

CHEMISCH WEEKBLAD

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

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

Redactie-Commissie: Dr. G. de Bruin, Dr. G. C. A. van Dorp, Dr. R. T. A. Mees, Dr. Jan Smit
en Dr. J. W. Terwen.

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

INHOUD: Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Contributie 1935. — Waarschuwing. — Aangeboden betrekkingen, enz. — Gevraagde betrekkingen. — Dr. Ir. R. Houwink, De invloed van één- en driedimensionalen micel-groei op sommige eigenschappen van enkele kolloïden. — Dr. J. P. Werre, Verslag der Vergadering van de Sectie voor Physische Chemie op 28 December 1934. — Boekaankondigingen. — Chemische kringen. — Personalialia, enz. — Ter bespreking ontvangen boeken. — Correspondentie. — Adres. — Vraag en aanbod. — Nederlandsch-Amerikaansche Fundatie.

MEDEDEELINGEN VAN HET ALGEMEEN BESTUUR DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

Te Utrecht is in den ouderdom van 48 jaren overleden Dr. A. Massink, hoofd der chemisch-bacteriologische afdeling van het Rijksbureau voor drinkwatervoorziening, lid der Nederl. Chem. Vereeniging.

Nieuwe leden.

De in het Chemisch Weekblad van 12 Januari 1935 onder 74-75 genoemde candidaat-leden zijn thans aangenomen als (gewone of buitengewone) leden.

Candidaat-leden:

- 95: Kretschmer (Dr. Erich), Wassenaar, Wittenburgerweg 64, directeur N.V. Dispert, den Haag; voorgesteld door Prof. Dr. Ir. G. van Iterson Jr. en Mej. Dr. Ir. A. C. Sloep, beiden te Delft.
- 96: Spek (Ir. J. J. van der), Delft, Voorstraat 50; voorgesteld door Prof. Dr. Ir. J. Böeseke te Delft en Dr. Ir. W. D. Cohen te Voorburg.
- 97: Backer (Ir. A. L.), Vlaardingen, Schiedamscheweg 90; voorgesteld door Ir. W. J. P. Pelle te Vlaardingen en Ir. D. A. Bodegom te Vlaardinger Ambacht.

Veranderingen aan te brengen in de ledenlijst.

- Blz. 40: Goedkoop (Ir. A. J.), Rotterdam-C., Proveniërsingel 46.
- .. 48: James (Ir. W.), Wassenaar, Park de Kieviet, Prins Frederiklaan 11, ing. b. d. N. K. P. M.
- .. 62: Nieuwenhuijs (R), chem. cand., den Haag, Teunisbloemlaan 19.
- .. 66: Prakke (Dr. Ir. F.), Eindhoven, Boschdijk 362, ing. N.V. Philips Radio.
- .. 71: Schouwenburg (Ir. K. L. van), Utrecht, Burg. Reygerstraat 83, ass. v. h. Biophysisch Onderzoek.
- .. 82: Wertheim (E. D.), apotheker, Schoonhoven, Spoorstraat.

* * *

De penningmeester verzoekt den leden, de voor 1935 verschuldigde contributie te voldoen, bij voorkeur door storting of overschrijving op postrekening 7680 van de Ned. Chem. Ver. te Dordrecht.

De contributie bedraagt: voor leden in Nederland en in Ned. Oost- en West-Indië f15.—, met abonnement op het

Recueil f21.—; voor leden in het buitenland f18.—, met abonnement op het Recueil f24.—.

Dr. G. J. VAN MEURS, *Secretaris-penningm.*,
Burgem. de Raadtsingel 23f, Dordrecht,
giro 7680, telef. (huis) 3867, (lab.) 5231.

Waarschuwing.

De Centrale Commissie voor het Analyst-Examen vestigt de aandacht van belanghebbenden op het volgende bericht uit de „N. R. Crt.” van 8 Maart 1935 (Avondblad).

„In het Algemeen Politieblad raadt de burgemeester van Soest voorzichtigheid aan bij het ter plaatsing opnemen van en het reflecteeren op advertenties van het scheidkundig instituut, gevestigd Amersfoortschestraat 23 te Soesterberg, alwaar woonachtig is N. Dorland, waarin wordt voorgesteld, dat zal worden opgeleid tot laborant(e), apothekers-assistent(e) of analyst(e).”

Namens de Centrale Commissie voor het Analyst-Examen.

Dr. J. VAN DER LEE, Secretaris.

Schiebroek, Adrianalaan 283.

Zie voor het Adres gezonden door het Dagelijksch Bestuur der Nederl. Chem. Vereeniging aan den Raad van Ministers, blz. 168.

Aangeboden betrekkingen, werk, subsidies, enz. **)

(zie ook blz. 168).

Groote chemische fabriek vraagt scheik. ing. of chemicus, liefst met eenige ervaring op technisch en commercieel gebied. Zie verder de adv. in de afl. van 2 Maart.

* * *

Voor energieke chemicus bestaat in jonge N.V. gelegenheid zich te ontplooiën. Zie verder de advertentie in het nummer van 9 Maart.

Gevraagde betrekkingen *) (plaatsing gratis voor leden).

No. 87. Scheik. ing., diploma Delft 1926, met praktijk in zeepfabriek en analytisch laboratorium, zoekt betrekking. Eventueel later financiële deelneming.

No. 255. Scheik. ing., diploma Delft, met ervaring in brandstofferchemie, zoekt betrekking.

No. 257. Scheik. ing. zoekt werkkring, heeft langjarige ervaring in Java-suikerindustrie, rijstpellerijbedrijf, fabricage vezelproducten, bezit belangrijk octrooi (vezel, bouwplaten) en kennis waterdichtheid.

No. 259. Scheik. ing., dipl. 1924, praktijk o.a. research en fabriek, organ.-chem., anorg.-chem., phys.-chem. en zeer algemeen techn.-chem. ontwikkeld, moderne talen grondig kennend, zoekt andere betrekking.

**) Men raadplege ook steeds de advertenties.

*) Brieven te richten tot de Chem. Arbeidsbeurs, Keizersgracht 732, Amsterdam (met ingesloten porto voor doorzending).

541.182.5
DE INVLOED VAN ÉÉN EN DRIEDIMEN-
SIONALEN MICEL-GROEI OP SOMMIGE
EIGENSCHAPPEN VAN ENKELE
KOLLOIDEN. *)

door
R. HOUWINK.

1. Inleiding. In den zeer vagen titel van dit artikel komt reeds tot uiting, dat van het te bespreken omvangrijke onderwerp slechts enkele onderdeelen behandeld zullen worden. Het is dan ook de bedoeling om van het groote aantal kolloïdale stoffen, waarop de onderhavige beschouwingen van toepassing kunnen zijn, er enkele uit te kiezen, welke als uitgesproken voorbeelden kunnen gelden. Uiteraard moeten dan andere, wetenschappelijk of technisch misschien even belangrijke kolloïden buiten beschouwing gelaten worden. Zoo zijn b.v. stofgroepen als cellulose (en derivaten) alsook de eiwitten en drogende oliën voorbijgegaan.

Als voorbeeld zullen in het bijzonder genomen worden polystyreen, omdat hierbij de ééndimensionale, en phenolformaldehyd-harsen, omdat daarbij de driedimensionale micel-groei met vrij groote zekerheid vastgesteld is. Verder zal rubber binnen den kring der beschouwingen getrokken worden, omdat deze stof voor ons talrijke interessante problemen herbergt.

2. Definitie van het micel. Bij de behandeling van ons onderwerp is het een eerste noodzakelijkheid om van het begrip „micel”, waarvoor zeer verschillende en uiteenlopende definities bestaan, een omschrijving te geven.

Veelal worden onder micellen kristallijne deeltjes van kolloïdale afmetingen verstaan ¹⁾. Soms ook verstaat men er onder kolloïdale deeltjes, voor zover die uit moleculen van één bepaalde soort zijn opgebouwd, zoodat men dus b.v. in het geval van gelatine wel de gelatine-deeltjes, doch niet de, vermoedelijk aanwezige solvaat-vloeistof mederekent ^{1a)}.

Onlangs zijn door Kruyt ²⁾ dergelijke vraagstukken nog eens scherp belicht, en, teneinde de opgesomde moeilijkheden zooveel mogelijk te ontgaan, willen wij onder het micel verstaan *het kolloïdale deeltje als kinetische eenheid* met inbegrip van alle eraan vastgelegde deeltjes. Aangezien het immers in de meeste gevallen zeer moeilijk vast te stellen is in hoeverre kolloïdale deeltjes kristallijn zijn of uit bepaalde molecuulsoorten bestaan, en door welke krachten deze dan onderling samenhangen, komt het ons het beste voor om de definitie zoo ruim mogelijk te kiezen en ons niet van te voren aan bepaalde veronderstellingen te binden.

*) Naar aanleiding van een voordracht, gehouden op 28 December 1934 in een vergadering der Sectie voor kolloïdchemie van de Nederl. Chemische Vereeniging.

¹⁾ Men vindt dit in de oorspronkelijke, door C. von Nägeli gegeven definitie. Ten sterkste zij hier geprotesteerd tegen een definitie als die van H. Staudinger, welke onder micellen slechts samenhangende heteropolaire deeltjes (als bij zeep) verstaat.

^{1a)} Tot welke moeilijkheden deze definitie leidt zal men inzien, wanneer men de consequenties ervan bij isogelen beschouwt.

²⁾ H. R. Kruyt, De cellulose van kolloïdchemisch standpunt, Chem: Weekblad 30, 24 (1933).

Met de gegeven eenvoudige definitie kan men dus steeds over micellen spreken zonder daarbij bezwaard te zijn door niet te bewijzen hypothesen, zolang men maar waarschijnlijk kan maken, dat de beschouwde deeltjes van kolloïdale afmetingen (10—10⁴ Å) zijn. Men sluit zodoende bij de beschouwingen, die het voortbewegen der deeltjes ten doel hebben, automatisch die moleculen van het oplosmiddel in, welke mede voortbewogen worden, zonder deze nader te hoeven aan te duiden.

3. Mogelijkheden voor micel-groei. Wij willen bij onze beschouwingen in hoofdzaak 2 verschillende mogelijkheden van micel-groei onderscheiden, die, zooals wij zullen zien, elk voor zich tot geheel verschillende consequenties voeren, n.l.:

a. *Micelvorming door afkoeling.* Het is uit de beschouwingen van Stewart ³⁾ e.a. bekend, dat in verschillende vloeistoffen, zelfs ver boven hun stolpunt, een samenhang der moleculen in groepjes waarschijnlijk gemaakt kan worden. Deze groepjes zijn geheel of gedeeltelijk van tijdelijken aard en worden verantwoordelijk gesteld voor de z.g.n. „amorphe ringen” in het röntgen-diagram (verschijnsel der cybotaxis). Deze samenhang wordt in zooverre tijdelijk gedacht, zoodat men zich voorstellen moet, dat een molecuul ten gevolge van zijn warmtebeweging snel van het eene groepje in een ander overgaat. Denkt men zich een dergelijke vloeistof afgekoeld, dan zal ten gevolge van de verminderende warmtebeweging de neiging om in deze groepjes te blijven „haken” voortdurend toenemen. Veronderstelt men nu, dat de vloeistof niet kristalliseert, doch sterk onderkoeld kan worden, zooals b.v. bij glas ⁴⁾ het geval is, dan kan men zich voorstellen, dat bij een bepaalde temperatuur een blijvende samenhang in groepjes gaat optreden. Bij nog verdere afkoeling kunnen deze groepjes in grootte toenemen en zoodra men aannemen kan, dat zij de boven omschreven kolloïdale afmetingen bereikt hebben, mag men dus blijkens onze definitie hier van micellen spreken.

Een dergelijke onderkoelde vloeistof is dus in onze beschouwing binnen een bepaald temperatuurs-traject een kolloïdaal systeem; ze kan dan een sol of een gel zijn; in het door ons gekozen voorbeeld van glas kan men vermoedelijk wel van een isosol of een isogel ⁵⁾ spreken. Gaandeweg hebben wij hier dus reeds een mogelijkheid voor micel-groei geschetst en de bindingen waardoor de bouwstenen in het micel samenhangen zouden wij hier willen aanduiden met den naam „secondaire bindingen” ^{5a)}. Men noemt ze ook wel nevenvalenties ⁶⁾; op den aard

³⁾ G. W. Stewart, Theory of X-ray diffraction in liquids Phys. Rev. 32, 558 (1928).

⁴⁾ Zie voor de verschijnselen, die bij het afkoelen van glas optreden G. Tamman, Der Glaszustand. 1933. Vgl. ook het recente uitnemende overzicht van E. Berger, Physik der Glases, Z. techn. Physik 15, 447 (1934). In deze verhandelingen wordt de straks te bespreken isogeltoestand niet speciaal naar voren gebracht, vermoedelijk omdat de auteurs meer fysisch, dan wel kolloïdchemisch georiënteerd zijn. Hiervoor pleitend is, dat Berger in de kolloïdchemische literatuur wel de isogeltoestand van glas noemt (Vgl. E. Berger, Zur Theorie der Glasbildung und des Glaszustandes, Kolloïd-Beih. 36, 27 (1932).

⁵⁾ Vgl. vorige noot.

^{5a)} Berger (l.c.) neemt ook in glas de vorming van primaire bindingen aan. Ter vermindering van complicaties gaan wij deze beschouwing voorbij.

⁶⁾ Vgl. K. H. Meyer und H. Mark, Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe, Leipzig 1930.

ervan (dipoolwerking, Van der Waals-kracht, enz.) gaan wij hier niet nader in.

Het kenmerkende van de aldus omschreven secundaire binding is in het algemeen haar geringe energie-inhoud, zoodat zij bij verwarmen der stof of onder invloed van oplosmiddelen⁷⁾ meestal gemakkelijk weer verbroken wordt zonder dat de stof zelf ontleedt. Aangezien blijkens onze beschrijving deze bindingen bij afkoeling (of bij indampen) automatisch weer ontstaan, kan men hier spreken van een *reversibel* micelverband, d.w.z., reversibel ten opzichte van temperatuurveranderingen en oplosmiddelen.

b. *Micelvorming door chemische binding.* Een principieel andere wijze van micelgroei is deze, dat men moleculen tot grootere complexen laat samen-treden door middel van chemische bindingen. De twee wijzen waarop dit geschieden kan zijn door *polymerisatie* en door *condensatie*.⁸⁾

Men spreekt van polymerisatie, indien moleculen of molecuulgroepen zich met elkander vereenigen, zonder dat daarbij reactieproducten worden afgescheiden; men spreekt van condensatie, indien er wel reactieproducten worden afgescheiden. Wij zullen hieronder eenige voorbeelden van deze reacties aantreffen.

De aard van den bindingsvorm, dien wij als *primaire binding* zullen aanduiden (door anderen wel hoofdvalentie genoemd) is, zooals gezegd, geheel anders dan onder a) besproken⁹⁾. De energie-inhoud kan gemiddeld op 10 à 100 maal dien van de secundaire binding genomen worden, hetgeen uit tabel I blijkt.

Tabel I.

Verskil in bindingssterkte tusschen primaire en secundaire bindingen (naar Meyer en Mark, l.c.).

	Primair.	Secundair.	
Aard der binding	Energie-aequivalent, bepaald uit de verbrandingswarmte	Aard der binding	Increment der mol. kohaesie van het polymeer per groep
C—H	92 kcal	—CH ₂	1.78 kcal
C—C (aliph.)	71 " 1/2	—OH	7.25 "
C=O	203 " 3/4	=CO	4.27 "

Het gevolg van de stevigheid der primaire binding is dikwijls, dat bij smelten van een gepolymeriseerde stof een andere binding in het molecuul eerder verbroken wordt dan de door polymerisatie gevormde. Wordt de verbroken verbinding (b.v. doordat ontleding heeft plaats gehad) bij afkoeling niet weer teruggevormd, dan heeft men dus met een irreversibele verandering te doen. Echter ook, wanneer bij verhitten de door polymerisatie gevormde binding zelf verbroken wordt, ook dan is de verandering dikwijls irreversibel, omdat de verbinding niet altijd uit zichzelf weer teruggevormd wordt.

⁷⁾ Zie over den invloed van den molecuulvorm bij het oplossen van polymeren van hoog moleculairgewicht: H. Staudinger, Die wiss. Erforschung des Kautschuks, Kautschuk 10, Oct. 1934).

⁸⁾ W. H. Carothers, Studies on polymerisation and ring formation, J. Am. Chem. Soc. 51, 2548 (1919). Gemakshalve spreken wij bij algemeene beschouwingen dikwijls van polymerisatie, in het midden latend of werkelijke polymerisatie dan wel condensatie bedoeld wordt.

⁹⁾ Vgl. A. E. van Arkel en J. H. de Boer, Chemische binding als electrostatisch verschijnsel, Amsterdam, 1930.

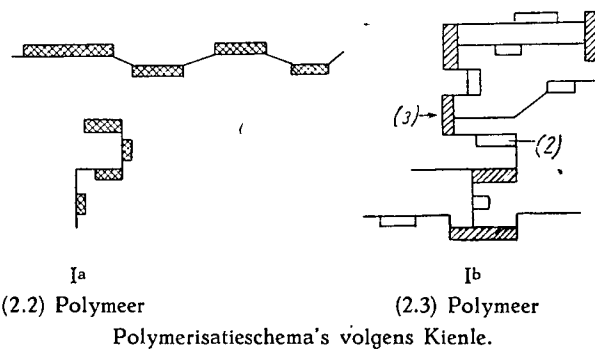
Dikwijls zijn n.l. voor het tot stand komen der binding katalysatoren of bijzondere reactieomstandigheden noodig geweest.

Thans nogmaals de secundaire met de primaire bindingen vergelijkend, kan men dus dikwijls zeggen, dat micellen, door secundaire bindingen samenhangend, gemakkelijk reversibel smelbaar zijn, in tegenstelling met die welke louter door primaire bindingen samenhangen.

Aangaande den aard van het ontstane polymeer (in algemeene beschouwingen gebruikt men dikwijls de aanduiding „polymeer” als verzamelnaam voor gepolymeriseerde en gecondenseerde stoffen), zijn waarschijnlijk de beschouwingen, die Kienle¹⁰⁾ hierover gegeven heeft, het meest instructief. Kienle deelt de polymeren in naar het aantal reactieplaatsen, dat op de reageerende eenheden aanwezig geweest is.

Wordt b.v. een stof opgebouwd door het reageren van molecuulsoort A, twee reactieplaatsen op het mol. oppervlak bezittend, met molecuulsoort B, 3 reactieplaatsen op het oppervlak bezittend, dan noemt hij het ontstane product een (2.3)-polymeer.

Het eenvoudige geval vindt men bij de 2.2-polymeren, waarvan, fig. 1a een schematische voorstel-



ling geeft. Het esentieele hierbij is, dat bij zulke (2.2)-polymerisaties alleen kettingmoleculen gevormd kunnen worden. Is deze ketting langgerekt, zooals vermoedelijk bij *polystyreen* het geval is, dan kan men hier dus spreken van ééndimensionalen micelgroei; is de ketting niet gerekt, doch is zij b.v. gegroeid als de draad in een opgerold kluwen, dan is de micelgroei in zekeren zin nog ééndimensionaal te noemen, n.l. t.o.v. de primaire binding, doch het ontstane micel krijgt een driedimensionaal uiterlijk.

Geheel anders is de situatie bij (2.3)- of hogere polymeren. Zooals uit fig. 1b blijkt, kan bij een (2.3)-polymeer reeds driemensionale groei optreden en hoe meer reactieplaatsen er per molecuul aanwezig zijn, hoe gemakkelijker en vollediger dit zal kunnen geschieden. Een voorbeeld hiervan vindt men bij de *phenolformaldehyd-harsen*. Als verder belangrijk gezichtspunt van Kienle vermelden wij nog, dat hij een physische eigenschap als b.v. de hardheid van het ontstane polymeer in verband brengt met de onderlinge afstanden der reactieplaatsen; hoe dichter deze bij elkaar liggen, hoe harder het polymeer zal zijn. Wij zullen hierop straks, bij de bespreking van rubber, terugkomen.

¹⁰⁾ R. H. Kienle, Observations as to the formation of synthetic resins. Ind. Eng. Chem. 22, 590 (1930).

4. Gevallen van een- en driedimensionalen micel-groei door chemische binding. Een voorbeeld, waarin waarschijnlijk kettingvormige micelgroei van het (2.2)-type volgens Kienle plaats heeft, is polystyreen. De polymerisatie van deze stof is zeer uitvoerig door Staudinger¹¹⁾ onderzocht, en zeer waarschijnlijk vindt de moleculgroei volgens het schema van fig. 2 plaats.

Het monostyreen is een lichtbewegelijke vloeistof, en men kan waarnemen, hoe deze bij voortschrijdende polymerisatie eerst in een zeer visceuze vloeistof

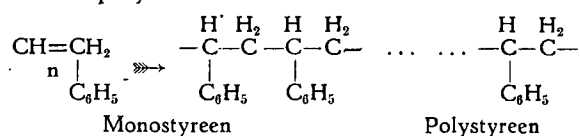


Fig. 2.

Polymerisatie van styreen (volgens Staudinger) (2,2 Polymeer).

stof en ten slotte in een glasachtig hard eindproduct overgaat. Staudinger neemt aan, dat hierbij een mol-gewicht tot 600.000 toe bereikt kan worden. De gemakkelijke verweekbaarheid¹²⁾ van zulk een eindproduct, alsook haar oplosbaarheid in een vloeistof als benzeen wijzen er op, dat de polymerisatie inderdaad ééndimensionaal heeft plaatsgevonden, en Staudinger neemt dan ook aan, dat de polystyreenmoleculen zonder onderlinge samenhang in een dergelijke oplossing aanwezig zijn. In het vaste polysty-

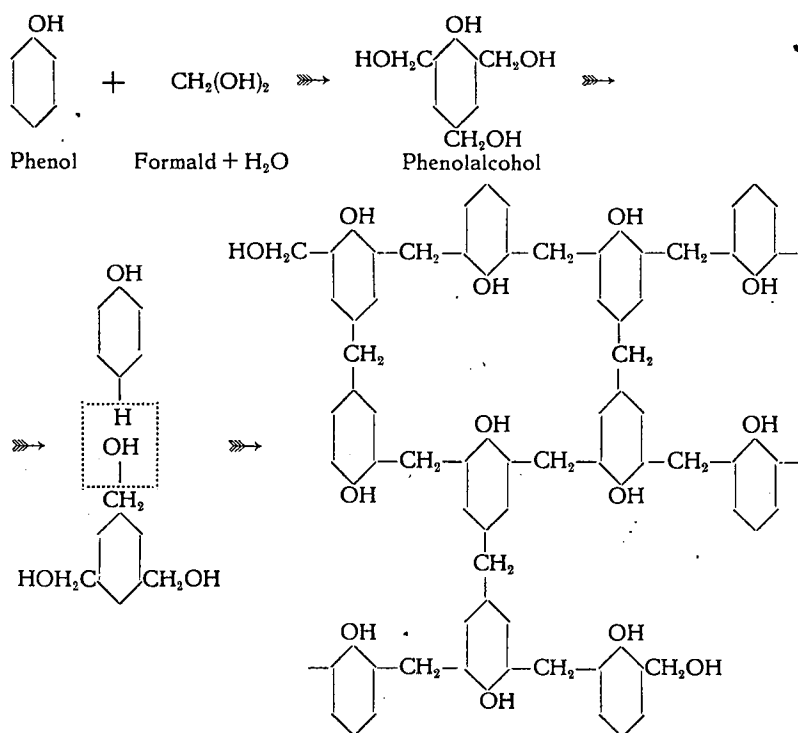


Fig. 3.

Condensatie van phenolformaldehydhars.

Deze voorstelling is sterk schematisch. Men moet zich de benzeenkernen driedimensionaal, doch op een niet-regelmatig gerangschikte wijze aan elkaar gekoppeld denken, zoodat men hier niet van een „patroon” kan spreken. Dit is langs röntgenografischen weg aangetoond (vgl. Houwink, l.c.).

¹¹⁾ H. Staudinger, Die hochmol. organ. Verbindungen, Berlin 1932.

¹²⁾ Een „brugvorming” tusschen de styreenkettingen met behulp van para-divinylbenzeen stelt ons in staat deze technisch ongunstige eigenschap te verbeteren. Vgl. hiervoor ook: Staudinger und Heuer, Ber. 67, 1164 (1934).

reen hangen de kettingen natuurlijk wel door secundaire bindingen samen en in dezen zin zou men dus van een driedimensionaal micel kunnen spreken, maar t.o.v. de primaire bindingen is de micelgroei ééndimensionaal te noemen.

Beschouwt men de condensatie van een phenolformaldehyd-hars, zooals deze (vereenvoudigd en schematisch) voorgesteld is^{12a)} in fig. 3, dan valt daarbij het volgende op te merken.

Van het phenolmolecuul zijn de beide orthoplaatsen zeer sterk reactief en kan ook de paraplats met formaldehyd reageren. Zoodra dus uit één phenolmolecuul een driewaardige phenolalcohol gevormd is, kan deze alcohol op drie plaatsen met een ander phenolmolecuul reageren, zoodat men dus zeggen kan, dat elk phenolmolecuul drie reactieve plaatsen bezit. Zich op dit schema baseerend, heeft men hier dus te maken met een (3.3)-reactie volgens Kienle, en zijn de voorwaarden voor driedimensionalen micelgroei aanwezig. Men vindt dit in de eigenschappen der z.g.n. „Bakelite”-harsen terug, welke in hun eindstadium van harding geheel onsmeltbaar en onoplosbaar zijn. Dit laatste komt b.v. in fig. 4 tot uiting,

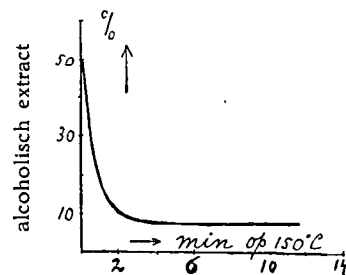


Fig. 4.

Vermindering van het alcoholisch extract eener phenolformaldehydpersmassa bij verwarmen op 150° C.

waarin het alcoholextract van zulk een kunsthars-product als functie van den polymerisatietijd is voorgesteld. Men ziet hierin hoe dit extract tot een constante waarde van ± 8% nadert, welk extract toegeschreven moet worden aan in het product aanwezige begeleidingsstoffen, zooals natuurlijke harsen e.d. Deze figuur is juist daarom zoo kenmerkend, omdat zij laat zien, dat deze natuurlijke harsen bij voortschrijdenden verwarmingsduur oplosbaar blijven; deze harsen zijn niet driedimensionaal polymeriseerend, d.w.z. niet hardend.

In het eindstadium der „bakeliet-harding” kan men zeggen, dat er één groot macromolecuul gevormd is; de grenzen der kolloidale afmetingen zijn dan weer overschreden.

Zeer interessant zijn de tusschenstadia, die daarbij ontstaan, en waarin men kan aannemen, dat er groote naast kleine micellen aanwezig zijn. Men kan de plaatsen waar zulk een micel aan het groeien is vergelijken met de kristallisatiecentra van Tammann.

Is de groei van bepaalde micellen op een gegeven moment zoo ver voortgeschreden, dat deze reeds een zekeren samenhang gaan vormen, terwijl andere, kleinere micellen daar tusschen verdeeld zitten (vergelijk fig. 5), dan zijn de voorwaarden aanwezig waaronder men het optreden van een geltoestand kan verwachten. Het hier gedachte gel zal dan een

^{12a)} Zie M. Koebner, Der Aufbau der Phenoplaste; Angew. Chem. 46, 251 (1933).

isogel zijn; zulk een hars-isogel vertoont zeer interessante elastische en plastische eigenschappen¹³⁾.

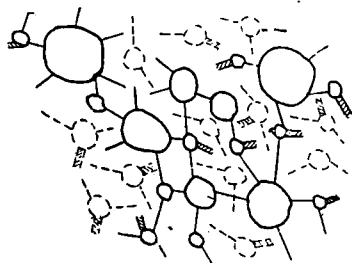


Fig. 5.

Isogeltoestand van een phenolformaldehydhars.
 ○ „vastgelegd” deeltje ▢ primaire binding
 ○ vrij roterend deeltje — secundaire binding

Zoo valt in het bijzonder te noemen de eigenschap, dat men een dergelijk hars-isogel schijnbaar plastisch kan deformeeren, welke schijnbaarheid hieruit blijkt, dat bij naderhand verwarmen het gedeformeerde proefstuk weer zijn oorspronkelijken vorm aanneemt. Men kan dit verklaren, door aan te nemen dat in zulk een isogel de „vloeistof” zoo hoog visceus is, dat na vervormen de gedeformeerde micellen niet zonder meer terug kunnen veeren. Bij verwarming vermindert de viscositeit van de genoemde „vloeistof” en zal terugveering gemakkelijker plaatsvinden.

Een andere eigenschap, waarin de driedimensionale micelgroei van een dergelijke hardende hars tot uiting komt, is b.v. de mechanische sterkte der er mede gefabriceerde producten. Dit blijkt bijv. uit

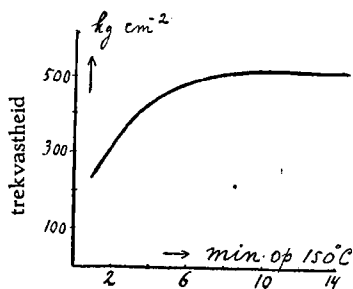
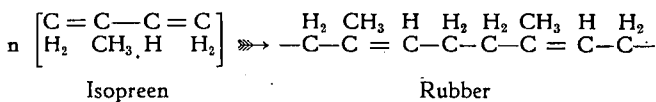


Fig. 6.

Stijging der trek vastheid van een persproduct op phenolformaldehydharsbasis bij verwarmen op 150° C.

fig. 6, waarin de toeneming der trek vastheid van een, uit zulk een hars bereide persmassa, als functie van den bakeliseertijd, is weergegeven.

Een stof, welke eenigszins tusschen polystyreen en de besproken phenolformaldehyd-hars instaat, is rubber. Natuurlijke rubber kan men beschouwen als te zijn een polymerisatieproduct van isopreen volgens het schema van fig. 7. De voorgestelde polymerisatie



Isopreen

Rubber

Fig. 7.

Polymerisatiereactie isopreen \rightsquigarrow rubber.
(2.2 reactie)

¹³⁾ Vgl. hiervoor: R. Houwink, Physikalische Eigenschaften und Feinbau von Natur- und Kunstharzen, Leipzig, 1934.

tie-reactie is van het (2.2)-type, wat men hierin terugvindt, dat ruwe rubber gemakkelijk oplosbaar en gemakkelijk verweekbaar is.

Staudinger o.a. beschouwt het rubbermolecuul als een gestrekte ketting. Hiertegenover staan verschillende opvattingen, b.v. die van Fikentscher en Mark¹⁴⁾, welke aannemen, dat de ketting tot een spiraal is opgerold, en b.v. die van Hermann en Gerngross¹⁵⁾, welke aannemen, dat de kettingen op sommige plaatsen tot een kristalliet samenhangen.

Wij willen op deze en ook op de talrijke andere opvattingen, die nog over den vorm van het rubbermolecuul bestaan, niet nader ingaan, doch merken alleen op, dat bij deze opvattingen, zelfs wanneer ze een niet gestreken kettingvorm van het molecuul aannemen, toch meestal een bijzondere samenhang der moleculen op bepaalde plaatsen door secundaire bindingen verondersteld wordt.

Gecomplieerder wordt het beeld, zoodra men de vulcanisatie gaat beschouwen. Door vulcanisatie wordt rubber onoplosbaar; ze wordt meer temperatuurbestendig, en aan het eindproduct der vulcanisatie, het eboniet, is zelfs een redelijke mate van temperatuurbestendigheid toe te kennen. Het zou dus sterk voor de hand liggen om de vulcanisatie in overeenstemming met het schema van Kienle te willen verklaren door een onderlinge koppeling der rubbermoleculen door zwavel, b.v. volgens het schema van fig. 8 aan te nemen. Zou men in het eindpro-

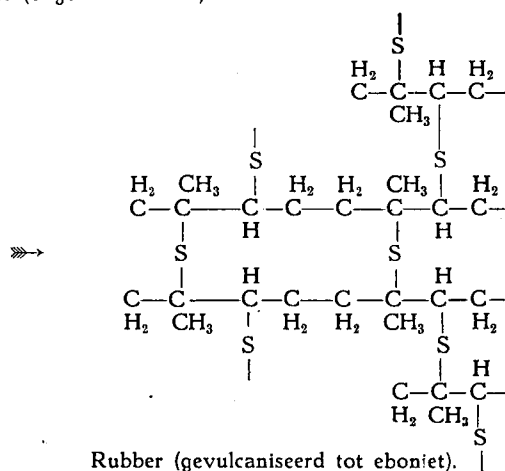
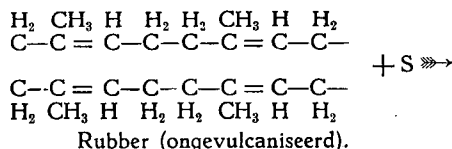


Fig. 8.

Vulcanisatie van rubber onder vorming van „zwavelbruggen”. Een dergelijke, schematisch voorgestelde reactie moet men zich drie dimensionaal denken te verlopen. Ook hier wordt evenmin een regelmatig patroon gevormd als bij de reactie van Fig. 3.

duct op alle plaatsen waar dubbele bindingen aanwezig waren zwavelmoleculen als „brug” denken, dan zou in dit beeld het eboniet een zeer sterke analogie met phenolformaldehyd-hars in zijn eindtoestand vertoonen.

Tegen een dergelijke beschouwing zijn echter zeer

¹⁴⁾ H. Fikentscher und H. Mark, Ueber ein Spiralmodell des Kautschuks. Kautschuk, 6, 2 (1930).

¹⁵⁾ K. Herrmann und O. Gerngross, Die Elastizität des Kautschuks. Kautschuk 8, 181 (1932).

grootte bezwaren aan te voeren. Wanneer men b.v. de verandering der mechanische eigenschappen van rubber — uitgedrukt in de trekvastheid — als functie van den vulcanisatietijd nagaat, neemt men niet een continue verandering waar, zooals in fig. 6 voor het phenolformaldehyd-hars tot uiting is gebracht, doch ziet men een verandering zooals in fig. 9 is

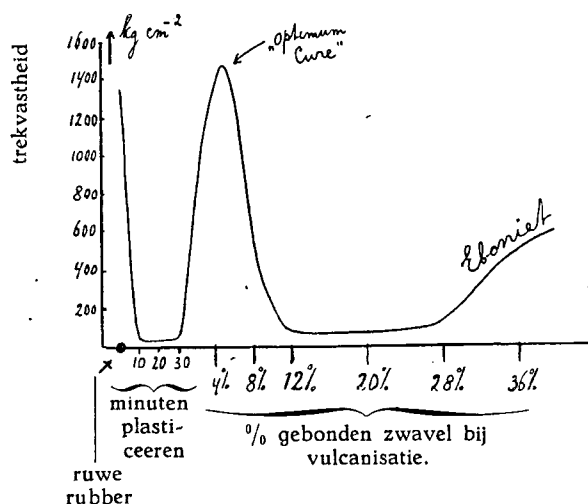


Fig. 9.

Verandering der trek vastheid van rubber gedurende het fabricageproces (rubber-zwavelmengsel zonder vulstoffen of versnellers).

afgebeeld. In deze figuur zijn de genoemde veranderingen gedurende het geheele fabricageproces van rubber voorgesteld. Men ziet, hoe aanvankelijk ruwe rubber een zeer grootte trek vastheid van ruim 1300 kg.cm⁻² bezit¹⁶⁾ welke waarde door het plasteeren (kneden op warme walsen) zeer sterk daalt tot ± 25 kg.cm⁻². In dit stadium waarin de vulcanisatie nog geen rol speelt, zou men dezen achteruitgang kunnen verklaren door een afbreken der lange kettingen tot kleinere aan te nemen. Een dergelijke invloed van de micelverkorting op de mechanische sterkte is ook bij kunstzijde wel bekend¹⁷⁾, ofschoon vermoedelijk niet in zulk een mate.

Deze opvatting aangaande de afbraak van de micellen door het plasteeren wordt echter nog door verschillende onderzoekers betwijfeld¹⁸⁾; wij zullen haar echter voorloopig als juist aannemen. In de zeer snelle toeneming der trek vastheid van 25 kg.cm⁻² tot 1500 kg. cm⁻², die plaats vindt bij het binden der zwavel tot ± 7% toe (optimum cure), zou men den invloed der beschreven bruggenvorming kunnen zien.¹⁹⁾ Nu komt echter een grootte moeilijkheid, doordat de achteruitgang der trek vastheid van 1500

¹⁶⁾ De waarden zijn berekend op de werkelijke doorsnede gedurende de trekproef.

¹⁷⁾ Na het aantasten van cellulose door zuren of alkaliën, waardoor men een afbraak der micellen aanneemt (hetgeen in de viscositeit van oplossingen dezer cellulose tot uiting komt), is de mechanische sterkte van kunstzij, uit zulke cellulose vervaardigd, belangrijk achteruitgegaan. Vgl. D. A. Clibbens and B. P. Ridge. The tensile strength and fluidity of chemically modified cotton, J. Text. Inst. 19, T 389 (1928).

¹⁸⁾ Het staat wel vast, dat de bij het plasteeren aanwezige zuurstof bij deze vermoedelijke afbraak een grootte rol speelt, want b.v. in een stikstof-milieu is de invloed van het plasteeren gering. Vgl. F. H. Cotton, Trans. I. R. Ind. 6, 506 (1931). Zie voor een overzicht: E. A. Hauser, Handb. der gesamten Kautschuktechnologie, Berlin 1934.

¹⁹⁾ Door zulk een bruggenvorming zal nl. het langs elkaar afglijden der micellen tegengegaan worden.

tot 75 kg.cm⁻² bij verder vulcaniseeren hiermede niet in overeenstemming is te brengen. Men heeft getracht dezen achteruitgang dan wederom te verklaren, door aan te nemen, dat door de langer durende verwarming de micellen weer opnieuw afgebroken worden²⁰⁾, maar dan wordt de uiteindelijke toeneming der trek vastheid, welke met de ebonietvorming gepaard gaat (tot ± 600 kg.cm⁻² toe) weer zeer moeilijk verklaarbaar.

Wel vindt men voor de gedachte van Kienle, dat de hardheid van een driedimensionaal polymeer met den onderlingen afstand der reactieplaatsen samenhangt, bij het vulcaniseeren van rubber een sterke bevestiging. Vooral het harde eboniet, waarin — indien men veronderstelt dat praktisch bij elke dubbele binding een zwavelbrug gevormd zou zijn — de zwavelbruggen dicht bij elkaar zullen liggen, vormt hiervoor een fraaie aanduiding.

Wij hebben het voorbeeld van rubber eenigszins nader uitgewerkt, om te doen zien, welke moeilijke problemen hier nog schuilen, moeilijkheden, die men ook bij de verklaring van andere verschijnselen, welke met de vulcanisatie gepaard gaan, tegenkomt. Het is dan ook wel zeer waarschijnlijk, dat bij het vulcaniseeren verschillende reacties, die dikwijls een tegengestelden invloed op de eigenschappen van het product hebben, tegelijk verlopen. Het mechanisme hiervan is echter nog lang niet volledig opgehelderd.²¹⁾

In ieder geval staat wel vast, dat de physische eigenschappen van ge vulcaniseerde rubber niet alleen afhankelijk zijn van het gehalte aan gebonden zwavel.

5. Invloed van één- en driedimensionalen micelgroei op enkele verdere eigenschappen der betrokken kolloïden.

a. *De viscositeit in oplossing.* Een van de eigenschappen, waarin de wijze van micelgroei zeer sterk tot uiting komt, is de *viscositeit in oplossing*. Wij behoeven hier nauwelijks te wijzen op het belangrijke werk, dat Staudinger (l.c.) op dit gebied verricht heeft, en ofschoon zijn methode om uit de viscositeit van een oplossing het moleculairgewicht van de opgeloste kettingpolymeren te willen berekenen, nog aan veel kritiek onderhevig is²²⁾, staat toch wel vast, dat ééndimensionale micelgroei door poly-

²⁰⁾ Deze verklaring schijnt ook daarom niet afdoende te zijn, omdat men door alléén verwarmen — zonder dat daarbij de zwavelbinding toeneemt — niet zulk een achteruitgang der mechanische eigenschappen kan aantoonen. Vgl.: B. S. Garvey and G. Thompson. The chemistry of soft rubber vulcanisation, Ind. Eng. Chem. 25, 1292 (1933).

²¹⁾ Om slechts enkele voorbeelden te noemen: D. F. Twiss (J. Soc. Chem. Ind. 44, 106 T (1925)) neemt een chemische en een physische binding naast elkaar aan; van Rossem en medewerkers. (Kautschuk 7, 202 (1931)) nemen als nevenreactie een dehydrogenatie door vorming van H₂S en daardoor weer bruggenbinding aan; Garvey en Thompson (l.c.) denken zich naast de zwaveladditie een katalytische invloed der zwavel op een tweede reactie, waardoor een verdere vulcanisatie plaats vindt, welke echter geen verandering in de onverzadigdheid der rubber teweeg zou brengen; Boggs en Blake (Ind. Eng. Chem. 22, 741 (1930)) denken zich twee verschillende vulcanisatiereacties, een "soft rubber cure" en een "hard rubber cure", die elkaar onder gegeven omstandigheden kunnen „overlappen”.

²²⁾ Vergelijk voor een overzicht: E. Guth and H. Mark, Die Viskosität von Lösungen u. s. w. Ergebn. exakt. Naturwissenschaften, Berlin 1933. Zie voor recente kritiek: I. Sakurada, Ber. 67, 1045 (1934) Vgl. ook: H. Staudinger, ibid 67, 1045, (1934) en Z. physik. Chem. A 171, 129 (1934).

merisatie een aanzienlijke verhoging van de viscositeit teweeg brengt.

Zich baseerend op de betrekking van Einstein: $\eta = \eta_0 (1 + K c_v)$, waarin: η = viscositeit der oplossing; η_0 = viscositeit van het oplosmiddel; c_v = volumeconcentratie; K = konstante, kan men in de constante K , welke dus direct uit de gemeten η bij bekende concentratie volgt, de viscositeitverhoging, die de opgeloste stof veroorzaakt, tot uitdrukking brengen.

Einstein heeft berekend, dat voor bolvormige deeltjes in verdunde oplossing $K = 2.5$ is. Dat K bij ééndimensionale micelgroei toeneemt, kan men begrijpelijk maken door er op te wijzen, dat een roterend langwerpige deeltje in oplossing meer ruimte in beslag zal nemen dan de som der ruimten, die elk der bouwstenen apart in beslag zou nemen. Men kan dit inzien, door zich gemakshalve de door een deeltje in beslag genomen ruimte als een bol te denken met het beschouwde deeltje als middellijn.²³⁾ Men zie hierover verder een verhandeling van Bredee²⁴⁾ in dit blad.

Om nu een viscositeitsverandering, ten gevolge van het oplossen eener stof tot uitdrukking te brengen, sluiten wij ons gaarne aan bij de methode van Bredee (l.c.), die daarvoor de grootte V_0 als volgt kiest:

$$V_0 = \frac{K}{2.5}$$

Deze V_0 , volumineusheid genoemd, drukt dus uit in hoeverre een opgelost deeltje een grootere viscositeitsverhoging teweeg brengt — d.w.z. hydrodynamisch een grootere ruimte in beslag neemt — dan men zou mogen verwachten, indien het bolvormig

Tabel 2.

Verband tusschen micelgrootte en volumineusheid V_0 in oplossing.

	V_0 .	„Mol. Gew.” volgens Staudinger	
Polystyreen.			
zeer laag-moleculair	1.0	312	} Voorbeeld van eendimensionale micelgroei.
laag - " "	3.2	3 000	
middel - " "	90	120.000	
hoog - " "	450	600.000	
Rubber (ongevulcaniseerd).			
Crepe	290	180.000	} Vermoedelijk voorbeeld van eendimensionale micelafbraak.
„Gelfractie”	230	140.000	
„Solfractie”	85	50.000	
Geplasticceerd	42	25.000	
Bij 60° C in lucht geoxydeerd	19	11.700	
Meta-kresolformaldehyd-hars.			
Vloeibaar	1.8	—	} Voorbeeld van driedimensionale micelgroei.
id. + 20 min./110° C gecondenseerd	3.3	—	
id. + 10 uur/60° C gecondenseerd	4.4	—	
id. + 20 uur/60° C gecondenseerd (zwelbaar)	onoplosbaar	—	

²³⁾ Staudinger gaat bij zijn berekeningen van het moleculairgewicht (en dus van de deeltjeslengte l) uit van de — voor niet ver gepolymeriseerde stoffen experimenteel getoetste — onderstelling dat de viscositeit evenredig is met l^3 .

²⁴⁾ H. L. Bredee, Viscositeit als functie van de deeltjesgrootte, enz. Chem. Weekblad 30, 223 (1933).

was en er verder geen complicaties (als b.v. solvatatie) optraden.

In bovenstaande tabel No. 2 zijn de V_0 -waarden van eenige der besproken stoffen verenigd.

In deze getallen komt zeer duidelijk het verschil tusschen één- en driedimensionale polymeren tot uiting. Wij zien hoe bij het polystyreen de micelgroei een zeer aanzienlijke stijging van V_0 veroorzaakt, in tegenstelling met de waarneming bij het kresolformaldehyd-hars, waar V_0 slechts zeer weinig verandert (hetgeen dan vermoedelijk nog op een intermicellaire zwelling berust, vgl. Houwink l.c. Kap. 12).

Er blijkt verder uit tabel 2, dat ook ruwe rubber een zeer groote V_0 bezit, wat met het vermoeden eener kettingvorm van het micel in overeenstemming is. Men ziet verder, dat er fracties van verschillende micel-grootte aanwezig zijn. Voorts blijkt, dat V_0 door het plasticceeren sterk afneemt, hetgeen in overeenstemming zou zijn met de hierboven gegeven beschouwing over het afbreken der lange rubbermicellen bij het plasticceeren.

b. *Het gedrag der stof bij het vloeien.* Naast den invloed op de viscositeit in oplossing, valt ook de invloed van den micelvorm op het *gedrag der stof zelve* bij het vloeien te noemen.

Wanneer men een stof door verwarming zoo week maakt, dat ze onder invloed van deformeerende krachten vloeien gaat, kan men het verband tusschen afschuifspanning en snelheidsgradiënt bepalen²⁵⁾. (Vergelijk fig. 11).

Voor een laminaire vloeïing volgens fig. 10 geldt volgens Newton het in fig. 11a voorgestelde verband:

$\frac{dv}{dy} = \frac{1}{\eta} \tau$, waarin: $\frac{dv}{dy}$ = snelheidsgradiënt, η = viscositeit, τ = schuifspanning.

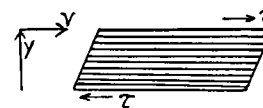
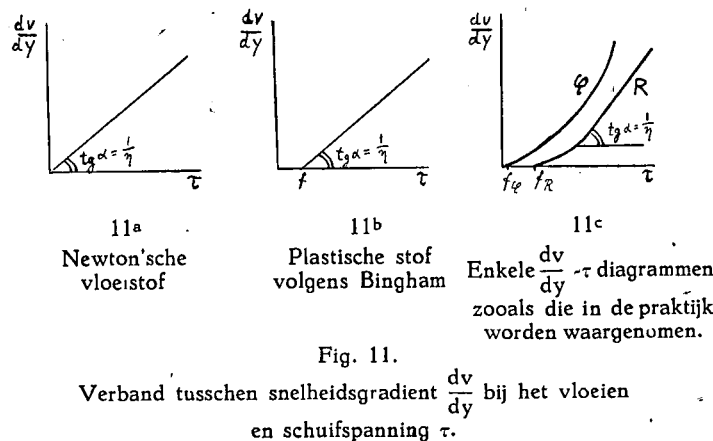


Fig. 10. Liminaire vloeïing.



²⁵⁾ Zie J. M. Burgers, Viscositeit, Ned. Tijdschr. v. Natuurkunde, 1, 209 (1934). Vgl. ook R. Houwink l.c., waar men voor verschillende gevallen het verband tusschen $\frac{dv}{dy}$ en τ theoretisch en experimenteel vindt uitgewerkt.

Later is deze betrekking door Bingham voor vaste stoffen uitgebreid tot de betrekking:

$$\frac{dv}{dy} = \frac{1}{\eta} (\tau - f),$$

welk verband men in fig. 11b ziet voorgesteld. f heeft hier de beteekenis van een *vloeigrens*, welke overschreden moet worden alvorens laminair vloeien kan optreden. De praktijk heeft nu geleerd, dat aan deze eenvoudige betrekkingen slechts zelden voldaan wordt en, ons tot de Bingham-betrekking beperkend, neemt men in de praktijk gewoonlijk een van de krommen uit fig. 11c waar.

Gaat men een phenolformaldehyd-hars — welke dus vermoedelijk bolvormige micellen bezit — in het beginstadium der polymerisatie tot vloeien brengen, en doet men hetzelfde met polystyreen, die zoover *gepolymeriseerd is, dat ze ongeveer een gelijke weekheid*²⁶⁾ heeft, dan kan men bij het phenolformaldehyd-hars onder gunstige omstandigheden de kromme R uit fig. 11c waarnemen waarvan dus een deel aan de Bingham-betrekking voldoet, terwijl men bij het polystyreen steeds de geheel gebogen kromme Q verkrijgt. Dit kenmerkende verschil kan men vermoedelijk hiermee in verband brengen, dat de beschouwing van Newton ontwikkeld is voor een stof, welke laminair vloeit, hetgeen men zich bij de phenolformaldehyd-hars met zijn bolvormige micellen goed kan voorstellen zolang het driedimensionale net nog niet te ver tot ontwikkeling is gekomen. Bij het polystyreen echter, waar men zich de micellen als lange draden door elkaar kan denken, wordt het aannemelijk, dat deze micellen niet laminair langs elkaar vloeien, omdat ze min of meer in elkaar verward zitten. Het wordt dan begrijpelijk, dat men een andere aard van vloeien waarneemt, hetgeen vermoedelijk in het verloop der kromme Q tot uiting komt.

In overeenstemming met onze vorige beschouwingen is, dat vanaf een gegeven moment de kromme R niet meer wordt waargenomen, indien het phenolformaldehyd-hars geleidelijk in een steeds hoger polymerisatiestadium gebracht wordt. Men kan dit vermoedelijk terugvoeren op het feit, dat het driedimensionale net dan te sterk uitgegroeid is, zoodat bij het vloeien de groote micellen elkaar storen en een zuiver laminair vloeien onmogelijk wordt.

In het eindstadium der polymerisatie van het phenolformaldehyd-hars — den macromoleculairen toestand — houdt de mogelijkheid van vloeien, zelfs bij een temp. van 100 à 200° C, practisch geheel op en krijgt de deformatie een sterk elastisch karakter. Op grond van de gegeven theorieën zou men dit nu ook bij het eboniet kunnen verwachten. Onderzoekingen als die van Davies²⁷⁾ hebben echter aangetoond, dat eboniet reeds bij een betrekkelijk lage temperatuur onder druk een aanzienlijke vloeïng vertoont.

Men kan hier vermoedelijk uit concludeeren, dat de binding, gevormd door de zwavelbruggen, een veel geringeren energie-inhoud heeft dan die, gevormd door de CH₂-bruggen bij de phenolformaldehyd-harsen.

²⁶⁾ Een dergelijk onderzoek kan verricht worden met den plastometer (vgl. Houwink I c); de grootheid h_{30} kan daarbij als maatstaf voor de weekheid der stof genomen worden.

²⁷⁾ B. L. Davies, The stress-strain relationship in eboniet; Trans. Inst. Rubber Ind. 9, 130 (1933).

Summary. The circumstances under which one- and three-dimensional micell growth can take place are discussed.

Considering the great difference in energy between primary and secondary bindings, the causes for several differences in physical properties between one-dimensional polymerised materials like polystyrene and three-dimensional polymerised resins of the Bakelite type are elucidated.

Raw rubber is considered as a chain-polymer and the possibilities, but also the difficulties in explaining the mechanism of vulcanisation by assuming the formation of „sulphur-bridges” on a basis of the Kienle scheme, are discussed.

It is further shown which different influences one- and three-dimensional micell growth have on the viscosity of a material in solution and also on the behaviour of the material when flowing under the influence of external forces, as in a Plastometer.

Eindhoven, Philips' Gloeilampenfabrieken,
Dec. 1934.

541(08)

VERSLAG DER VERGADERING VAN DE
SECTIE VOOR PHYSISCHE CHEMIE
OP 28 DECEMBER 1934.

Om precies kwart over twee opent, bij afwezigheid van den voorzitter, Dr. J. H. de Boer de vergadering. Eenige leden uiten den wensch, dat het bestuur der Sectie voor Physische Chemie en dat der Sectie voor Kolloïdchemie in den vervolge overleg zullen plegen over de door deze secties te houden vergaderingen. De meeste leden gaan zelfs verder en zouden gaarne beide secties in één sectie vereenigd zien. De waarn. voorzitter zegt toe, dat het bestuur der Sectie zich hiertoe in verbinding zal stellen met het bestuur der Sectie voor Kolloïdchemie.

Het woord is nu aan Dr. G. Berger, die spreekt over „*Associatie en polariseerbaarheid*”. Aansluitend op een vroeger onderzoek over de associatie van *polaire* moleculen, werd thans de associatie van *dipoolvrije* verbindingen in hexaan, benzeen en tetrachloorkoolstof ebullioskopisch bepaald.

In het algemeen is de associatie het grootst in hexaan, het kleinst in benzeen; zij is echter in hooge mate van de structuur der opgeloste stof afhankelijk. Zoo is b.v. de associatie van naphthaline 5 keer, van diphenylmethaan 10 keer, van triphenylmethaan 45 keer zoo groot in hexaan als in benzeen, terwijl dekahydronaphthaline practisch gelijk sterk in de beide oplosmiddelen geassocieerd is.

De waarnemingen worden op grond van de theorie van London en de van der Waalssche krachten geïnterpreteerd. Er wordt aangenomen, dat de associatie evenredig is met de aantrekkingsenergie tusschen twee opgeloste moleculen (ϵ_{11}) en omgekeerd evenredig met het kwadraat der aantrekkingsenergie tusschen een opgelost molecuul en een molecuul van het oplosmiddel (ϵ_{12}). Men vindt volgens Slater en Kirkwood $\epsilon_{11} \sim \alpha_1^{3/2} n_1^{1/2} / r_1^6$ en volgens van Arkel $\epsilon_{12} \sim \sqrt{\epsilon_{11} \cdot \epsilon_{22}}$ ($\epsilon_{22} \sim \alpha_2^{3/2} n_2^{1/2} / r_2^6$) is de aantrekkingsenergie tusschen twee moleculen van het op-

losmiddel), waarin α de gemiddelde polariseerbaarheid, n het aantal valentie-electronen in het molecuul en r de afstand der molecuulmiddelpunten is. Bij de associatie van plaatvormige moleculen (benzeen, naphthaline, diphenyl, enz.), welke ten opzichte van de polariseerbaarheid sterk anisotroop zijn, wordt een oriëntering parallel met het ringvlak (het vlak der grootste polariseerbaarheid) aangenomen en dienovereenkomstig bij de berekening van ϵ_{11} en ϵ_{12} in plaats van de gemiddelde, de grootste polariseerbaarheid en een kleinere waarde voor r gebruikt.

Aan de hand van tabellen laat spreker zien, dat op deze wijze de associatie in hexaan en benzeen door de theorie juist weergegeven wordt, de associatie in CCl_4 echter kleiner is, dan de theorie eischt. Dit wordt aan de latente C—Cl-dipolen toegeschreven, welke een polariseerende werking op de dubbele bindingen der opgeloste moleculen uitoefenen, waardoor de aantrekking tusschen oplosmiddel en opgeloste stof verhoogd en dus de associatie verkleind wordt.

Intusschen is de voorzitter der Sectie ter vergadering gekomen. Hij stelt de gelegenheid open voor discussie.

Dr. de Boer merkt op, dat de behandelde associatie niet de associatie in den gewonen zin des woords is, zooals b.v. bij azijnzuur en water. In den zin van Dr. Berger zou men een gewone vloeistof als het summum van associatie opvatten. Antwoord van Dr. Berger: „Associatie” wordt hier in den algemeensten zin des woords gebruikt. Volgens röntgenspectroscopische onderzoekingen van Debije, Stewart, e.a. moeten we aannemen, dat zelfs in dipoolvrije vloeistoffen de moleculen niet „vrij” roteeren, maar dat een zekere oriëntatie en ordening aanwezig is („cybotactic state” volgens Stewart). Tusschen deze associatie in den ruimsten zin en die, waarbij de vorming van welgedefinieerde dubbelmoleculen plaats vindt, zijn alle overgangen mogelijk.

Vervolgens merkt Dr. de Boer op: Voor de φ_i in de formule van London kan dikwijls met voordeel de energie; behorende bij het maximum, van den violetten of ultravioletten absorptieband worden ingevuld en heeft men de benaderingsformule van Slater niet noodig.

Antwoord van Dr. Berger: De formule van London is voor één-atomige moleculen afgeleid. Voor meer-atomige moleculen zijn zoowel de formule van London als die van Slater en Kirkwood „benaderingsformules”. Volgens Margenau (Phys. Rev. 38, 747; 1931) klopt de formule van Slater en Kirkwood voor H_2 , He, enz. zelfs beter met de experimentele gegevens dan die van London.

Dr. de Boer merkt nu nog op: De anisotropie is wel aanwezig in een electrisch veld, maar niet bij de van der Waalssche binding, die door de formule van London wordt weergegeven. De oriëntatie der moleculen ontstaat niet primair door de polarisatie, maar door het streven zooveel mogelijk atomen om zich heen te rangschikken, welke eigenschap door de zuivere additiviteit der Londonsche binding wordt veroorzaakt.

Antwoord van Dr. Berger: Aangezien elk vloeistofmolecule onder den invloed van het electrisch veld van zijn buurmoleculen staat, moet wel degelijk met de anisotropie der moleculen ook bij het London-

effect gerekend worden. Een zuivere additiviteit van van het Londoneffect is tot nog toe nergens bewezen en is trouwens ook niet waarschijnlijk, daar de in de formule van London voorkomende „gemiddelde polariseerbaarheid” géén zuivere additieve grootheid is.

Aan deze discussie namen verder deel Prof. Ernest Cohen en Prof. van Arkel.

Daarna spreekt Dr. J. H. de Boer over „*Electrische geleiding als gevolg van een niet-stoichiometrische samenstelling der stoffen*”. Deze voordracht is onlangs in het Chem. Weekblad op pag 106 e.v. gepubliceerd.

Discussie. Dr. van Liempt stelt de vraag: Is een stof als b.v. ZnO , indien daarin Zn en O in zuiver stoichiometrische verhouding aanwezig zijn, geen electronische geleider meer doch een isolator?

Antwoord van Dr. de Boer: Bij de meeste halfgeleiders moet inderdaad worden aangenomen, dat wanneer de bestanddeelen in zuiver stoichiometrische verhouding tot elkaar staan er geen electronengeleiding meer merkbaar is. Denkbaar is nog het geval, dat in een bepaald deel van het rooster het eene bestanddeel, in een ander deel het andere bestanddeel overheerscht en dat toevallig aan de stoichiometrische verhouding wordt voldaan; in een dergelijk geval is er wel electronengeleiding.

Vervolgens vraagt Dr. Ketelaar: Mag de massawerkingswet niet terecht worden toegepast indien de „losbreekenergie” $\ll RT$ is?

Antwoord van Dr. de Boer: Indien zoowel de „losbreekbaarheid” voor electronen als ook die voor de ionen veel kleiner dan de thermische energie wordt, zoo zal m.i. tegen toepassing der massawerkingswet geen bezwaar zijn.

Prof. van Arkel vraagt: Is het type met een surplus van negatieve ionen alleen mogelijk, wanneer het positieve ion nog een hoogere ladingstoestand kan aannemen? Komt dit dus practisch alleen voor bij de niet-edelgasachtige ionen?

Antwoord van Dr. de Boer: Inderdaad komt dit type alleen voor bij verbindingen, waarvan het positieve ion nog een hoogere lading kan aannemen en kunnen verbindingen met edelgasachtige kationen dit type niet geven. Interessant is in dit verband, dat zilverbindingen dit type wel geven, zoodat hierin een aanwijzing ligt, dat zilver, evenals koper en goud ook een hoogere lading dan de enkelvoudig positieve kan aannemen.

Tot slot vraagt Dr. Berger: Wat gebeurt met de „Lockerstellen” bij verhooging van temperatuur?

Antwoord van Dr. de Boer: Indien men beneden sinterings- en rekrystallisatietemperatuur blijft, zijn de Lockerstellen te beschouwen als zijnde aan hun plaats gebonden.

Ten slotte spreekt Dr. J. P. Werre over „*Eenige osmotische onderzoekingen*”. Na een overzicht van de in het Leidsche Laboratorium door Schreinemakers ingevoerde terminologie om de verschillende osmotische verschijnselen te beschrijven, wordt een aantal osmotische systemen besproken. Hieruit blijkt, dat de osmose van het water in deze stelsels beïnvloed wordt door:

- 1e. den aard der stoffen ter weerszijden van het membraan;

- 2e. den aard van het membraan,
 3e. de temperatuur, waarbij de osmose plaats vindt;
 4e. den druk, waarbij de osmose plaats heeft.

Twee merkwaardige verschijnselen blijken dan te kunnen optreden, n.l.:

a. Het stelsel, dat aan het begin der osmose de samenstelling heeft:

zuiver water	membr. v. varkensblaas	verz. oploss. van X
--------------	------------------------	---------------------

waarin X kan zijn oxaalzuur, salicylzuur of wijnsteen-
 zuur.

In dit stelsel wordt gedurende de geheele osmose het zuivere water invariant gehouden, bijv. door voortdurend ververschen van dit water. Het einde der osmose zal bereikt zijn als dit stelsel is overgegaan in het stelsel:

zuiver water	membr. v. varkensblaas	zuiver water
--------------	------------------------	--------------

In dit stelsel blijkt nu tegen het einde der osmose het water, zoowel als de stof X naar links te diffundeeren, waardoor de rechterhelft van het toestel leegloopt, hoewel zich links van het membraan een groote hoeveelheid vloeistof, n.l. zuiver water, bevindt en het membraan zoowel voor X als voor water permeabel is.

b. Sommige stoffen kan men drogen door hen, ingepakt in een membraan, dat zoowel voor de bedoelde stof als voor water permeabel is, in een bak met water te brengen. Na eenigen tijd kan men de stof dan volkomen droog uit het membraan halen. Een voorbeeld hiervan vindt men bij oxaalzuur en salicylzuur gepakt in varkensblaas.

Discussie. Hieraan namen deel Prof. van Arkel, Dr. Berger, Prof. Ernest Cohen en Dr. van Liempt.

J. P. WERRE.

BOEKAANKONDIGINGEN.

535.242.4(022)

Twyman and Allsopp, *The Practice of Absorption-photometry with Hilger Instruments*, 2e druk. Adam Hilger, London, 1934, 144 pp., 16 × 25 cm, geb. 12/6

De reeds na twee jaren verschijnende nieuwe druk van dit boekje heeft door een indeeling in twee gedeelten veel aan overzichtelijkheid gewonnen. In het eerste gedeelte wordt een beknopte theoretische beschouwing over lichtabsorptie gegeven, vervolgens een bespreking der wetten, die hierbij een rol spelen en ten slotte een overzicht van de toepassingen op verschillende gebieden. Het speciale gedeelte over het onderzoek van vitamine-D (met literatuuroverzicht) is vervallen, terwijl aan het onderzoek van moleculair-spectra en Raman-effect een plaats is ingeruimd. Een poging om tot eenheid in de nomenclatuur te geraken d. or aan te dringen op aansluiting bij die van de „International Critical Tables” is zeer te waardeeren.

Het tweede gedeelte behandelt de methodiek der absorptiebepaling, waarbij de door Hilger in den handel gebrachte Sector-photometer, „Spekker” photometer en „Notched Echelon Cell” worden besproken en onderling vergeleken.

Ook voor hen, die niet met Hilger-apparaten werken, zal dit boekje, waarin veel practische wenken over platen, oplosmiddelen, enz. voorkomen, van nut kunnen zijn.

F. H. L. van Os.

* * *

54(021)

J. Martinet, *Précis de chimie d'après les théories modernes*. Gaston Doin & Cie, Paris, 1934, VIII + 934 pp., 14 × 20 cm, fr. 52.—

Dit boek bevat zoowel de algemene (ruim 100 blz.) als de anorganische chemie (ruim 400 blz.) als de koolstofscheikunde. Het heeft een goede inhoudsopgave en een uitvoerig register (30 blz.) en is te vergelijken met onze „Holleman”. Tal van moderne onderwerpen, zooals F₂O, D₂O, de elementen 85 en 87 en de bouw der silikaten, worden besproken. Voor vele chemici, die niet-romaans georiënteerd zijn, heeft een Frans boek als dit zijn eigenaardige bekoring. Het maakt een rustige indruk door de zeer geringe variatie in de gebruikte lettertypen. Reeds op blz. 2 spreekt men van het at.gew. en deze „methode-directe” treft men door het gehele boek aan: periodiek systeem, atoombouw enz. worden niet historisch of uit de feiten ontwikkeld, maar kant en klaar opgediend (hetgeen zijn voordelen heeft). Intussen ontmoette ik nogal wat drukfouten en onnauwkeurigheden en vond ik weinig figuren (bijv. niet één kristalralie) en miste dikwijls fysieke konstanten. Ook ben ik niet enthousiast over de wetten van Berthelot (precipitatie, vervluchtiging), terwijl ook weer een isotopenlijst ontbreekt.

De typografische verzorging laat te wensen. De prijs is echter ook laag.

J. Zuidweg Jr.

* * *

541.124.7(022)

Chemical Kinetics and Chain Reactions by N. Semenov, member of the Academy of Sciences, U. S. S. R. Oxford, Humphrey Milford, at the Clarendon Press (Oxford University Press, Amen House, Warwick Square, London, E. C. 4), 1935, 480 pp., 23 1/2 × 16 cm, geb. 35 shillings.

In dezen tijd van bijzonder actieve samenwerking tusschen chemie en physica, is het een groot genoegen een boek aan te kondigen van een onderzoeker als Semenov, die, physicus van origine, zich op een gebied beweegt, dat van buitengewoon belang is voor den physicochemicus.

De theorie der kettingreacties, waarvan de oorsprong te vinden is in onderzoekingen van Bodenstein (1913), verkreeg een ruimere toepassing sedert de publicaties van Christiansen en Kramers (1923—24). Drie of vier jaren later komen dan bijdragen van verschillende zijden (Bäckström, Hinshelwood, Semenov e. a.) en in de laatste 10 jaren heeft de theoretische en experimentele bestudeering van dit gebied een vlucht genomen, waarvan het omvangrijke boek van Semenov een duidelijke getuigenis aflegt.

Van de behandelde onderwerpen mogen hier genoemd worden, na de theorie der niet-vertakte en die der vertakte kettingen: de reactie van waterstof, koolwaterstoffen en koolmonoxyde met chloor, die van waterstof met broom, die van oxalaten met halogenen en sublimaat; de oxydatie van phosphor, phosphorwaterstof, zwavel, waterstof, koolmonoxyde, zwavelkoolstof, carbonylsulfide, zwavelwaterstof, koolwaterstoffen en andere organische verbindingen; ten slotte de oxydatie van natriumsulfiet-oplossing. Wat de kettingreacties bij ontledingen aangaat, worden behandeld: de ontleding van chlooroxyden, ozon, chloorstikstof, waterstofperoxyde, explosieve stoffen. Ten slotte nog iets over polymerisatie, opmerkingen over monomoleculaire reacties en een samenvatting.

De lezing van dit boek geeft op tal van plaatsen een aansporing tot nieuwe onderzoekingen. Ook in dat opzicht is het van groote waarde.

W. P. Jorissen.

* * *

666.33 : 622.361(022)

A. Laubenheimer, Rohstoffbetriebe der keramischen Industrie, Dresden, Th. Steinkopff, 1934, 145 pp., 56 fig., 15 × 23 cm, RM. 10.—, geb. RM. 11.50.

Als eerste werk van een serie boeken over de keramische industrie is bovengenoemde verhandeling verschenen. Het geheele delvingsproces wordt beschreven vanaf het eerste bemonsteren van den grond tot de bedrijfscontrole van de verkregen producten toe. Voortdurend wordt ook de economische zijde van een dergelijk bedrijf belicht. Op het einde van het boek wordt nog een en ander vermeld over het breken, malen, sorteeren en drogen van de producten.

Daar het delven van keramische grondstoffen voor Nederland van niet zoo groot belang is, zien wij met meer belangstelling de volgende boeken van deze serie tegemoet. Misschien zal het werkje voor Nederlandsche steenfabrikanten nog hier of daar van nut kunnen zijn.

J. M. G. Henrar.

CHEMISCHE KRINGEN.

Arnhemsche Chemische Kring. Bijeenkomst op Donderdag 21 Maart e.k., des avonds 8 uur, in het Volksuniversiteitsgebouw te Arnhem, Rijnstraat 42.

Spreeker: Prof. Dr. S. C. J. Olivier, Wageningen. Onderwerp: Hydrolysesnelheid en pH.

* * *

Haagsche Chemische Kring. Vergadering op Dinsdag 19 Maart 1935, des avonds te 8 uur, in Diligentia, Lange Voorhout 5. Spreeker: Dr. Ir. L. Hamburger. Onderwerp: Rhythmische verschijnselen in de ontwikkeling van wetenschap en techniek. Introductie tot deze vergadering aan te vragen aan de 2e secretaresse.

* * *

Rotterdamsche Chemische Kring. Vergadering op Maandagavond 18 Maart 1935, om 8¹/₄ uur, in het Gebouw der H. B. S. aan den 's Gravendijkwal. Spreeker: Prof. Dr. W. Reinders, Delft. Onderwerp: Het latente fotografische beeld en zijn ontwikkeling.

* * *

Twentsche Chemische Kring. Den 6den Maart hield Dr. J. H. van der Hoeve de laatste van zijn vier voordrachten over *Colloidchemie*. Op deze vier avonden behandelde spreker achtereenvolgens: de physische grondslagen, de solen, de gelen en de coacervaten. Ruim een twintigtal leden volgden met groote belangstelling deze cursusavonden, die, nog aangevuld met een voordrachtavond van Prof. Kruyt, een uitstekend beeld gaven van de grondslagen der colloidchemie, en van de nieuwere inzichten, welke er de laatste jaren op dit gebied verkregen werden. Aan het slot werd Dr. van der Hoeve een boekwerk aangeboden, als blijk van waardeering voor de vele moeite, welke hij zich voor den Kring heeft gegeven.

PERSONALIA, ENZ.

Bij Kon. besluit van 4 Maart is in het bestuur van de Nederlandsche Centrale Organisatie voor toegepast natuurwetenschappelijk onderzoek benoemd tot gewoon lid, als bedoeld in het derde lid van artikel 5 van de wet van 30 October 1930 (St.bl. no. 416) tot regeling van het toegepast natuurwetenschappelijk onderzoek, Prof. Dr. J. H. Aberson, oud-hoogleraar aan de Landbouwhoogeschool te Wageningen.

* * *

Prof. mr. J. van Loon heeft op 11 Maart bij de aanvaarding van het ambt van bijzonder hoogleeraar in het recht van den industrieelen eigendom aan de Technische Hoogeschool te Delft in een openbare senaatsvergadering een rede uitgesproken over: „Individu en gemeenschap in het octrooirecht”.

* * *

Dr. D. J. Hissink, directeur van het Bodemkundig Instituut te Groningen, is benoemd tot eerlid van het Finsche Genootschap voor landbouwwetenschappen te Uelsinski (Finland).

* * *

Aan de Universiteit te Groningen zijn geslaagd: voor het doctoraal-examen wis- en natuurkunde, hoofdvak chemie, de heeren J. Lolkema en S. Rosebeek en voor het doctoraal-examen wis- en natuurkunde, hoofdvak pharmacie, de heer J. A. Fijn van Draat.

* * *

Aan de Universiteit te Leiden is geslaagd voor het kandidaats-examen wis- en natuurkunde L Mejuffrouw M. Franzen.

* * *

Aan de Universiteit te Utrecht zijn geslaagd voor het candidaats-examen wis- en natuurkunde L de heeren J. H. Logger en H. J. M. van Tetering.

* * *

Men verzoekt ons mede te deelen, dat het op 22 Maart a.s. juist 40 jaar geleden is, dat de gebroeders Lumière hun eerste cinematografische vertooning gaven; dit geschiedde voor de leden van „La Société d'encouragement à l'industrie nationale”. Nauwelijks een jaar later werd de eerste film te Amsterdam vertoond.

* * *

Bij de N.V. Uitg.-Mij. W. E. J. Tjeenk Willink te Zwolle is verschenen de jaargang 1935 van het Jaarboekje van het Genootschap van Leraren aan Ned. Gymnasiën en van de Algemene Vereniging van Leraren bij het Middelbaar Onderwijs. Het boekje heeft een omvang van 214 blz.; de er aan toegevoegde fondscatalogus beslaat 115 blz.

* TER BESPREKING ONTVANGEN BOEKEN

(aanvragen te richten tot de redactie).

P. A. M. Dirac, *The principles of quantum mechanics*. Clarendon Press, Oxford, 1935, 300 pp., 17/6.

D. de Loos, *Handleiding bij de practische oefeningen in de scheikunde*, 12e druk. W. J. Thieme & Cie, Zutphen, 1935, 63 pp., f 1.10.

H. Staudinger, *Tabellen aus der allgem. und anorg. Chemie*, 2. Aufl. G. Braun-Verlag, Karlsruhe, 1935, 168 pp., RM. 5.40. Lijst van geneeskundigen, tandartsen, tandmeesters, apothekers en vroedvrouwen, gevestigd in Nederland, Jan. 1935. Rijks-uitgeverij, 1935, 236 pp., f 2.—.

The Yorkshire, Nottinghamshire and Derbyshire coalfield, west Yorkshire area. Fuel Research Board No. 35, His Majesty's Stationery Office, London, 1935, 103 pp., 2/6.

Kon. Ver. Koloniaal Instituut, Inlichtingen en onderzoekingen van de afd. Handelsmuseum in 1934. Amsterdam, 1935, 159 pp., f 2.—.

W. Spoon, *Bewaren van Derriswortel en Derrispoeder*. Ber. v. d. afd. Handelsmuseum v. d. Kon. Ver. Koloniaal Instituut No. 90, Amsterdam, 1935, 12 pp.

P. Schläpfer und H. Drotschmann, *Zur Frage des Betriebes von Automotoren mit Sauggas*. Ber. der Schweizerischen Ges. für das Studium der Motorbrennstoffe, Bern, 1933, 92 pp.

A. Stock and A. Stähler, *Quantitative chemical analysis*, translated. Mc Graw-Hill Publ. Co. Ltd., London, 1935, 176 pp., 10/6.

H. Holter and B. Andersen, *A comparison of the pepsin and rennin activities of the gastric secretion of different animals*. Compt. rend trav. Lab. Carlsberg, 1934, 18 pp., 90 öre.

Deutsches Bergbau-Jahrbuch, 1935, 26. Jahrg., herausgeg. vom Deutschen Braunkohlen-Industrie-Verein E. V. W. Knapp Halle, 1935, 358 pp., geb. RM. 14.50.

CORRESPONDENTIE, ENZ.

D. te A. Een volledige lijst van „Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften” is op aanvraag gratis verkrijgbaar bij de Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig.

* * *

Welke lezer van het Chemisch Weekblad wil zijn exemplaar geregeld ruilen tegen „The Official Gazette of the United States Patent Office”?

* * *

Afleveringen Rec. trav. chim. en Chem. Weekblad. Afleveringen (en deelen) van deze tijdschriften, welke men niet wenscht te bewaren, gelieve men te zenden aan het Redactie bureau, Leiden, Zoeterwoudsche Singel 18.

* * *

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.

* * *

Porti. Indien men verschuldigde porti voor ontvangen recensie-exemplaren wil gireeren (*inzending als postzegels bij de recensie is eenvoudiger*), gebruike men daarvoor de postrekening 3569 van Dr. W. P. Jorissen te Leiden, niet die van de Ned. Chem. Ver.

* * *

Typen der handschriften. Men wordt dringend verzocht verhandelingen voor het Chem. Weekblad liefst getypt in te zenden, tenzij men vreemde woorden en technische termen *zeer duidelijk* kan schrijven.

Adres.

Het volgende adres is verzonden:

Aan den Raad van Ministers
te
's-Gravenhage.

Amsterdam, 12 Maart 1935.
Dordrecht,

Naar aanleiding van een oproep van sollicitanten naar de betrekking van Scheikundige aan het Rijksbureau voor onderzoek van Handelswaren te 's-Gravenhage (voorkomende in het Chemisch Weekblad van 9 Februari j.l.), waarin uitsluitend mannelijke kandidaten worden opgeroepen, wendt het Dagelijksch Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging zich hierbij tot Uwen Raad, om zijn verwondering uit te drukken over de in dien oproep tot uiting komende, zijns inziens onjuiste, opvatting.

Wij begrijpen, dat de redactie van bedoelden oproep een gevolg is van de aanschrijving, die het vorige jaar van Uwen Raad is uitgegaan, welke aanschrijving uitvoerig in de dagbladen is besproken en die reeds tot protesten van de zijde van vrouwenverenigingen heeft geleid.

Zonder ons te begeven in een beoordeeling van de motieven van Uwen Raad, veroorloven wij ons de opmerking, dat indien men bij gebleken gelijke geschiktheid van mannelijke en vrouwelijke kandidaten stelselmatig aan de eersten de voorkeur geeft, de uitwerking van deze aanschrijving voor de werkende vrouwen en meer in het bijzonder voor de vrouwelijke leden onzer Vereeniging, een buitengewoon ongunstigen, ja zelfs wanhopigen toestand scheppen moet. Immers daar het aantal beroepen, voor welke de vrouwelijke scheikundigen krachtens haar vrouw-zijn meer geschiktheid bezitten dan haar mannelijke collega's, uiterst gering is, wordt door Uw aanschrijving de kans op een loonende overheidsbetrekking, practisch tot nul gereduceerd.

In den hierboven genoemden oproep van sollicitanten worden de vrouwelijke scheikundigen echter reeds van te voren van de vervulling der vacature uitgesloten, zonder dat zij zelfs in de gelegenheid worden gesteld, zich in geschiktheid met haar mannelijke collega's te meten. Wij mogen veronderstellen, dat vrouwen in het algemeen voor de bedoelde betrekking niet ongeschikt zijn, gezien het feit, dat deze door een vrouw werd vervuld. Zelfs zouden wij willen opmerken, dat deze vrouw bij haar benoeming waarschijnlijk geschikter werd geacht, dan de mannelijke sollicitanten. Dat thans de benoeming van een vrouw, ongeacht haar eventueele, misschien zelfs groote capaciteiten van te voren onmogelijk gemaakt wordt, komt ons voor te zijn een onbillijkheid, die wij veronderstellen, dat niet in de oorspronkelijke bedoeling van Uwen Raad heeft gelegen.

Het zal U bekend zijn, dat bij de bespreking van een analoge kwestie in den Gemeenteraad van Amsterdam (zitting 27 Februari j.l.) de voorwaarde: „bij gelijke geschiktheid” als vanzelfsprekend in de discussie werd vooropgesteld, en wij vermoeden, dat deze zelfde opvatting ook bij Uwen Raad heeft voorgezeten, al komt zij in Uw genoemde aanschrijving ook niet tot uiting.

Waar nu in den bovenbedoelden oproep een vergelijking der geschiktheid reeds van te voren onmogelijk wordt gemaakt, zoodat de betrokken directeur de sollicitatie van een superieure vrouwelijke candidate, verre uitstekend boven de mannelijke gegadigden, zonder meer ter zijde zal moeten leggen, meenen wij er bij Uwen Raad op te mogen aandringen, dat alsnog dit standpunt worde herzien en dat bij vervulling van deze en van eventueele volgende vacatures aan vrouwelijke krachten en in

het bijzonder aan vrouwelijke scheikundigen ten minste de mogelijkheid van mededinging met hare mannelijke collega's op grond van hun persoonlijke geschiktheid worde gewaarborgd.

't Welk doende, enz.

Het Dagelijksch Bestuur voornoemd,
JAN SMIT, Voorzitter.
G. J. VAN MEURS, Secretaris.

VRAAG EN AANBOD.

Correspondentie wordt over deze rubriek niet gevoerd: de Redactie zendt alleen brieven door, waarvoor men porto insluite).

Ter overneming gevraagd:

Reagentiakastje (afsluitbaar).
Holleman, Anorganische Chemie.
Bijl, Parate kennis.
Bauwens, Physica en techniek der Röntgenstralen.
Jaeger, Elementen en atomen eens en thans.
Backer, Oude chemische werktuigen en laboratoria.
Weinhold, Physikalische Demonstrationen.
Bosscha, Leerboek der Natuurkunde.
Kohlrausch, Lehrbuch der Physik.
Chemische balans op een halve milligram nauwkeurig in kast.
Kleine centrifuge, liefst met electro-motor (127 V).

Ter overneming aangeboden:

Ber. deutsch. chem. Ges. 1908—1914.
Wetensch. Bladen 1902, 1905—1912.
Ostwald, Grundlinien d. anorg. Chemie, 1919.
Ostwald, Grundriss d. algem. Chemie, 1917.
Arrhenius, Theorien d. Chemie, 1909.
Jones, New era in chemistry, 1913
Svedberg, Herstellung koll. Lösungen, 1909.
Shenstone, The new physics and chem., 1906.
Kohlshütter, Vorlesungen ü. Kolloidchem., 1917.
Glasebrook, Diction. of applied physics, 1922.
Ostwald, Die Philosophie der Werte, 1913.
Wiedemann, Physikal. Praktikum, 1904.
Weinhold, Physikal. Demonstrationen, 1899.
Ostwald, Die Förderung des Tages, 1910.
Hampe, Tafeln f. d. qual. chem. Analyse, 1878.
Palmaer, Elektrolyse v. Kochsalzlös., 1916.
Schoop, Elektrolyse des Wassers, 1901.
A. Findlay, The phase rule, 1923.
R. A. Lehfeldt, Electrochemistry, 1920.
F. Auerbach, Physik in graph. Darstell., 1925.
L. A. v. Royen en I. P. de Vooys, Aardewerkfabricage, glas-fabricage, malerijen (mech. techn.), 1926.
E. Poulsson, Lehrbuch d. Pharmakologie, 1930.
Beckurts, Die Methoden d. Massanalyse, 1913.
W. Beijerinck, Verzamelde werken.
Chem. Weekblad 1903 t/m 1934 (in afl.; met enkele verzamelb.).
Chem. Weekblad 1922 t/m 1934, in afl.
Rec. trav. chim. 1920 en '21 en 1928 t/m 1933, in afl.
M. le Blanc, Traité d'électrochimie, 1904.
Abderhalden, Abwehrfermente, 1913.
Oliver Lodge, Atoms and Rays, 1924.

Nederlandsch-Amerikaansche fundatie.

De Wetenschappelijke Commissie der Nederlandsch-Amerikaansche Fundatie verzoekt studenten aan de Nederlandsche Universiteiten en Hoogeschoolen (met inbegrip van pas afgestudeerden), die in 1935 gedurende eenige maanden hunne studiën zouden wenschen voort te zetten in de Vereenigde Staten, zich, met opgave van hun tot dusver afgelegde studiën en met een omschrijving van hun studieplan in Amerika, onder overlegging van aanbevelingen, vóór 25 Maart a.s. schriftelijk aan te melden bij Prof. Dr. H. A. Brouwer, Geologisch Instituut der Universiteit, Nieuwe Prinsengracht 130, Amsterdam.

Aan een beperkt aantal wordt door de Fundatie steun verleend, welke in hoofdzaak uit vergoeding der reiskosten zal bestaan. Ook voor studeerenden, die geen subsidie verlangen, bestaat gelegenheid om van de aanbevelingen der Nederlandsch-Amerikaansche Fundatie gebruik te maken.

In verband hiermede wordt verzocht tevens op te geven, of een uitzending al dan niet van het verlenen eener subsidie afhankelijk wordt gesteld.