijkt.

R. A. van Linge.

* * *

51(022)

Sterren en sterrenstelsels, door Dr. W. J. A. Schouten. Kampen, J. H. Kok, 1932, 174 pp., 6 fig. en 8 platen, 15 × 21 cm, f 2.25, geb. f 2.90.

Nu er door Eddington en vooral door Jeans zulke uitnemende populaire werken over sterrenkunde zijn verschenen, is het een waagstuk hieraan boeken van gelijke strekking toe te voegen. Evenwel komt het mij voor, dat Dr. Schouten er uitnemend in is geslaagd zijn boek, dat deel uitmaakt van de reeks monographieën „Christendom en Natuurwetenschap”, een eigen cachet te geven; aan de beschouwingen van onze vermaarde landgenooten Kapteyn en de Sitter wordt bijv. veel meer aandacht geschonken dan in de eerder genoemde werken. Daar het boverdien op de hoogte van den tijd is — de astronomie is een wetenschap, welke misschien wel de snelste vorderingen maakt —, op heldere wijze is geschreven en de religieuze opvattingen van den auteur van ruimheid van geest getuigen, kan het boek een ieder, ook den genen, die een andere wereldbeschouwing zijn toegedaan, ten zeerste worden aanbevolen.

L. E. den Dooren de Jong.

* * *

631.4(022)

Transactions of the Sixth Commission of the International Society of Soil Science, Vol. A, ed. by Otto Fauser. Groningen, 1932, 341 pp., 16 × 24 cm.

Deze verhandelingen, die reeds voor het begin van het in Juli jl. te Groningen gehouden bodemcongres verschenen, bevatten voor het grootste gedeelte referaten, die de toepassing van de bodemkunde in de landbouwtechniek betreffen. De voornaamste onderwerpen, die hierin behandeld worden, zijn: bodem en water, drainageproeven, de drooglegging van de Zuiderzee, irrigatie en veencultuur. Ook zijn enkele bijdragen van algemeener aard, o.a. over de slibanalyse en bodemkaarteering, opgenomen. Van tal van Nederlandsche onderzoekers (Engelhardt, Thal Larsen, Hissink, Hooghoudt, en Zuur) treffen we mededeelingen aan.

Het boek bevat vele publicaties, die voor den landbouw- en bodemkundige van belang zijn.

H. J. Hardon.

* * *

615.7(021)

V. Fischl u. H. Schlossberger, Handbuch der Chemotherapie, erster Teil: Metallfreie organische Verbindungen. Leipzig, Fischers medizinische Buchhandlung, 1932, 357 pp., 17 × 25 cm, RM. 35 (bei Subskript. RM. 29.—)

Terwijl in vroegere tijden de invoering van nieuwe geneesmiddelen in den artsenijschat voornamelijk op empirische waarnemingen berustte, heeft zich in de laatste 30 jaren een streven geopenbaard, om door proefnemingen op dieren de werkzaamheid van geneesmiddelen, die door hun chemische constitutie kans op slagen bieden, te beproeven.

Een aantal infectie-ziekten, veroorzaakt door trypano-

somen of door spirochaeten, en die door inënten bij kleine dieren konden worden opgewekt, leverden hierdoor het materiaal. De ontdekking van het Salvarsan voor Ehrlich en Hata als strijdmiddel tegen syphilis en framboesia is wel de grootste triomf, die op dit gebied tot nog toe is behaald.

Sedert dien zijn de mededeelingen over chemotherapeutische onderzoekingen zoodanig aangegroeid, dat een samenvatting van hetgeen in tal van tijdschriften en boeken is opgenomen alleszins gewenscht is.

Door een chemicus en een geneeskundige wordt nu een poging gedaan, om den tegenwoordigen stand der chemotherapie volledig weder te geven. In tegenstelling met hetgeen anders pleegt te geschieden, gaat hier het bijzondere gedeelte aan een later te verschijnen (3e) algemeen deel vooraf.

In een tiental hoofdstukken worden hier de onderzoekingen op chemo-therapeutisch gebied van metaalvrije organische verbindingen behandeld en wordt steeds de noodige aandacht aan de geschiedenis der betrokken geneesmiddelen geschonken.

De schrijvers hebben hun taak breed opgevat en de gelegenheid om zich voor bijzonderheden nadere inlichtingen te verschaffen, door de vermelding van veel literatuur, vergemakkelijkt.

Het boek komt mij voor een aanwinst te zijn voor de bestudeering van dezen zeer aantrekkelijken tak der therapie.

L. van Itallie.

* * *

676(058)

Directory of Paper Makers of Great Britain and Ireland for 1932. Marchant Singer & Co, London, 1932, 261 pp., 18 × 26 cm, geb. 5/6.

Een uitvoerig adresboek, dat in zuivere schikking over produkten en producenten oriënteert. De lijst van de watermerken en handelsmerken veroorlooft een vlug vinden van de handel- en productiemaatschappijen. Daarom is dit boek voor allen geschikt, die als leveranciers of afnemers belang stellen in de Engelsche papier-industrie.

H. E. W. Lutz.

* * *

5:92 G

Paul Walden, Goethe als Chemiker und Techniker. Verlag Chemie, G. m. b. H. Berlin, 1932, 87 pp., 12 × 16 cm, RM. 2.

Prof. Walden heeft kans gezien in de 87 blz. van dit klein-formaat boekje een massa gegevens over het onderhavige onderwerp bijeen te brengen. Op de onderhouddende wijze, ons van dezen scheikunde-historicus bekend, verhaalt hij ons over Goethe's Bedeutung für die Chemie überhaupt, Goethe's eigene chemische Beobachtungen und Ideen und Ihre Einmündung in die Gegenwart, enz. Het is een laatkomertje in het Goethe-jubileumsjaar, het zal echter zonder twijfel tot de zeer gewaardeerde blijvertjes behooren. Scherp doet Walden Goethe's samengrijpen van wetenschap en techniek (praktijk) uitkomen, een kenmerkend standpunt van den veelzijdigen Goethe, ook door ondergeteekende in zijn artikel in het Chem. Weekblad sterk belicht. „Wahr ist, was fruchtbar ist“.

D. H. Wester.

* * *

637.0(058)

Jaarboek voor de Zuivelbereiding, uitgegeven door de Vereeniging van oud-leerlingen der Rijkszuivelschool te Bolsward. Spruyt en Co's Drukkerijen, Zutphen, 1932, 356 pp., 20 × 13 cm.

De samenstellers van dit Zuiveljaarboek — het vierde van deze serie — hebben door deze uitgave zeer zeker nuttig werk verricht. Een keur van belangrijke gegevens wordt hier wederom oordeelkundig en overzichtelijk gerangschikt, aan belanghebbenden aangeboden.

Zoo zijn in dit werk o.a. te vinden: uitgebreide gegevens omtrent officieele instellingen op zuivelgebied, nieuwe wetten en recente wijzigingen van Koninklijke besluiten, volledige laboratoriumvoorschriften voor het onderzoek van melk en melkproducten met handige tabellen en formules, een tijdschriftenlijst, benevens allerlei wetenswaardigheden van belang voor de zuivelindustrie.

Een keurig boek, dat voor de directie, den bedrijfsleider en den laboratoriumchef van de zuivelfabriek onmisbaar is.

M. Jansen.

* * *

581.9(88)

Dr. A. Pulle, Flora of Surinam (Dutch Guyana); Vol. I. Gnetaceae, Loranthaceae, Amarantaceae, Balanophoraceae, Ulmaceae; Vol. II. Euphorbiaceae, Rhamnaceae, Monimiaceae; Vol. III. Malvaceae, Bombacaceae, Sterculiaceae, Tiliaceae, Elaeocarpaceae; Vol. IV. Apocynaceae, Convolvulaceae, Loganiaceae, Pedaliaceae. Mededeeling 30 van de Kon. Ver. Koloniaal Instituut te Amsterdam, Afd. Handelsmuseum No. 11, 1932, 48, 112, 64 en 112 pp., 16 × 22 cm, f 1.95, 4.55, 2.60 en 4.55.

In deze vier bandjes worden de voornoemde plantengroepen besproken met opgave van het aantal soorten in Surinama en andere tropische landen, waarbij de betreffende literatuur en herbaria opgegeven worden, verder inlandsche namen. Een enkel maal wordt op het praktische nut van een plant gewezen (rubber, vischvergiften, eetbare vruchten enz.).

Aan deel I is een klein overzichtskaartje toegevoegd van de Surinaamsche vindplaatsen, dat tevens een voorloopig literatuuroverzicht geeft, waaruit blijkt, dat de uitgave nog niet is afgesloten.

C. Landweer.

* * *

547.454(022)

The Chemistry of the Monosaccharides and of the Polysaccharides, by H. Pringsheim. Mc Graw-Hill Publishing Co. Ltd., London, 1932, 413 pp., 16 × 23 cm, geb. 24/—.

Dit boek bevat de voordrachten, door den auteur tijdens een nonresident lectureship aan de Cornell-University gehouden. In menig opzicht komen vorm en inhoud overeen met het vroeger verschenen werk: Die Polysaccharide (waarvan in 1931 een nieuwe druk uitkwam). Na een korte, doch alleszins voldoende bespreking der monosacchariden en eenvoudige polysacchariden, behandelt Schr. achtereenvolgens cellulose, zetmeel, dextrinen, inuline enz. aan de hand van de tot 1929 verschenen literatuur.

Dat de persoonlijke inzichten van den schrijver scherp naar voren komen, behoeft niet te verwonderen en is ook geen bezwaar; de behandelde onderwerpen leiden voor een deel tot speculatieve beschouwingen, door het ontbreken van exacte kennis.

Zijn groote waarde ontleent dit boek daaraan, dat men een goed overzicht krijgt van het belangrijke werk, dat door vele onderzoekers (niet het minst door den schrijver zelf) vooral gedurende de laatste tien jaren op het gebied der polysacchariden is verricht, waartoe ook het uitstekende literatuuroverzicht bijdraagt.

A. Schweizer.

* * *

620.197.6(022)

E. S. Hedges, Protective Films on Metals. London, Chapman & Hall Ltd., 1932, 276 pp., 23 fig., 14 × 21 cm, geb. 15/—.

De titel van dit boek doet direct denken aan het bijna gelijknamige werkje van Rawdon: „Protective metallic coatings“. De inhoud is echter zeer verschillend. Terwijl

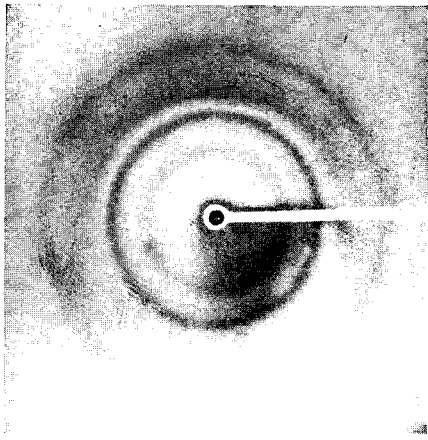


Fig. 2. Röntgenspectrum van native cellulose (bij regellooze verdeling der kristalletjes; gemalen linters).

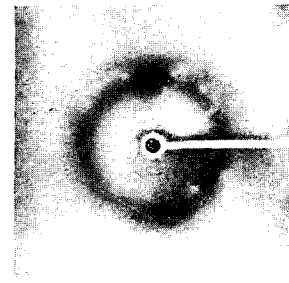


Fig. 3. Röntgenspectrum van vloeibaar benzol (typisch vloeistofspectrum).

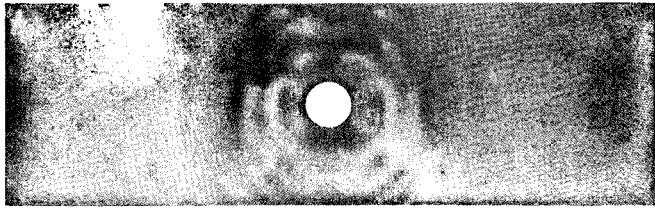


Fig. 4. Scherrer's opname van parallele ramehvezels (1919).

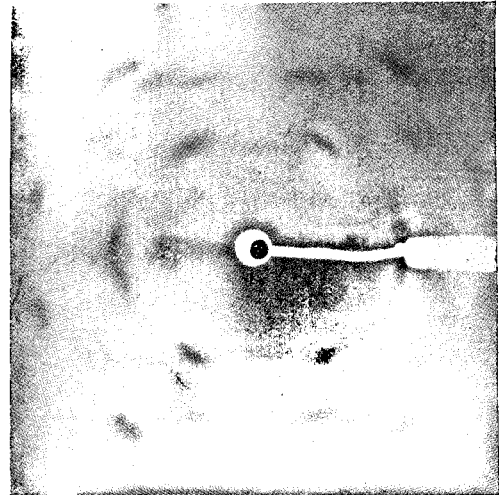


Fig. 6. Vezeldiagram van cellulose (ramehvezels) op een vlakke photographische plaat.

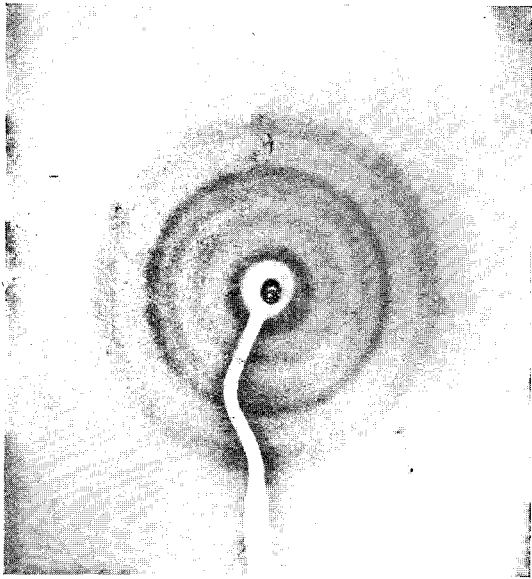


Fig. 5. Röntgenspectrum van aardappelzetmeel (z.g. B-spectrum van zetmeel).

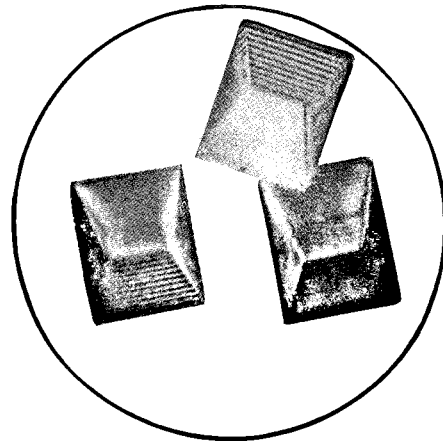
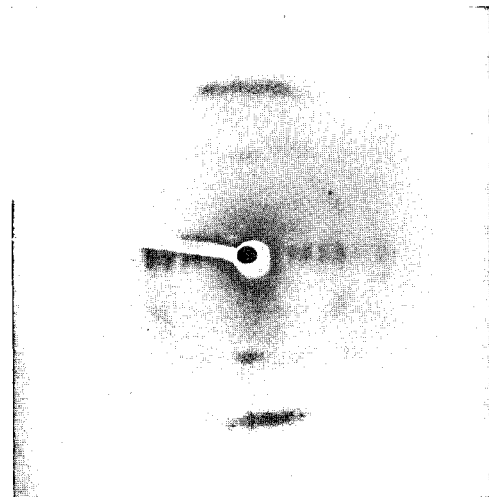
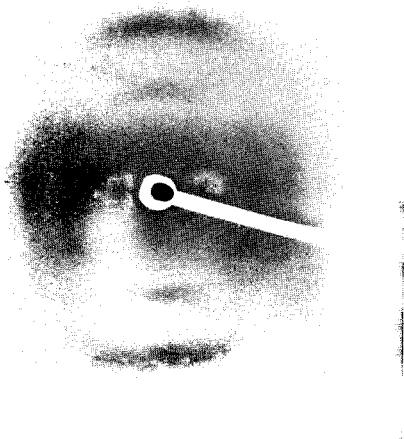


Fig. 11. Kristallen van triacetylcellulose volgens K. Hess.



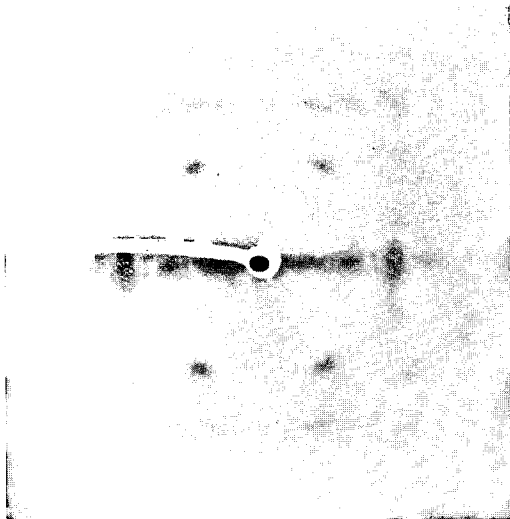


Fig. 28. 2.4 : 1.0.

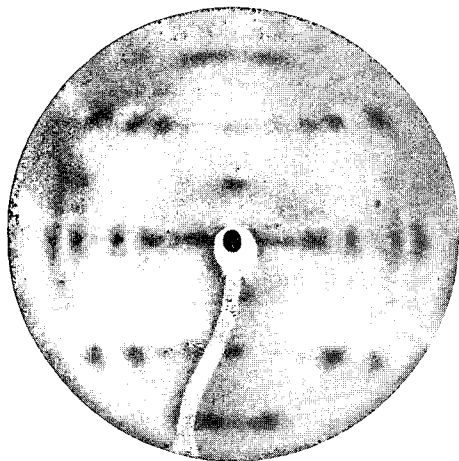


Fig. 29. 4.0 : 1.0 en 6.0 : 1.0.

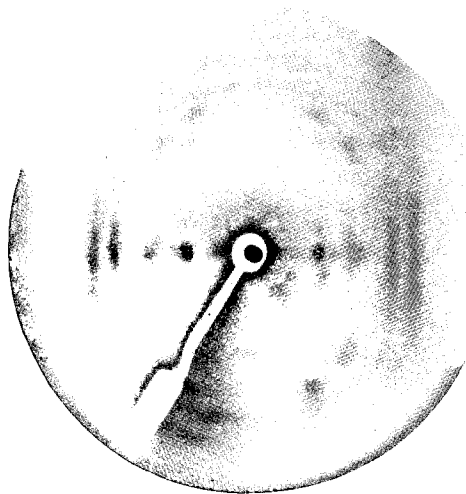


Fig. 30. 5.0 : 1.0.

Fig. 28—30. Röntgenspectrum van cellulosevezels, gezwollen in lithiumrhodanide-oplossingen van verschillende concentraties.

De concentraties zijn aangegeven in deelen kristalwaterhoudend zout per deelen water. 2.4 : 1.0 onveranderd vezeldiagram van cellulose; 4.0 : 1.0 nieuw vezeldiagram; 5.0 : 1.0 ander nieuw vezeldiagram, waarschijnlijk superpositie van twee of meer diagrammen.

6.0 : 1.0 heeft weer nagenoeg hetzelfde spectrum als 4.0 : 1.0.

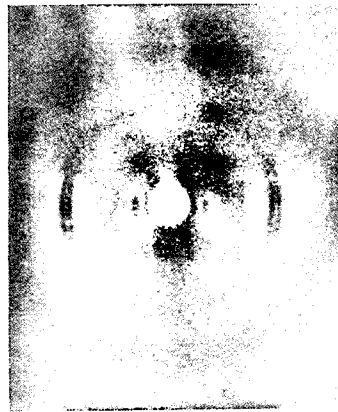


Fig. 26. Natroncellulose I

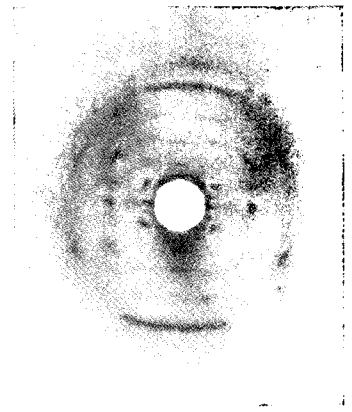


Fig. 25. Natroncellulose II
(beide naar Kurt Hess en C. Trogus).

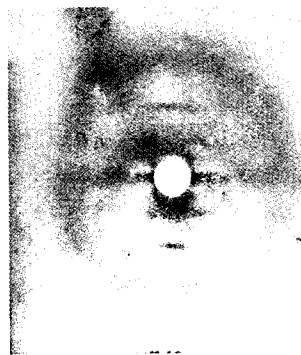


Fig. 31. Röntgenspectrum der z.g. Norman-verbinding (cellulose-koperoxyde-verbinding I).

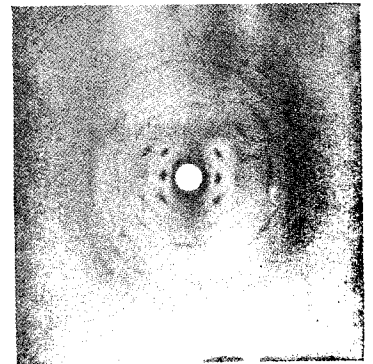


Fig. 32. Röntgenspectrum der cellulose-koperoxyde-verbinding II.

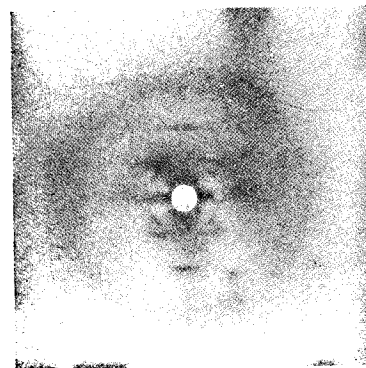


Fig. 32a. Mengdiagram van Norman-verbinding en verbinding II (alle drie volgens Kurt Hess en C. Trogus).

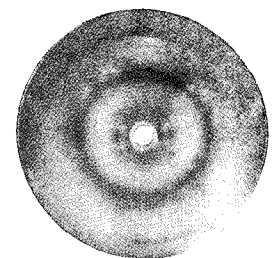
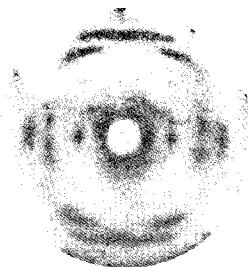


Fig. 34 en 35. Röntgenspektra van nitrocellulosevezels (13.8% N) (links) en van een verbinding met kampher (rechts).

Rawdon zich beperkt tot de behandeling van metaal-laagjes, die ter wering van corrosie aangebracht worden, wordt in het onderhavige werk juist de hoofdschotel gevormd door, dikwijls vrijwillig en door het corrosie-proces zelf gevormde oxydehuidjes. Zeer interessant zijn in dit opzicht de merkwaardige verschijnselen, die zich voordoen bij anodische oxydatie van verschillende metalen.

Het boek vangt aan met een hoofdstuk, waarin de moderne corrosietheorieën uiteengezet worden, dan volgt een uitgebreide behandeling van de oxydefilms e. d., terwijl aan het slot eenige hoofdstukken gewijd zijn aan galvaniseeren, vernikkelen, verchromen, verven, emailleeren enz.

De uitvoering van het boek is zeer goed. Jammer, dat alle literatuuropgaven door den tekst verspreid zijn. De prijs is niet hoog.

J. G. Weeldenburg.

* * *

621.43(022)

Oliemotoren, uitgave van de Vereeniging „Kracht-werktuigen” bij de N.V. Uitgevers-Mij. A. Æ. Kluwer, Deventer, 1932, 260 pp., 15 × 21 cm, geb. f 2.—.

In de handleiding „Stoom”, in 1929 door „Krachtwerktuigen” uitgegeven, hebben een aantal Nederlandsche fabrikanten gelegenheid gehad hun werktuigen op het gebied van stoom te beschrijven. Thans zijn een viertal fabrikanten van stationaire oliemotoren aan de beurt n.l. de Bronsmotorenfabriek, de Kromhoutfabriek, Thomassen en Werkspoor. Het is duidelijk, dat een volkomen objectieve beschouwing van de fabrikanten zelf niet mag worden verwacht en evenmin kan er in dit geval sprake zijn van een volledige bespreking van den oliemotor. Dit neemt niet weg, dat het werkje voor hen, die zich op de hoogte willen stellen van de voornaamste binnenlandsche fabrikanten, vele kostbare gegevens bevat. Daar verder ook enkele hoofdstukken zijn gewijd aan het beginsel der brandstofmotoren, aan de brandstoffen, aan de behandeling en de bedrijfscontrôle, is deze handleiding tevens zeer geschikt voor niet-deskundigen, die zich op dit gebied eenigszins wenschen te oriënteren.

G. de Bruin.

* * *

541.12:541.6(022)

J. Sielisch und Eva Grund, Ueber den Mechanismus intra- und intermolekularer Reaktionen. Theorie des Ringtausches. Berlin, Walter Blank, 1932, 121 pp., 16 × 23 cm.

Het doel van de schrijvers van dit werkje is, de eenvoudige, als ook de schijnbaar ingewikkelde reacties onder een gemeenschappelijk gezichtspunt te brengen. Zij stellen zich daarbij op het standpunt, dat een reactie slechts kan optreden, wanneer alle onmiddellijk deelnemende atomen elkaar zóó kunnen naderen, dat de omzettingen door bandwisseling tot stand kunnen komen. Hiervoor is een ringvormige groepeerings der direct aan de omzetting deelnemende atomen gedurende de reactie noodzakelijk. Het mechanisme der reacties bestaat dan uit een verwisseling van bindingen tusschen de ringatomen.

Met deze „theorie van de ringverandering” nu zijn de schrijvers in staat talrijke duistere reacties op eenvoudige wijze te verklaren. Vooral voor dengenen, die met ingewikkelde omzettingen te maken hebben, zij dit werkje dan ook ter lezing aanbevelen.

G. Verberg.

* * *

543.8(022)

H. ter Meulen et J. Heslinga, Nouvelles méthodes d'analyses chimiques organiques, 2^{me} édition française. Dunod, Paris, 1932, 57 pp., 25 × 16 cm, fr. 12.

Ook van deze Fransche uitgave verscheen hiermede een nieuwe druk. Nog meer dan vroeger valt de nadruk

op de bepaling door hydreeering; de in de eerste editie opgenomen stikstof- en halogeenbepalingen door middel van verbranding vinden we hier niet meer terug.

Naast al datgene, wat sinds den eersten druk (1927) in Recueil en Chem. Weekblad over deze methoden verscheen, is als aanhangsel ook de, in dit tijdschrift beschreven, meer economische, oven van H. Hoeyers opgenomen.

De uitgave is keurig verzorgd en van buitengewoon duidelijke schematische teekeningen en fotografische reproducties der apparaten voorzien. Jammer echter, dat ook hier een typisch Fransche slordigheid in de afwerking optreedt: de bladzijden zijn alle op ongelijke lengte afgesneden.

J. Th. Uges.

* * *

625.8:6201(022)

R. Schenk, Die Prüfung von Strassenbaustoffen und neueren Strassendecken. Halle (Saale), W. Knapp, 1932, 170 pp., 16 × 23 cm, RM. 10.50, geb. RM. 11.80.

Schrijver doet in zijn voorwoord opmerken, dat, nu er eenige stabiliteit is ontstaan in de eischen aan bestratingsmaterialen gesteld, het wenschelijk is een overzicht te geven van die eischen, van de beschikbare beproevingsmethoden en van enkele verkregen resultaten.

Dit overzicht is, wat Duitschland betreft, up to date en bevat voorts als bijlagen, behalve index, de laatste uitgave der Deutsche normaal-voorschriften: D. I. N. 1995 en 1996 over bitumen, teer, asphalt- en teer-emulsies en voorschriften voor de levering en keuring van hoogovenslakken voor bestratingsdoeleinden.

Voor den Nederlandschen lezer wordt de aantrekkelijkheid van het boek verminderd door het feit, dat de Nederlandsche normaal- en andere voorschriften en definities op zoo véél plaatsen van de behandelde Duitse afwijken. Wij hebben bijv. andere definities van „bitumen”, andere „normaal”-zeven, andere cementkeuringseischen en voorschriften. Het boek geeft overigens op aangenaam leesbare wijze een beknopt overzicht van het besproken gebied.

J. L. Bienfait.

* * *

338:661.31(022)

G. W. Stocking, The Potash Industry, a study in state control. New-York, R. H. Smith Inc., 1931, 343 pp., 13 × 20 cm, geb. \$ 3.

Voor iemand, die zoekt naar chemie of techniek, heeft dit boekje geen waarde. Als men echter zoekt naar een boek, dat de economische inzichten sterk kan verrijken, dan zal voor iedereen, die verbonden is met een of andere groote industrie, dit boek zonder eenigen twijfel groote voldoening geven.

Het geeft een goed gedocumenteerd overzicht van de economische geschiedenis der Duitse kali-industrie en analyseert zoowel de goede kanten en mooie resultaten, die verkregen zijn, als de grove fouten, veroorzaakt door een starre bureaucratie en aanbidding van het staatsbegrip, geholpen door een ongebreidelde speculatiezucht.

Het boek is geschreven als waarschuwing voor Noord-Amerika, waar groote kansen bestaan voor het vinden van uitgestrekte kaliafzettingen. De bedoeling is te bewijzen, dat op tijd strenge maatregelen genomen moeten worden om te bepalen of die afzettingen er zijn, en in welke mate ze direct onder scherpe contrôle gesteld moeten worden, opdat ook hier niet, net zooals b.v. met petroleum is gebeurd, uit speculatiezucht een overcapaciteit en overproductie zal ontstaan, die feitelijk niets anders beteekent dan kapitaalsvernietiging. Het is te hopen, dat dit boek vele lezers zal vinden.

J. F. van Oss.

PERSONALIA. ENZ.

In de vergadering van 17 December der Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam heeft Prof. Dr. F. A. H. Schreinemakers gesproken over „Osmose“.

Aan de Universiteit te Leiden zijn bevorderd tot apotheker de dames W. A. A. Ditmarsch, E. J. van Douwe, M. Grutterink en E. J. van Laer en de heer J. Cremer.

* * *

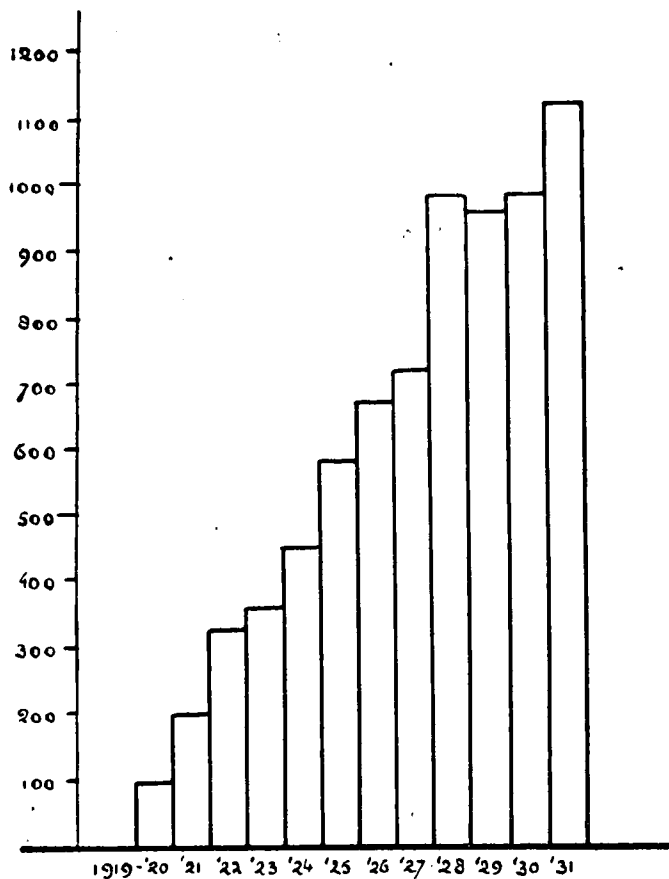
Rijksvoorlichtingendienst ten behoeve van den vezelhandel en de vezelnijverheid (Rijksvezeldienst)).*

Deze dienst stelt zich in de eerste plaats beschikbaar voor het op aanvraag verrichten van keuringen van grondstoffen, heel- en halffabrikaten der papier- en textielindustrie in den ruimsten zin en van verwante producten.

Verder belast de dienst zich met het geven van adviezen en het uitwerken van technische vraagstukken in het belang van handel en industrie. Ook geeft hij belanghebbenden gelegenheid, voor eigen rekening over technisch-wetenschappelijke vraagstukken op het gebied van vezelhandel en vezelindustrie door deskundigen onderzoeken te laten verrichten in het laboratorium van den dienst.

Voorts verricht hij op eigen initiatief researchwerk, d.w.z. technisch-wetenschappelijke onderzoeken van meer fundamenteelen aard.

Kort samengevat bestaat dus het werk van den Rijksvezeldienst uit: 1e. het op aanvraag verrichten van keuringen, 2e. het geven van adviezen, 3e. het verrichten van „researchwerk“.



Voor het verrichten van keuringen worden door den dienst kosten in rekening gebracht volgens een door den Minister vastgesteld tarief.

Gaarne wordt den aanvragers van te voren opgegeven, wat een bepaald onderzoek zal kosten en welke afmetingen de te onderzoeken monsters moeten hebben.

Van welk belang het door den dienst verrichte keuringswerk is, moge blijken uit de volgende cijfers. Van 1924 tot en met

*) Delft, Nieuwelaan 76.

1930 werden 11334 monsters onderzocht. In 1929 werden onderzocht: 1844, in 1930: 2242 monsters. Verder geeft de grafiek den lezer een beeld, hoe het keuringswerk zich in den loop der jaren heeft ontwikkeld. Voorts zij op deze plaats de aandacht gevestigd op het telken jare verschijnende „Verslag over het keuringswerk“, waarin mededeelingen worden gedaan over de meest belangrijke keuringen, welke in het afgelopen jaar zijn verricht. Het spreekt van zelf, dat in dit verslag geen namen van aanvragers worden genoemd, terwijl natuurlijk ook rekening wordt gehouden met den wensch van aanvragers, die geheimhouding hebben verzocht.

Om richting te geven aan het research-werk, wordt elk jaar door den Directeur in overleg met de Commissie van Advies een werkplan samengesteld, bestaande uit punten van actueel belang, welk door den dienst nader zullen worden bestudeerd. Zoodra een punt van het werkplan is uitgewerkt, wordt daarover een verslag geschreven, dat ter kennis van belanghebbenden wordt gebracht, door het in daarvoor in aanmerking komende tijdschriften te publiceeren. Overdrukken van deze verhandelingen worden gezonden aan alle fabrikanten en andere personen, die zich, voor zoover bekend, daarvoor zullen interesseeren en voorts aan de talrijke binnen- en buitenlandsche instituten, waarmede de dienst in relatie staat.

Het spreekt van zelf, dat de dienst over een goed geoutilleerd laboratorium beschikt, om haar taak naar behooren te kunnen vervullen.

Voor het bepalen van verschillende physische en chemische eigenschappen zijn er dan ook een groot aantal — waaronder zeer kostbare — instrumenten aanwezig. Bovendien kan worden gebruik gemaakt van de outillage der vele laboratoria van de Technische Hoogeschool, zoodat het zeker een gelukkige gedachte van de regeering is geweest, den Rijksvezeldienst te plaatsen in een wetenschappelijk centrum als Delft met zijn specialisten op het gebied der techniek, chemie, physica, botanie en microbiologie.

Kort geleden heeft de dienst een boekje uitgegeven, waarin de inrichting van het laboratorium van den Vezeldienst meer uitvoerig wordt beschreven. Bovendien is hierin opgenomen een lijst van publicaties, welke sinds de oprichting van den dienst zijn verschenen.

Dit boekje, getiteld „Eenige mededeelingen betreffende den Rijksvezeldienst, meer in het bijzonder over zijn inrichting“, wordt op aanvraag gaarne aan belangstellenden kosteloos toegezonden.

De Hoogere Textielschool te Enschedé.

In dit cellulosenummer behoort zeker ook een enkel woord te worden gewijd aan de Hoogere Textielschool te Enschedé, de inrichting, waar verreweg de meeste leiders van Nederlandsche fabrieken, die cellulose tot textielproducten verwerken, hun studie hebben volbracht. Deze school, al bestaande sedert 1886, is sinds 1922 in een nieuw gebouw gevestigd, waar in ruime werkzalen de leerlingen met daarin geplaatste talrijke apparaten en machines kunnen experimenteren en fabricereen en het in de theoretische lessen geleerde kunnen toepassen.

Bij den bouw der nieuwe school heeft de gedachte voorgezet hiermede een inrichting te scheppen, die hier te lande de hoogste vak-opleiding zou geven voor de leidende posities in de textielindustrie, zoowel voor plantaardige vezels (katoen, linnen, enz.) als voor dierlijke vezels (wol).

Voor de toelating wordt de kennis geëischt, die aan het eindexamen der H.B.S. met 5-jarigen cursus ten grondslag ligt. Het eerste jaar, dat de leerlingen op de school doorbrengen, wordt gewijd aan een algemeen overzicht over alle takken der textielnijverheid: spinnen, weven, bleeken, verven, breien en tricotage, waarbij practische oefeningen op de machines het geleerde bevestigen. Terwijl de algemeene vakken: kennis van spinvezels, werktuigkunde en electrotechniek worden behandeld, wordt daarnaast de kennis van anorganische en organische scheikunde uitgebreid en een cursus gegeven in kwalitatieve en kwantitatieve chemische analyse.

Na dit eerste algemeene jaar kan het tweede jaar of aan spinnen en weven of aan breien en tricotage of aan bleeken, verven, drukken en appretuur worden gewijd. Met het oog op de hier ter beschikking gestelde ruimte zij slechts uitgeweid over den laatstgenoemden chemischen cursus.

In het tweede jaar dan wordt allereerst de grondslag van scheikundige kennis uitgebreid en verdiept. De lessen in anorganische en organische scheikunde worden voortgezet, daarnaast geeft men een overzicht over de chemie der synthetische kleurstoffen en van de physische chemie, incl. colloïdchemie. De noodige vaardigheid wordt bijgebracht in het analyseeren van de verschillende chemicaliën, in de textiefabrieken in gebruik,

in het onderzoek naar de oorzaken van beschadigingen van vezels enz. Verder worden de bewerkingen bij het bleeken, verven, drukken — zooveel als dit mogelijk is — chemisch geïnterpreteerd, terwijl de daarbij gebruikte machines worden behandeld.

Terwijl de kern der opleiding dus bestaat in het bijbrengen van algemeene noties en inzichten, zoo goed als dit in den beperkten tijd mogelijk is, en van goede kennis der kleurstoffen, der textielvezels en der verschillende processen, waaraan deze worden onderworpen, zoodat de leerling begrip krijgt van de bewerkingen, die later door hem of onder zijn leiding worden uitgevoerd en hij zich een oordeel kan vormen van het wezen van mogelijk optredende fouten en afwijkingen, vormt daarnaast een ver doorgevoerde practische werkzaamheid een essentieel punt van het programma. De leerling voert allereerst bleek-, verf-, druk- en appreteerproeven uit op laboratoriumschaal, onderzoek van kleurstoffen op de vezel, van apprets enz. Deze werkzaamheden zijn alle zeer belangrijk; wat echter bijzondere waarde geeft aan de opleiding van a.s. bedrijfsleiders en directeuren is, dat de Hoogere Textielschool door hare uitrusting in staat is, haar leerlingen aan het fabrieksbedrijf te doen deelnemen, waarmede dus de practijk als het ware in de school wordt gebracht. Dat hiertoe de mogelijkheid bestaat, is ook te danken aan de medewerking van verschillende fabrikanten, die hun goederen aan de school toevertrouwen en garens en goederen hier doen bleeken, verven en appreteeren. De leerlingen, die de bewerkingen zonder hulp van arbeiders uitvoeren, leeren op deze wijze het essentiële verschil tusschen laboratoriumpractijk en fabrieksbedrijf kennen, leven als het ware in een fabriekssfeer met eenerzijds de emoties van teleurstellende resultaten, binnenkomende klachten en hun pogingen om een en ander weer in orde te brengen, en anderzijds de voldoening van tastbare, tevredenstellende uitkomsten van hun werk. Het is ook duidelijk, hoe deze practijk-periode op de school den overgang der discipelen naar de fabriek gemakkelijker maakt en dat men alleen op deze wijze de waarde van bepaalde toe te passen werkwijzen en handgrepen leert doorzien.

Het spreekt vanzelf, dat, zal de Hoogere Textielschool haar taak, om de leerlingen reeds tijdens de studie jaren in de practijk in te wijden, juist kunnen vervullen, aan het leeraarspersoneel niet slechts de eisch zal moeten worden gesteld van theoretisch-technisch-wetenschappelijk „bij” te zijn, doch vooral ook om te beschikken over een veeljarige, liefst veelzijdige textielervaring. Verreweg de meeste leden van het leeraren-corps voldoen hieraan.

Al spoedig na de inrichting van het nieuwe schoolgebouw en de aanstelling van nieuwe leeraren bleek het, dat textielindustrie en -handel er prijs op stelden, van de diensten en adviezen der ook practisch geschoolde leeraren nog op andere wijze gebruik te maken. In steeds toenemende mate werd de school aangezocht tot het uitvoeren van onderzoekingen op textielgebied, tot het opstellen van leveringsvoorwaarden van textielgoederen voor groote maatschappijen, tot het beoordeelen van geleverde goederen, tot arbitrage bij gerezen geschillen, tot het geven van adviezen op technisch gebied, tot het zoeken van nieuwe toepassingsmogelijkheden van verschillende in de textielindustrie gebruikte grondstoffen, tot het opsporen van de oorzaak van afwijkingen, fouten, vlekken enz., tot het samenstellen van verf-, druk- en appreteercepten enz.

De Hoogere Textielschool is zodoende, hoewel aanvankelijk slechts als onderwijsinstituut werkzaam, gaandeweg ook als textielonderzoeksbureau opgetreden, waartoe ook hare ligging in het gewichtigste textielcentrum van Nederland het hare heeft bijgedragen.

Daarnaast is in de school uitvoering gegeven aan den reeds lang gekoesterden wensch, om ook hier te lande, in navolging van wat Engeland, Duitsland en Amerika reeds in deze richting hebben tot stand gebracht, een aanvang te maken met het systematisch bestudeeren van bepaalde fundamentele textielproblemen. De opzet daarvan is aanvankelijk nog eenvoudig en nog niet zoo, als men deze gaarne wenschen zou. Doch men hoopt, als betere tijden zullen zijn aangebroken, het onderzoeksinstituut te kunnen uitbreiden. En zoo mag hierin de kiem gezien worden van een breed zich ontwikkelende research, die onze vooruitstrevende textielindustrie ten goede zal komen en haar zal steunen in haar strijd.

TER BESPREKING ONTVANGEN BOEKEN

(aanvragen te richten tot de redactie).

- Kali-Kalender 1933, Taschenbuch für Kalibergbau und Kali-industrie, 8. Jahrgang, bearbeitet von C. Hermann. Halle (Saale), W. Knapp, 184 blz., geb. RM. 5.20.
- E. Schmidt und J. Gadamer, Anleitung zur qualitativen Analyse, 11. Aufl., bearb. von F. v. Bruchhausen. Berlin, J. Springer, 1932, 113 blz., RM. 5.60.
- H. Hadert, Tropische Lackrohstoffe, Berlin, O. Elsner, 1932, 54 blz., kart. RM. 2.
- A. Regnaudin, Le manioc, culture et industrie, Paris, Société d'Éditions Géographiques, Maritimes et Coloniales, 1932, 104 blz.
- E. K. E. Halewijn, Gapek als grondstof voor de bereiding van cassavemeel. Batavia, Department van Landbouw, Nijverheid en Handel, 1932, 28 blz., f 0.80.
- Das Braunkohlenarchiv, Mitteilungen aus dem Braunkohlenforschungsinstitut Freiberg (Sa.), herausgeg. von R. von Walther, K. Kegel und F. Seidenschur; Heft 37, 68 blz., RM. 7, Heft 38, 54 blz., RM. 5.60 Halle, W. Knapp, 1932.
- O. v. Miller, Erinnerungen an die internationale Elektrizität-Ausstellung im Glaspalast zu München im Jahre 1882; Deutsches Museum, Abhandlungen und Berichte, 4. Jahrgang, Heft 6. Berlin, VDI-Verlag, 1932, 29 blz., RM. 0.90.
- E. Diepschlag, Der Hochofen. Leipzig, O. Spamer, 1932, 313 blz., 76 fig., 54 tabellen, RM. 25, geb. RM. 27.
- Symposium on steel castings. Philadelphia, Am. Soc. Testing Materials; Chicago, Am. Foundrymen's Association, 1932, 254 blz., \$ 1.—
- Justus Liebig's Annalen der Chemie, herausgegeben von R. Willstätter, H. Wieland, A. Windaus und H. Fischer; Band 500, Heft 1 (Dezember 1932). Berlin, Verlag Chemie, 108 blz., prijs per band RM. 11.
- Hulpmiddelen bij het opnemen en weergeven van het gesproken woord. 's-Gravenhage, Ned. Instituut voor Efficiency, 1932, 25 blz.
- K. Daeves, Praktische Grosszahl-Forschung; Methoden zur Betriebs-Ueberwachung und Fehlerbeseitigung, Berlin, VDI-Verl. g, 1933, 132 blz., 58 afb., geb. RM. 7.20.
- W. Grunow, Die pflanzlichen Oelrohstoffe in der Weltwirtschaft. Selbstverlag des Verfassers, 1932, Berlin—Lichtenrade, 134 blz.

Aan de leden.

Het Algemeen Bestuur doet een dringend beroep op alle leden, het aantal leden en donateurs te helpen vermeerderen. Ieder jaar vallen leden af, zoodat voortdurende aanvulling noodig blijft, wil de Vereeniging althans niet *achteruitgaan*. Zij moet echter *vooruitgaan* en zoo mogelijk alle Nederlandsche chemici tot haar leden kunnen rekenen.

Enkele leden, die door hun positie daartoe in het bijzonder in de gelegenheid zijn, hebben reeds een aantal nieuwe leden aangebracht; van anderen, voor wie de gelegenheid niet minder gunstig is, hoorde de Secretaris nog niets. Het moet toch niet moeilijk zijn, aankomende chemici te overtuigen van het nut hunner aansluiting bij onze Vereeniging? En wie niet in de gelegenheid is, leden te winnen, kan toch misschien wel een of andere industrie op chemisch gebied bewegen, donateur te worden?

De Secretaris waht met spanning af, welke resultaten dit jaar door de activiteit der leden bereikt zullen worden.

Chemische Arbeidsbeurs.

Van alle aanbiedingen van werk, die bij de Chemische Arbeidsbeurs inkomen en ook van elders geplaatste advertenties, die ter kennis van die instelling komen, wordt een copie gezonden aan de bij haar ingeschrevenen (die daarvoor *volgens hun eigen opgaven* in aanmerking komen). Zijn de aanbiedingen of de advertenties geschikt om in de rubriek „Aangeboden betrekkingen” geplaatst te worden, dan worden zij daar opgenomen.

Aan de inschrijving bij de Chemische Arbeidsbeurs zijn geen kosten verbonden; ook haar bemiddeling geschiedt *gratis*. Alleen sluite men *porto* in voor toezending van het formulier en verdere correspondentie.

Mededeelingen van de Redactie.

Porti. Hun, die met de Redactie correspondeeren, wordt verzocht porto voor antwoord of doorzending in te sluiten.

Achterstallige porti (vracht van ontvangen recensie-exemplaren enz.) gelieve men te storten op de postrekening 3569 van Dr. W. P. Jorissen te Leiden of als postzegels op te zenden.

Particuliere laboratoria. Aanvullingen en verbeteringen van de lijst, voorkomend in Chemisch Jaarboekje I, 91—94 (1931), gelieve men te zenden aan de Redactie, Zoeterwoudsche Singel 18, Leiden.

CORRESPONDENTIE, ENZ.

J. te A. Natuurlijk kunnen ook buitengewone leden boeken ter bespreking aanvragen. Nieuwe recensenten zijn steeds welkom.

V. te L. Wij kunnen U de volgende literatuur noemen:

A. A. Roberts, *The poison war*; London, W. Heineman, 1915, 143 blz.

D. H. Wester, *De chemicaliën-oorlog*; Eibergen, Mavors, 1923, 38 blz.

D. H. Hiensch, *De gasoorlog*; 's Gravenhage, H. P. de Swart & Zoon; 1923, 48 blz.

E. B. Vedder, *The medical aspects of chemical warfare (with a chapter on the naval medical aspects of chemical warfare by D. C. Walton)*; Baltimore, Williams & Wilkins Company, 1925, 327 blz.

J. Meyer, *Der Gaskampf und die chemischen Kampfstoffe*; Leipzig, S. Hirzel 1926, 470 blz.

R. Haslian, *Der chemische Krieg*; Berlin, E. S. Mittler & Sohn. 2. Aufl., 1927, 411 blz., 31 platen.

L. Simon, *La grande inquiétude ou la nation sous les gaz; détection et neutralisation*; Paris, 15 Rue Madame, 151 blz.

W. Prandtl, Gebele und J. Fessler, *Gaskampfstoffe und Gasvergiftungen; wie schützen wir uns?* Zweite Aufl., 1932, München, Verlag der Ärztlichen Rundschau, Otto Gmelin, 90 blz.

U. Müller, *Die chemische Waffe im Weltkrieg und jetzt*; Berlin-Verlag Chemie, 1932, 152 blz.

Rumpf, *Brandbomben; ein Beitrag zum Luftschutzproblem*; Berlin, E. S. Mittler & Sohn, 1932, 224 blz., 16 platen.

Zie verder de in deze boeken geciteerde literatuur. Reeds in 1919 (J. C. Thonus, blz. 683) en 1922 (C. J. van Nieuwenburg, blz. 326) verschenen in het Chem. Weekblad opstellen over de oorlogsgassen en hun bestrijding.

Figuren. Met het oog op de kosten beperke men het aantal figuren. Men kan de clichés, na gebruik, voor de helft van den prijs overnemen van de Ned. Chem. Vereeniging.

Men wordt *dringend* verzocht de handschriften *geheel persklaar* te zenden, zoodat in de drukproeven alleen *zelfouten* verbeterd behoeven te worden.

Sommige schrijvers verzuimen blijkbaar hun handschriften, ook indien deze getypt zijn, nog eens door te lezen en brengen dan in de drukproeven allerlei *veranderingen* aan, die zij reeds in het handschrift behoorden verbeterd te hebben. Dergelijke veranderingen zullen den schrijvers in 't vervolg als *extra-correctie* in rekening worden gebracht.

Afkortingen van tijdschriftnamen. Men gebruike de afkortingen vermeld in Chem. Jaarboekje II op blz. 12—14. Indien men andere gebruikt, moeten zij op het Redactie-bureau veranderd worden, hetgeen vertraging veroorzaakt.

Lijst der chemische fabrieken in Nederland. In de nieuwe lijst zullen slechts die fabrieken worden opgenomen, welke de hun toegezonden kaart beantwoorden. *De gelegenheid* om gegevens over chemische fabrieken in te zenden *bestaat nog*.

Advertenties. Menige advertentie, die behoorde voor te komen in het Chem. Weekblad, treft men wel elders aan. Men wordt, in het belang van de Nederl. Chem. Vereeniging en haar leden, *dringend* verzocht, zulke advertenties uit te knippen en in te zenden.

Nieuwe boeken. Men verplicht de Redactie zeer met regelmatige opgaven van nieuwe boeken, *onder vermelding van de namen der uitgevers.* Recensie-exemplaren kunnen dan worden aangevraagd.

Afleveringen Rec. trav. chim. en Chem. Weekblad. Afleveringen (en deelen) van deze tijdschriften, welke men niet wenschte te bewaren, gelieve men te zenden aan het Redactie-bureau, Leiden, Zoeterwoudsche Singel 18.

Oproep voor het Analyst-examen eerste gedeelte (diploma A en B).

Aanmeldingen voor het analyst-examen eerste gedeelte (diploma A en B) worden *zoo spoedig mogelijk* en tot uiterlijk 21 Januari a.s. ingewacht door Dr. J. van der Lee, Adrianalaan 283 te Schiebroek.

Aangiften voor dit examen moeten vergezeld gaan van:

- 1e: Geboortebewijs;
- 2e: Verkregen getuigschriften (of gewaarmerkte afschriften) op grond waarvan een candidaat geheel of gedeeltelijk is vrijgesteld van het examen naar algemeene ontwikkeling;
- 3e: Opgaaft van gevolgden analystencursus of van de personen, die den candidaat hebben opgeleid, gewaarmerkt door de opleiders;
- 4e: Storting of overschrijving van f 10.— op postrekening 173900 van de Centrale Commissie voor het Analystexamen van de Ned. Chem. Vereeniging te Schiebroek. (*Betaling van het examengeld op andere wijze wordt niet toegestaan*).

Voor verder op het examen betrekking hebbende gegevens wordt verwezen naar het Programma en de Lijst van grondstoffen en chemicaliën. (Zie Chem. Weekblad 27, 89 en 541 (1930) en 29, 242 en 714 (1932)). Afdrukjes van de volledige eischen worden toegezonden na storting van f 0.35 op de hierboven genoemde postrekening.

Het schriftelijk examen in de vakken schei- en natuurkunde zal waarschijnlijk plaats hebben op Woensdag 1 Maart a.s., terwijl het mondelinge deel en de manipulaties zullen worden afgenomen in April.

Examen naar de algemeene ontwikkeling (vroeger aangegeven met den naam *voorexamen*).

De eischen voor dit examen en de redenen tot vrijstelling ervan zijn vermeld in het bovenbedoeld programma.

Het examen kan slechts in aansluiting met het analyst-examen 1e gedeelte worden afgelegd.

Candidaten, die op grond van het examen in schei- en natuurkunde voor het analyst-examen 1e gedeelte zijn afgewezen, worden niet tot het examen algem. ontw. toegelaten.

De aangiften voor het examen algem. ontw. worden tot uiterlijk 21 Januari a.s. ingewacht door Dr. J. van der Lee, Adrianalaan 283, Schiebroek.

Zij moeten vergezeld gaan van:

- 1e: volledige inlichtingen omtrent genoten onderwijs met eventuele inzendingen van getuigschriften, die recht geven op gedeeltelijke vrijstelling van het examen;
- 2e: een opgave van de moderne taal, waarin men geëxamineerd wenschte te worden.

Met de voldoening van het examengeld (f 10.— voor het volledige examen algem. ontw., f 5.— voor een of twee vakken) diene men te wachten tot men van ondergeteekende bericht ontvangen heeft, dat men werkelijk tot het examen algem. ontw. is toegelaten. Deze berichten worden omstreeks 25 Maart verzonden.

Onvolledige aangiften kunnen oorzaak zijn, dat de kandidaten niet worden opgeroepen.

De mogelijkheid bestaat, dat bij uitzondering en slechts in bijzondere gevallen, geheel of gedeeltelijke vrijstelling kan worden verleend van het betalen van examengeld. Slechts indien daartoe door den opleider aan den candidaat een met redenen omkleed verzoek aan de Centrale Commissie wordt gedaan, kan een verzoek in behandeling genomen worden.

Namens de Centrale Commissie voor het Analyst-Examen,

Dr. J. VAN DER LEE, Secretaris.

Schiebroek, Adrianalaan 283.