

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: Hooze 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. — Sectie voor bedrijfschemie. — Aangeboden betrekkingen, werk, subsidies, enz. — Dr. Ir. J. A. M. van Liempt, De wet voor overeenstemmende toestanden van roosterherstel. — Prof. Dr. Ir. H. I. Waterman, Ir. J. J. Leendertse en Ir. P. J. G. Colthoff, De bereiding van synthetische harsen uit vinylchloride. — Ir. J. J. Leendertse, Höppler-viscosimeter contra Vogel-Ossag-viscosimeter. — Ir. C. G. Verver, Opmerkingen over de Vogel-Ossag- en Höppler-viscosimeters. — Ir. G. J. van der Bie, Een vergelijkend onderzoek van eenige handelspectinen. — Dr. J. D. Filippo, Bepaling van keukenzout in voedingsmiddelen. — Chemische kringen. — Personalia, enz. — Ter bespreking ontvangen boeken. — Correspondentie, enz. — Gevraagde betrekkingen. — Volontairsplaatsen door bemiddeling der Commissie voor Tewerkstelling en Crisisfonds. — Vraag en aanbod.

MEDEDEELINGEN VAN HET ALGEMEEN BESTUUR DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

Nieuwe leden.

De in het Chemisch Weekblad van 27 Juli 1935 onder 119 en 120 genoemde candidaat-leden zijn thans aangenomen als gewone leden.

Candidaat-leden:

125: Bijkerk (Drs. R.), Zeist, Amalia v. Solmslaan 69; voorgesteld door Drs. H. Veldstra en Drs. C. Koningsberger, beiden te Utrecht.

Veranderingen aan te brengen in de ledenlijst.

- Blz. 30: Broek (Ir. A. G. v. d.), Ede (Gld.), Burg. Prinslaan 11.
 „ 40: Goedhart (Dr. H.), Hilversum, Loosdrechtseweg 61.
 „ 44: Hellemans (Dipl. Ing. R.), Delft, van Leeuwenhoek-singel 34.
 „ 45: Hoekstra (Ir. T.), Amsterdam-Z., Z. Amstellaan 152III.
 „ 46: Hoozeveen (Dr. A. P. J.), Amsterdam-Z., Amstelkade 60.
 „ 48: James (Ir. W.), New-York, N. Y. (U. S. A.), 26 Broadway, Room 1478, c. o. Mr. A. H. Tomlinson.
 „ 53: Kremer (Ir. A. F.), Hilversum, Gerardus Gullaen 9, scheik. b. d. N.V. Kininefabriek „Argasari“ te 's-Graveland.
 „ 64: Oven Jr. (Ir. A. van), den Haag, Malakkastraat 121.
 „ „ Overbeek (Drs. G. A.), Leiden, Nachtegaallaan 2, hoofd-ass. a. h. pharmaco-therapeutisch lab.
 „ „ Overdijkink (Drs. G. W. R.), Zeist, Charlotte de Bourbon-laan 62.
 „ 65: Perquin (Drs. L. H. C.), Delft, Botaniestraat 15, ass. microbiologie.
 „ 75: Strating (Dr. J.), Groningen, Hamburgerstraat 34.
 „ 77: Vader (Mej. A. C. van Voorst), chem. cand., Leiden, Doezastraat 20a.
 „ 79: Vleeschhouwer (Dr. J. J.), Amsterdam-Z., Slingerbeekstraat 25I.
 „ 81: Wakeman (Dr. R. L.), Pittsburgh, Pennsylvania (U. S. A.), Mellon Institute.
 „ 82: Werker (W.), chem. cand., Ede (Gld.), S. R. O. B. A.

Wie kent het adres van:

Mevrouw Dr. C. C. Weber—Molster, vroeger Heidelberg (D.), Rottmannstrasse 34I?

Met mededeeling zal men den Secretaris zeer verplichten.

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

Sectie voor bedrijfschemie.

Zij, die tijdens de aanstaande wintervergadering een voordracht wenschen te houden in de Sectie voor bedrijfschemie, worden uitgenoodigd, dit voor 15 October mede te deelen aan het secretariaat der sectie (Leede 20, Rotterdam-Z.), onder opgaaf van het te behandelen onderwerp. Hierbij te vermelden, of geprojecteerd zal worden. De beschikbare tijd per voordracht zal afhangen van het aantal der voordrachten en zal aan de sprekers in de week na 15 October worden medegedeeld.

D. J. W. KREULEN.

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

Bij de Kon. Ned. Hoogovens & Staalfabrieken N. V. te IJmuiden, kan geplaatst worden een metallograaf (geen Delftsch ingenieur). Naast goede theoretische kennis van metallografie en materiaalkeuring wordt langdurige praktische ervaring op dit gebied vereischt. De kennis van ertsonderzoek (mineragrafie) strekt tot aanbeveling. Zie verder de adv. in No. 38.

* * *

Grootbedrijf in het zuiden des lands zoekt als technoloog een doctorandus in de chemie, zelfstandige werker, goede theoreticus met physischen inslag en gevoel voor de praktijk. Zie verder de adv. in No. 38.

* * *

Directeuren van het Bataafsch Genootschap der proefondervindelijke Wijsbegeerte te Rotterdam maken bekend, dat een bedrag beschikbaar is, waarmede onderzoekers op het gebied der proefondervindelijke wijsbegeerte bij hun wetenschappelijk onderzoek kunnen worden gesteund. Hun, die voor een toelage in aanmerking willen komen, wordt verzocht voor 18 November 1935 een schriftelijke aanvraag in te zenden aan Dr. H. K. de Haas, 1^{en} Secretaris van het Genootschap, Witte de Withstraat 37, Rotterdam, met opgave van het doel, waarvoor de toelage moet dienen, van de reden van aanvraag en van het gewenscht bedrag. Het strekt in het belang van den aanvrager om daaraan c. q. toe te voegen afdrukken van vroegere publicaties van den aanvrager, voor zoover deze met het onderwerp der aanvraag verband houden.

De namen van hen, die een toelage ontvangen, worden bekend gemaakt. Aanvragers blijven geheel vrij in de wijze, waarop — of het tijdschrift waarin — zij het onderzoek publiceeren, hetwelk met steun van het Genootschap is verricht; slechts zij melding gemaakt van het feit, dat door het Genootschap eenige steun is verleend.

Directeuren zullen er prijs op stellen, enkele exemplaren van de desbetreffende publicatie te ontvangen.

**Volontairsplaatsen door bemiddeling der Commissie
voor Tewerkstelling en Crisisfonds,
zie blz. 560.**

Gevraagde betrekkingen, zie blz. 560.

**) Men raadplege ook steeds de advertenties.

548.73

DE WET VOOR OVEREENSTEMMENDE
TOESTANDEN VAN ROOSTERHERSTEL ¹⁾

door
J. A. M. v. LIEMPT.

Inleiding. Deformatie van kristallen is mogelijk, doordat daarin bepaalde roostervlakken aanwezig zijn, die gemakkelijk langs elkaar verschuiven kunnen en daarom „glijvlakken” genoemd worden. Deze glijding verloopt wel in hoofdzaak langs platte vlakken, maar door de niet altijd vrije beweeglijkheid van een individueel kristal ²⁾, b.v. omdat het zich tussen een conglomeraat van andere kristallen bevindt of (en) door het aanwezig zijn van kristalfouten ³⁾, geschiedt de glijding ook langs gebogen vlakken. Daardoor ontstaan in het gedeformeerde rooster gestoorde plaatsen, waar het ruimte-rooster niet geheel gaaf is gebleven.

De Röntgenanalyse heeft ons geleerd, dat in een gedeformeerd kristal het ruimterooster als gemiddelde genomen toch wel in hoofdzaak zijn identiteit bewaart, maar dat de atoomafstanden kleine schommelingen rondom de normale waarde vertoonen, welke hoogstens eenige tiende procenten bedragen. Dit neemt niet weg, dat zeer plaatselijk ook grotere afwijkingen kunnen voorkomen ⁴⁾.

Het gedeformeerde rooster is metastabiel en zal steeds de neiging hebben in het gawe rooster over te gaan. Dit kristalherstel kan eerst optreden, wanneer op voldoende hoge temperatuur of (en) gedurende voldoende langen tijd verhit wordt, om onderlinge plaatsverwisseling der atomen mogelijk te maken.

Wij zullen later aantoonen, dat deze snelheid van onderlinge plaatsverwisseling groter is naarmate de plaatselijke deformatie sterker is.

Maken wij in fig. 1 langs de x-as een wandeling door een gedeformeerd kristal, dan zullen we, als

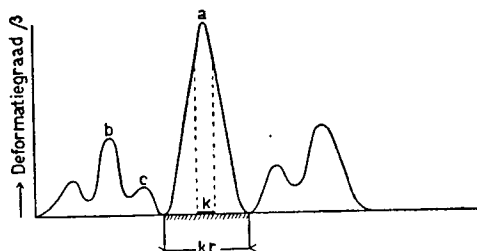


Fig. 1. Schematische voorstelling van het verloop van den deformatiegraad in een gedeformeerd rooster.

we voetstappen nemen van de orde van den atoomafstand, op onzen weg plaatsen met zeer verschillende deformatiegraad β ontmoeten, zooals de ordinaten dit aangeeft. De onderlinge snelheid van plaatsverwisselen is dus grooter voor plaatsen a dan voor b en voor plaatsen b grooter dan voor c.

¹⁾ De inhoud van dit artikel geeft in hoofdzaak een meer populaire samenvatting van onderdelen van artikelen, verschenen in Z. anorg. Chem. 195, 366 (1931); Rec. trav. chim. 53, 941 (1934) en Z. anorg. Chem. 143, 259 (1925).

²⁾ Zie b.v. G. Masing en M. Polanyi, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, Bd. 2, 206 (1923), Fig. 10.

³⁾ Zie b.v. W. G. Burgers, Ned. Tijdschrift voor Natuurk. 2, 123 (1935), fig. 5 en Z. Physik 67, 612 (1931), Fig. 1.

⁴⁾ Vergelijk N. H. Kolkmeijer, Verslag. Akad. Wetenschappen Amsterdam 36, 1084 (1927).

In 1926 ⁵⁾ is door ons de hypothese opgesteld, dat bij bepaalde temperatuur en tijd van verhitting (waarbij onderlinge plaatsverwisseling van atomen plaats kan vinden) deze plaatselijke opbreking van het rooster aanleiding geeft tot het vormen van een kristalkiem van het ongedeformeerde rooster, waarbij dus de toestand a overgaat in den toestand k. Deze kristalkiem kan, evenals een vast kristalletje in de onderkoelde smelt, ten koste van zijn omgeving gaan groeien, waarbij een kristalliet *kr* ontstaat. Het eerste stadium van herstel van het ongedeformeerde rooster bestaat dus uit kiemvorming op de sterkst gedeformeerde plaatsen.

Bij hogere temperatuur of (en) langeren verhittingstijd zullen ook plaatsen met deformatiegraad *b* tot kiemvorming aanleiding kunnen geven, bij nog hogere temperatuur ook plaatsen *c*, enz. Tenslotte zal bij nog hogere temperatuur nagenoeg het gehele rooster kiemvormend worden en uitgroeien, men spreekt dan van „rekristallisatie”. Hieruit volgt reeds, dat de begrippen rekristallisatie en rekristallisatietemperatuur niet scherp zijn; de eerste stadia van submikroskopisch roosterherstel zullen geleidelijk gevolgd worden door mikroskopisch of makroskopisch zichtbare rekristallisatie; dit alles is mede afhankelijk van den tijdsduur der verhitting. Dat men dan toch van „rekristallisatietemperatuur” kan spreken, vindt zijn oorzaak in het feit, dat de onderlinge snelheid van plaatsverwisselen als functie van de temperatuur zeer steil verloopt, evenals dit b.v. met de dampspanning het geval is en men gewoonlijk slechts de verschijnselen bij korten verhittingsduur beschouwt. Aan een uitdrukking als „dit metaalstuk rekristalliseert bij zooveel °C” moet men dus de waarde hechten, die men toekent aan een uitdrukking als „deze stof begint bij ca. zooveel °C te verdampen of te sublimeren”.

De bovengenoemde hypothese is zeer vruchtbaar gebleken ter verklaring van rekristallisatieverschijnselen. Het is vooral de verdienste van A. E. van Arkel en medewerkers geweest, vele bewijzen voor de juistheid daarvan te hebben geleverd ⁶⁾.

Helaas kan niet gezegd worden, dat de bovenstaande begrippen gemeengoed zijn geworden.

Zoo vindt men b.v. bij G. Tammann ⁷⁾ nog de opvatting, dat bij iedere temperatuur zich relatief snel een „Endzustand” instelt, die door langeren verhittingstijd niet meer verandert; bij G. Dehlinger ⁸⁾ vinden we nog de opvatting, dat de rekristallisatie sprongsgewijze verloopt, enz. ⁹⁾.

Naast de verandering van het Röntgenbeeld vertoont het gedeformeerde kristal verandering in tal van fysische en chemische eigenschappen. Zoo is de vastheid daarvan belangrijk hoger, de elektrische weerstand is toegenomen, de thermokracht en de electrolytische potentiaal zijn gewijzigd, de katalytische werkzaamheid is vergroot.

Aan de verandering van deze eigenschappen bij

⁵⁾ Zie De Natuur, 1926, p. 274 en Proc. Met. Div. Am. Inst. Met. Eng. 1928, p. 307.

⁶⁾ Zie b.v. diens samenvattend overzicht in Z. Metallkunde 22, 217 (1930).

⁷⁾ Lehrbuch der Metallogr. 1932, pag. 215.

⁸⁾ Ann. Physik 2, 760 (1929).

⁹⁾ Zie echter ook W. Boas en E. Schmid „Kristallplastizität”, 1935, Berlin, J. Springer, welke zich geheel op ons standpunt stellen.

het uitgloeien is het juist te danken, dat, vóórdat de eigenlijke rekristallisatie intreedt, men teekenen van roosterherstel kan waarnemen, zoodat door velen het gebied van kristalherstel, dat zonder zichtbare rekristallisatie verloopt, wel „kristalherstel” in engeren zin genoemd wordt. Fysisch gesproken is dit ten eenenmale onjuist, daar beide gebieden continu in elkaar overgaan. Het feit van de al of, niet waarneembaarheid met het oog behoort daarbij geen rol te spelen.

Het bij verhitting optredende roosterherstel zal niet alleen afhankelijk zijn van de verhittingstemperatuur, maar ook van den verhittingstijd en a priori moeten we aannemen, dat eenzelfde toestand van kristalherstel kan ontstaan bij lagere/hogere verhittingstemperatuur, mits de verhittingstijd dan naar rato langer/korter is.

Het is nu de wet voor overeenstemmende toestanden van roosterherstel, die deze wisselwerking tusschen tijd en temperatuur mathematisch vastlegt.

De hierboven gegeven inleidende beschouwingen van kwalitatieven aard moeten daartoe echter kwantitatief worden uitgewerkt, omdat we eerst dan tot bepaalde formules kunnen komen, welke experimenteel getoetst kunnen worden. Streng mathematisch doorgevoerde berekeningen zijn echter alleen mogelijk bij vereenvoudigde aannamen. Zoo zullen wij ons o.a. moeten beperken tot regulaire metalen.

A. De snelheid van plaatsverwisseling der atomen in het ongedeformeerde rooster.

In den vasten toestand zullen de atomen in verscheidene richtingen trillingen rondom hun evenwichtstoestand uitvoeren met een frequentie, die we, evenals in de theorie van Einstein van de soortelijke warmte, eenvoudig monochromatisch veronderstellen en welke gewoonlijk de karakteristieke atoomfrequentie genoemd wordt. Haar grootte is van de orde van 10^{13} per seconde. Op een bepaald oogenblik zullen die trillende atomen een verschillenden energie-inhoud bezitten, vele zullen nagenoeg stilstaan, andere zullen een zekere uitwijking bezitten. Over het geheel zal de energieverdeeling der atomen op een bepaald oogenblik, afgezien van quanten-voorwaarden, kunnen worden voorgesteld door een verdeelingskromme volgens Maxwell.

Wij nemen nu aan, dat op een bepaald oogenblik alleen die atomen hun plaats met hun naasten buurman kunnen verwisselen, welke een energie bezitten die minstens gelijk is aan een waarde E . Deze grootte E noemt men wel opbrekenergie of, daar ze ook bij diffusie een rol speelt diffussiewarmte; ze is te vergelijken met de aktiveeringsenergie in de theorie der reactiesnelheden.

Uit de kinetische gastheorie en uit de quantentheorie weten we, dat het breukdeel α' der atomen, dat op een bepaald oogenblik deze energie (in alle ruimterichtingen beschouwd), bezit, gelijk is aan ¹⁰⁾:

$$\alpha' = e^{-\frac{E}{kT}}.$$

Noemen we verder den „springtijd” van dergelijke atomen ζ en het breukdeel der atomen, dat per seconde, in alle ruimtelijke richtingen beschouwd,

¹⁰⁾ Zie b.v. C. N. Hinshelwood, Reaktionskinetik gasförmiger Systeme, Leipzig, 1928 en A. Eucken, Chemische Physik, Leipzig, 1930.

van plaats verwisselt, α , dan is:

$$\alpha = \frac{\alpha'}{\zeta}.$$

Nu is ζ echter gelijk aan of iets kleiner dan $\frac{1}{4}$ van den trillingstijd van een atoom, dus bij benadering is:

$$\zeta = \frac{1}{4\nu}.$$

waarin ν = karakteristieke atoomfrequentie. Nu is dus:

$$\alpha = 4\alpha'\nu.$$

De gemiddelde tijd voor plaatsverwisseling voor een atoom is $t = \frac{1}{\alpha}$.

$$\text{Hieruit volgt: } t = \frac{1}{4\nu\alpha'} = \frac{1}{4\nu} e^{\frac{E}{kT}}.$$

Elders ¹¹⁾ heb ik aangetoond, dat E in cal. per gram-atoom nagenoeg gelijk is aan $32 T_s$ (smeltpunt), dus:

$$t = \frac{1}{4\nu} e^{\frac{16 T_s}{T}}.$$

Passen we deze formule bij wijze van illustratie eens toe op een bepaald metaal, bijvoorbeeld zilver, met een smeltpunt van 1233° abs. We berekenen dan met $\nu = 4.6 \times 10^{12}$, dat t bij kamertemperatuur ($= 300^\circ$ abs.) gelijk is aan $10^{15.34}$ sec $= 10^{7.84}$ jaar.

Een bepaald zilveratoom verwisselt bij kamertemperatuur dus éénmaal in de 100 miljoen jaar van plaats. Het breukdeel der atomen, dat per seconde van plaats wisselt, bedraagt $10^{-15.34}$. Het aantal trillingen dat het atoom uitvoert, vooraleer het van plaats verwisselt, bedraagt niet minder dan $10^{15.34} \times 4.6 \times 10^{12} = \text{circa } 10^{28}$.

Bij hooger temperatuur, b.v. 327° C of 600° abs., vinden we reeds: $t = 10^{7.14}$ sec $= \text{circa } \frac{1}{2}$ jaar, een veel kleinere waarde dus. Het aantal trillingen dat dit atoom heeft uitgevoerd, vooraleer het van plaats is verwisseld, bedraagt dan nog 10^{20} .

Ook voor den vasten toestand geldt het: panta rhei, oeden menei.

B. De snelheid van plaatsverwisseling in het gedeformeerde rooster.

In het gedeformeerde materiaal zijn de atomen in een verhoogden energietoestand. Ook daar zullen de energieën op een bepaald oogenblik verdeeld zijn volgens een verdeelingskromme van Maxwell, waarvan de middelwaarde over een afstand ΔE verschoven is.

Het breukdeel der atomen dat op een bepaald moment van plaats verwisselen kan zal hier gelijk zijn aan het breukdeel, dat in het ongedeformeerde metaal een energie bezit minstens gelijk aan:

$E - \Delta E$, dus:

$$\alpha' = e^{-\frac{(E - \Delta E)}{kT}}. \quad 11a)$$

¹¹⁾ Z. Physik, 1935 (in druk), De waarde van E bedraagt ongeveer 50 tot 250 quanta.

^{11a)} Deze formule geldt alleen indien de deformatie-energie gelijkmatig over alle atomen verdeeld is. In werkelijkheid is dit niet het geval en is deze ook weer volgens Maxwell verdeeld. De juiste formule is:

$$\alpha' = e^{-\frac{E}{k(T+1)}}$$

Om nu ΔE te berekenen kan men gebruik maken van den door Nernst, Schimank en Grüneisen vastgestelden, theoretisch wel gefundeerden samenhang tusschen den elektrischen weerstand en den energie-inhoud, welke samenhang later door v. Hauer werd uitgebreid tot boven het smeltpunt toe¹²⁾.

Volgens deze theorie is de energie-inhoud van het zuivere metaal evenredig met den elektrischen weerstand en dit blijft zelfs tot boven het smeltpunt van kracht, zoodat de sprong in den weerstand bij het smeltpunt in een weerstands-energie-diagram geheel komt te vervallen.

In fig. 2 vindt men een schematische voorstelling van het weerstandsverloop van een regulair metaal

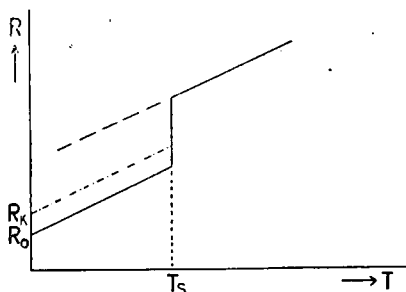


Fig. 2. Weerstandsverloop van een regulair metaal (wel en niet gedeformeerd) als functie van de temperatuur.

als functie van de temp.; in fig. 3 als functie van den energie-inhoud. In fig. 2 vindt men ook het verloop

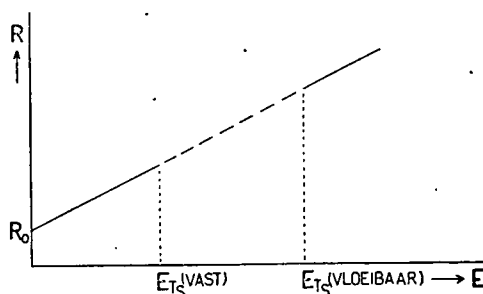


Fig. 3. Weerstandsverloop van een regulair metaal als functie van den energie-inhoud.

van den weerstand van het koudbewerkte metaal aangegeven (punt-streep lijn). Het is namelijk gebleken, dat het bij lage temperatuur bewerkte metaal ten opzichte van het ongedeformeerde een toeneming van den weerstand vertoont, welke onafhankelijk is van de temperatuur; men kan echter volgens het bovenstaande even goed spreken van een analoge toeneming van de energie¹³⁾. Deze beschouwing dwingt ons het gedeformeerde metaal op te vatten als een mengsel van onderkoeld gesmolten en van ongedeformeerd materiaal (mits men dit niet al te letterlijk verstaan wil). Hiervoor pleit ook de bij

waarin t de betekenis heeft, die aanstonds ontwikkeld wordt. Deze laatste formule kan bij benadering herleid worden tot:

$$\alpha' = e^{\frac{-(E - 13 \Delta E)}{kT}}$$

Op de verdere beschouwingen is dit echter principieel niet van invloed.

¹²⁾ Ann. Physik 51, 189 (1916), waar men alle verdere literatuur geciteerd vindt.

¹³⁾ W. Geiss en J. A. M. v. Liempt, „Das erweiterte Gesetz von Matthiesen“, Z. Physik 41, 876 (1927).

deformatie geconstateerde achteruitgang in soortelijk gewicht¹⁴⁾.

Zoo is b.v. de volumevermeerdering bij het smelten van reguliere metalen 3 tot 7 %, de afname van het s.g. bij niet te laag smeltende metalen bij koudtrekken circa 0.1 %, zoodat een koudbewerkt metaal circa 1.4 tot 3 % onderkoelde vloeibare fase zou bevatten. Tot eenzelfde resultaat komt men indien men den door deformatie ontstane verhoogden weerstand in verband brengt met de geëxtrapoleerde waarde voor den weerstand van het onderkoelde vloeibare metaal.

Aangezien het koudbewerkte metaal bij 0° denzelfden energie-inhoud heeft als het ongedeformeerde bij t^0 , zal ΔE per gramatoom = m.c.t., waarbij t bepaald wordt door:

$$R_k = R_0 (1 + \alpha t)$$

$$\text{dus: } t = \frac{R_k - R_0}{\alpha R_0}$$

We definiëren nu $\frac{R_k - R_0}{R_0}$ bij 0° C als deformatiegraad = β .

We bereiken hiermede tevens, dat we voor het begrip „deformatiegraad“ een goed gedefinieerde fysische grootte invoeren in tegenstelling met het technische begrip deformatiegraad, dat alleen de bij walsen of trekken verkregen diametervermindering omvat. We vinden dus: $t = \frac{\beta}{\alpha}$ en: $\Delta E = \frac{mc\beta}{\alpha}$

Nu is mc volgens Dulong en Petit ~ 6 terwijl α voor zuivere metalen van de orde van 0.005 is¹⁵⁾.

Dus is $\Delta E = 1200 \beta$ en ΔE per atoom = $\frac{1200 \beta}{N}$.

$$\text{Dus: } \alpha' (\text{gedeformeerd}) = e^{-\frac{E}{RT} + \frac{1200 \beta}{RT}}$$

Voor den gemiddelden tijd van plaatswisseling vinden we dan:

$$t = \frac{1}{4\nu} e^{\frac{E}{RT} - \frac{600 \beta}{T}}$$

De gemiddelde tijd van plaatsverwisseling is dus voor het gedeformeerde metaal kleiner dan voor het ongedeformeerde en wel des te kleiner naarmate de deformatiegraad β hooger is¹⁶⁾. Men moet hierbij bedenken, dat β plaatselijk veel grooter zijn kan dan de gemiddelde waarde uit weerstandsmetingen gevonden, theoretisch kan men zelfs voor β plaatselijk waarden verwachten, welke overeenkomen met den geëxtrapoleerden weerstand van het beschouwde vloeibare metaal, waaruit men β waarden tot $\beta = 10$ berekent.

Voor $\frac{t_{\text{ged.}}}{t_{\text{onged.}}}$ vinden we $e^{-\frac{600 \beta}{T}}$. Zoo vinden we b.v. voor koper bij $T = 600^\circ$ abs. en $\beta = 6$ ¹⁷⁾:

¹⁴⁾ G. Tammann, Lehrbuch der Metallographie, 1932, p. 170.

¹⁵⁾ In bepaalde gevallen kan men beter de juiste waarden invullen.

¹⁶⁾ Met behulp dezer formule kan men tal van andere (vroeger empirisch gevonden) mathematisch bewijzen. Deze vallen echter buiten het kader dezer verhandeling. Zie Z. anorg. Chem. 195, 366 (1931).

¹⁷⁾ v. Liempt, Z. Physik, in druk.

$$\frac{t_{\text{ged.}}}{t_{\text{onged.}}} = e^{-6} = \frac{1}{400}.$$

Het behoeft dus niet te verwonderen, dat in het gedeformeerde enantiotrope metaal beneden zijn overgangspunt (waar het metastabiel is) een veel gemakkelijkere kiemvorming optreedt dan in het ongedeformeerde, hetgeen door de fraaie jongste onderzoeken van E. Cohen, Mevr. E. Cohen-de Meester en K. v. Lieshout wel bewezen is¹⁸⁾.

C. De wet voor overeenstemmende toestanden van roosterherstel.

Verhitten we een gedeformeerd metaal op bepaalde temperatuur gedurende bepaalden tijd, dan zullen alle deelen, waarvoor de tijd van plaatsverwisseling gelijk aan of kleiner is dan den verhittings-tijd, zich herstellen.

Bij een verhittingstijd van t sec en bij temp. T zullen dus alle plaatsen met deformatiegraad $\geq \beta$ zich herstellen. Het verband tusschen deze groot-heden wordt gegeven door:

$$t = \frac{1}{4\nu} e^{\frac{E}{kT} - \frac{600\beta}{T}}$$

$$\text{dus: } \log t = \frac{E - 600k\beta}{kT} - \ln 4\nu,$$

$$t = \frac{E - 1200\beta}{\ln 4\nu t};$$

$$T \log 4\nu t = 0.217 E - 261\beta.$$

Bij een bepaald gedeformeerd metaal zal dus gelden:

$$T \log 4\nu t = \text{konstant}$$

of, daar ν slechts weinig varieert en van de orde 5×10^{12} per seconde is

$$T (13.5 + \log t) = \text{konstant (t in sec.)}$$

Dit nu is de wet van de overeenstemmende toestanden van roosterherstel, welke in $T - \log t$ coördinaten een hyperbool vormt¹⁹⁾.

De konstante C kunnen we gevoegelijk de „rekristallisatie-konstante” noemen, daar ze karakteristiek is voor een bepaald gedeformeerd rooster.

Deze wet zegt dus in woorden: Door verhitting van een gedeformeerd metaal gedurende bepaalden tijd en bij bepaalde temperatuur kan er roosterherstel plaats vinden. Hetzelfde kristalherstel kan ook plaats vinden, indien men langeren/korteren tijd verhit, maar dan bij lagere/hoogere temperatuur, mits temperatuur en tijd voldoen aan de formule $T (13.5 + \log t) = \text{constant}$ ²⁰⁾.

¹⁸⁾ Proc. Acad. Wetenschappen Amsterdam 38, 377 (1935).

¹⁹⁾ Het kinetisch streng afleiden van formules, die de verandering van diverse phys. eigenschappen bij konstante temp. als f (tijd) beschrijven, acht ik onmogelijk.

²⁰⁾ omdat twee kristallen denzelfden gemiddelden deformatiegraad hebben en toch de spanningen geheel anders verdeeld kunnen zijn;

²⁰⁾ omdat we niet weten, volgens welke wetten de fysische eigenschappen als functie van de concentratieverhouding van ongedeformeerde en gedeformeerde atomen veranderen.

²⁰⁾ Met eenige stoutmoedigheid kan men deze wet ook afleiden door de formule voor de snelheidskonstante voor monomoleculaire reacties te combineren met de klassieke (empiri-

Door differentieering vindt men gemakkelijk dat:

$$\frac{dt}{t} = -36.3 \frac{dT}{T}$$

waardoor als benaderingsregel kan gelden, dat bij een stijging van 1 % in temp. (abs.) de snelheid van onderlinge plaatsverwisseling 36 % vlugger geschiedt.

Bij de theorie der reactiesnelheden geldt analoog, dat een temperatuurstijging van 1 % in abs. temp. de reactiesnelheid bijna verdubbelt.

Bovenstaande wet geldt dus ook voor de z.g. rekristallisatietemperatuur. Aangezien hier nagenoeg het geheele rooster kiemvormend wordt, krijgt β dan meer en meer de beteekenis van den gemiddelden deformatiegraad over het geheele rooster gemeten.

We zullen nu nagaan in hoeverre de gegeven formule in overeenstemming is met het experiment. We zullen hierbij teruggrijpen op literatuurgegevens vóór 1931, omdat de formule toen nog niet bekend was, en elke vooringenomenheid bij de proeven dus vanzelf kwam te vervallen.

Beginnen wij met de proeven van C. H. Mathewson en A. Phillips²¹⁾, welke den tijd bepaalden, noodig om koud gewalst messing tot een bepaalde zachtheid uit te gloeien. Zij vonden hiervoor bij diverse temperaturen de volgende tijden:

T (abs.)	Tijd	Tijd in sec.	T (log t + 13.43)
498	294 uur	1058400	9690
513	189 „	680400	9881
528	46 „	165600	9847
548	5 1/4 „	18900	9705
573	2 1/2 „	9000	9959
598	18 min.	1080	9842
			gem.: 9820

Zoals men ziet is de overeenstemming zeer fraai.

H. Moore en S. Beckinsale²²⁾ bepaalden de vastheid van een bepaald koud gewalst messingband bij verschillende uitgloeitemperaturen en tijden en vonden onder de volgende omstandigheden een teruggang van de vastheid van 86 %.

T (abs.)	Tijd	Tijd in sec.	T (log t + 13.43)
473	6 dagen	518400	9053
498	8.8 uur	316800	8930
523	1 „	3600	8888
548	11 min.	660	8904
573	4 2/3 „	280	9101
598	2 3/4 „	165	9358
			gem.: 9022

sche!) formules voor de snelheidskonstante als functie van de temperatuur. Men komt dan echter niet tot de juiste waarde van de rekristallisatiekonstante en van den factor 13.5. Iets verder komt men met de empirische formule van Dushman in zijn ver-

beterden vorm ($k = ve^{-\frac{h\nu}{kT}}$ i.p.v. $k = ve^{-\frac{E}{kT}}$). (Zie hiervoor R. Tolman, J. Am. Chem. Soc. 43, 269 (1921) en W. F. Brandsma, Diss. Delft, 1925, p. 54).

Terloops zij er in dit verband op gewezen, dat door het gebruik van de onjuiste formule ook de konstante uit de diffusieformule van Dushman en Langmuir foutief is (v. Liempt, Z. Physik, in druk).

²¹⁾ Trans. Am. Inst. Mining. Met. Engrs 54, 608 (1917). Zie vooral pag. 615.

²²⁾ Trans. Faraday Soc. 17, 162 (1921—1922). Tabel II, pag. 173.

Ook hier is de overeenstemming zeer fraai, echter minder bij den kortsten verhittingstijd waar echter door den tijd noodig voor opwarming al gauw een groote fout in de tijdmeting binnensluit.

Zeër nauwkeurige onderzoeken aan zuiver koper zijn verricht door R. Karnop en G. Sachs²³⁾. Zij bepaalden de rekristallisatietemperatuur van koper met verschillende „technischen” deformatiegraad als functie van den verhittingstijd en vonden:

T_R	t_{sec}	$T_R (\log t + 13.43)$
Deformatiegraad 10 %.		
643	540	10390
614	1920	10260
557	134200	10340
		10330
Deformatiegraad 11 %.		
643	360	10280
614	1020	10090
557	75600	10200
		10190
Deformatiegraad 12 %.		
643	240	9959
614	600	9954
557	42000	10270
		10061
Deformatiegraad 13 %.		
643	168	10070
614	380	9856
557	21300	9895
		9940
Deformatiegraad 14 %.		
643	120	9972
614	270	9740
557	12000	9752
		9821

We halen deze proeven met voorliefde aan, omdat ze ons laten zien, dat de waarde van de konstante C bij toeneming van den technischen deformatiegraad (die wel parallel zal lopen met den physischen deformatiegraad) regelmatig afneemt, juist zooals dit door de formules vereischt wordt.

Voor verdere voorbeelden zij naar elders verwezen²⁴⁾.

Uit de wet voor de overeenstemmende toestanden van roosterherstel kan men ook berekenen na hoe langen tijd bij kamertemperatuur rekristallisatie op zal treden. Nemen wij b.v. aan, dat een gedeformeerd stuk koper, zooals proefondervindelijk blijkt, na een verhittingstijd van 1000 sec (ca 16 min) bij 200° C juist begint te rekristalliseeren, dan berekent men met onze formule gemakkelijk dat dezelfde rekristallisatie ook zal optreden bij 27° C na 80000 jaar.

Evenzoo berekent men voor aluminium, dat bij 150° C in 16 min rekristalliseert, dat het dit ook zal doen bij 27° C na 23 jaar.

Voor de praktijk kan dit wel eens van belang zijn. Stel, dat we in een constructie gebruik maken van een gedeformeerd metaal met hooge vastheid, kleine

rek enz. We stellen nu als eisch dat na 500 jaar die vastheid nog minstens $\frac{3}{4}$ van de oorspronkelijke waarde moet bedragen, terwijl we weten dat de temperatuur in dien tijd niet boven 30° C komt. We kunnen dan proeven nemen met dit metaal bij hooge temperatuur en korte verhittingstijden en bepalen onder welke omstandigheden daarbij een vastheidsvermindering van 25 % optreedt; vervolgens rekenen we met de formule om op een temperatuur van 30° C om den minimumtijd te bepalen, waarop bij deze temperatuur dezelfde vastheidsvermindering enz. intreedt.

In de gevallen, waarbij metaaldraden langen tijd op hooge temperaturen gloeien, kunnen we berekenen hoe lang wij gedurende korteren tijd op hoogere temperatuur moeten verhitten om dezelfde struktureigenschappen te doen ontstaan. Dit is weer van belang in de industrie der gloei- en radiolampen en bij die van electrische ovens en dergelijke met weerstandsdraad.

Tenslotte vermelden we nog, dat men aan de hand van de formule $T \log 4 \text{ vt} = \frac{E}{4.6} - 261 \beta$ ook in staat is uit metingen, zooals die van Karnop en Sachs aan koper, de opbreekenergie E van metalen te berekenen. Tot op heden was deze grootheid ons nauwelijks toegankelijk. Alleen in het geval van zelfdiffusie in lood was het G. v. Hevesy mogelijk, door een gelukkigen kunstgreep de opbreekenergie voor lood te bepalen. Hij vond hiervoor 27870 gr.cal. per gr.atoom, terwijl wij op grond van bovenstaande formule hiervoor 25000 gr.cal. berekenden²⁵⁾.

Zusammenfassung.

1. Für übereinstimmende Zustände der Gittererholung deformierter Krystalle wird die Formel

$$T(13.5 + \log t_{\text{sek}}) = \text{konstant}$$

abgeleitet.

2. Die Formel wird an mehreren Literaturangaben geprüft und damit in guter Übereinstimmung befunden.

3. Aus der Formel werden Schlüsse für die Metallpraxis gezogen.

Eindhoven, Phys.-Chem. Lab. der N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Juli 1935.

679.574

DE BEREIDING VAN SYNTHETISCHE HARSEN UIT VINYLCHLORIDE

door

H. I. WATERMAN, J. J. LEENDERTSE en
P. J. G. COLTHOFF.

Doel van het onderzoek. Aan de hand van enkele eenvoudige proeven zal getracht worden in het volgende een oriënteerend overzicht van enkele polymerisatie- en condensatiereacties van vinylchloride te geven, alsmede van de bereiding van vinylchloride uitgaande van aethyleen en chloor. De grondgedachte, die de basis was van dit onderzoek, was het

²³⁾ Z. Physik 60, 464 (1930). Zie vooral pag. 469, Fig. 2.

²⁴⁾ Rec. trav. chim. 53, 941 (1934).

²⁵⁾ Zie verder: v. Liempt Z. Physik, in druk.

streven om aethyleen, dat in belangrijke hoeveelheden in de petroleum-krakingsindustrie en in de kokerijen wordt verkregen, te verwerken tot meer waardevolle producten.

Schema. In het volgende zal worden nagegaan: a) de bereiding van dichlooraethaan (1—2) uit aethyleen en chloor bij lage temperatuur (gebruikt als grondstof voor de vinylchloride-bereiding); b) het gedrag van dichlooraethaan bij zwakke verhitting met aluminiumchloride; c) de bereiding van vinylchloride uit dichlooraethaan; d) de polymerisatie van het vinylchloride: 1° onder invloed van zonlicht; 2° met aluminiumchloride als katalysator in indifferente oplosmiddelen; 3° met aluminiumchloride als katalysator in een mee-reagerend verdeelmiddel (benzeen en toluen).

A. Bereiding van dichlooraethaan. Als grondstoffen voor de bereiding werden gekozen aethyleen en chloor. De directe vereeniging van deze twee stoffen, met of zonder katalysator, is zeer uitgebreid onderzocht bij temperaturen gelijk aan of hoger dan kamertemperatuur. In deze gevallen gaat de reactie echter steeds gepaard met ongewenschte substitutiereacties.

Enkele onderzoekers wijzen op het voordeel van het gebruik van een lage temperatuur; zoowel wegens den gunstigen invloed op de snelheid van de reactie, als op de vermindering van de substitutie.

Bahr en Zieler¹⁾ werken b.v. bij -20 à -30°C . zonder katalysator en vinden een 90 %-ige omzetting tot dichlooraethaan. Nog lagere temperaturen geven geen verbetering.

Curme²⁾ spreekt over vloeibaar chloor onder druk bij een temperatuur lager dan 0° . Mayer³⁾ gebruikt als werktemperatuur -30°C .; Kinumaki en Mitsukuri werken bij -78°C .⁴⁾

In ons geval werd het dichlooraethaan gemaakt door inleiden onder atmosferischen druk van voorgekoeld aethyleen in tevoren gecondenseerd chloor bij -78°C , met een zoodanige snelheid, dat de temperatuur in het reactiemengsel niet meer dan 3 à 5°C opliep. Zoodra geen aethyleen meer werd opgenomen, werd het reactiemengsel met verdunde kaliloog en daarna met water gewasschen, om de kleine overmaat chloor, die steeds aanwezig was, te verwijderen. Na droging bleek, berekend op de uitgangsstoffen aethyleen en chloor (deze als 100%-ig aannemend) de opbrengst ca. 93 % te zijn van de theoretische hoeveelheid. De hoofdfractie van het reactieproduct (ca. 94 %) had een kpt. van 84.9 — 85.5°C (777 mm) en een n_{D}^{20} van 1.4444. Slechts ca. 3 % van het reactieproduct bestond uit een hooger kokend substitutieproduct.

Hieruit blijkt nog eens zeer duidelijk het voordeel van het werken bij lage temperatuur⁵⁾. Zeer geringe substitutie werd verkregen, terwijl de reactiesnelheid onder deze omstandigheden zeer groot is.

¹⁾ Z. angew. Chem. 43, 233 (1930).

²⁾ Chem. & Met. Eng. 25, 999 (1921).

³⁾ Chem. Abstracts 23, 3718 (1929), Chem. Abstracts 25, 5178 (1931).

⁴⁾ J. Chem. Soc. Japan, 53, 398 (1932).

⁵⁾ A. J. Tulleners, Proefschrift Delft 1933; A. J. Tulleners, M. C. Tuyn en H. I. Waterman, Réc. trav. chim. 53, 544 (1934), J. J. Leendertse, A. J. Tulleners en H. I. Waterman, Rec. trav. chim. 52, 515 (1933), 53, 715 (1934).

B. Het gedrag van dichlooraethaan met AlCl_3 . Bij het inzetten van proeven met dichlooraethaan en aluminiumchloride werd gedacht aan de mogelijkheid, dat het aluminiumchloride katalytisch kon werken op een splitsing van dichlooraethaan in vinylchloride en zoutzuur, waarna het gevormde vinylchloride direct in reactie kon treden onder invloed van het aluminiumchloride.

Bij deze proeven werd steeds gebruikt 10 % aluminiumchloride berekend op het dichlooraethaan. De reactie werd uitgevoerd onder roering. Bij kamertemperatuur en lager werd geen reactie waargenomen. Bij 45 — 55°C . werden de verwachte verschijnselen echter wel waargenomen; zoutzuurgas ontweek, er vormde zich een harsachtige massa. Uit de laatste werd het aluminiumchloride op de gebruikelijke wijze verwijderd (uitgieten in verdunde loog, wasschen met water, drogen). Een donkerzwarte massa (P) bleef tenslotte achter; deze bleek zeer moeilijk oplosbaar in pentaan, alcohol en benzeen; een belangrijk deel loste echter op in dichlooraethaan. De genoemde zwarte massa werd met deze laatste stof geëxtraheerd. Na afdampen van het oplosmiddel leverde het extract een bruine doorzichtige hars (in een bepaald geval werd uitgaande van 100 g dichlooraethaan 40 g van dit product verkregen). De kleur van de hars is nog belangrijk te verbeteren door de oplossing te koken met noriet of bleekarde. De verkregen harsen zijn tamelijk bros, hechten zonder bijmengsels slecht op metaal, doch goed op glas. Bij verhitten op 250°C . is ontleding waar te nemen.

Bij verhitting van het zwarte reactieproduct (P) direct uit de reactie verkregen, geeft dit als residu een elastische witte stof.

Daar de reacties echter onder de genoemde omstandigheden zeer langzaam afliepen, werd besloten tot de afzonderlijke bereiding van het vinylchloride, om dit daarna te polymeriseeren.

C. Bereiding vinylchloride. Vinylchloride werd gemaakt volgens de methode beschreven voor vinylbromide door P. N. Kogermann⁶⁾. Onder matig verwarmen wordt dichlooraethaan toegedruppeld aan een geconcentreerde oplossing van kaliumhydroxyde in alcohol. Het ontwikkende vinylchloride (kpt. ca. -18°C .) wordt door terugvloeiokoeling zooveel mogelijk bevrijd van meegevoerd dichlooraethaan, daarna door calciumchloride gedroogd en tenslotte gecondenseerd bij -78°C . en op deze temperatuur bewaard.

De opbrengst van deze bereiding bedroeg 91—93 % (mol. gew. berekend uit de gasdichtheid 60.8, theoretisch 62.5).

D. Polymerisatie van vinylchloride. In de literatuur zijn reeds verschillende opgaven verstrekt over de polymerisatie van vinylchloride onder invloed van licht en katalysatoren. In het bijzonder is de polymerisatie van vinylhalogeniden, gemengd met andere vinylverbindingen bekend (vinylitharsen)⁷⁾.

1°. *Onder invloed van zonlicht.* Ter oriëntering werd een proef uitgevoerd, waarbij vloeibaar vinylchloride in een hardglazen buis werd ingesmolten en de buis gedurende de maand Juni aan het zonlicht werd blootgesteld. De druk, die in het begin in de buis

⁶⁾ J. Am. Chem. Soc. 52, 5062 (1930).

⁷⁾ Zie b.v. C. Ellis, Ind. Eng. Chem. 26, 38 (1934).

heerschte, was gelijk aan de verzadigingsspanning van het vinylchloride. Na een maand was alle vloeistof verdwenen en overgegaan in een volkomen kleurloze doorzichtige hars, die buitengewoon hard was. Daarnaast was een kleinere hoeveelheid polymeer gevormd, dat niet doorzichtig, taai en elastisch was. De oplosbaarheid van de producten is zeer gering in alcohol, pentaan en benzeen, daarentegen veel beter in dichlooraethaan. Uit een geconcentreerde oplossing in dichlooraethaan kan men door uitgieten van de oplossing op een glasplaat een mooie doorzichtige, kleurloze en onbrandbare film maken.

Daar de bovengenoemde polymerisatie echter zeer langzaam gaat, werd overgegaan tot het gebruik van een sneller werkende katalysator, nl. aluminiumchloride.

2°. *Polymerisatie met aluminiumchloride als katalysator in een indifferent verdeelmiddel.* De uitvoering was voor deze proeven (en ook voor de onder 3°. genoemde) als volgt: Het vinylchloride werd op de gewone wijze gemaakt uit dichlooraethaan, echter niet eerst gecondenseerd, maar direct gevoerd in de suspensie van het AlCl_3 in het gebruikte verdeelmiddel, onder roeren. Gebruikt werden als verdeelmiddel $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ en pentaan, steeds met 5—10% aluminiumchloride, berekend op het theoretisch te verwachten reactieproduct. Bij een temperatuur van 0—18° C. had een geringe polymerisatie plaats. Steeds werd in kleine hoeveelheid een gekleurd harsachtig product gevormd, (reactietijd 4 uur, uitgaande van 50 g dichlooraethaan).

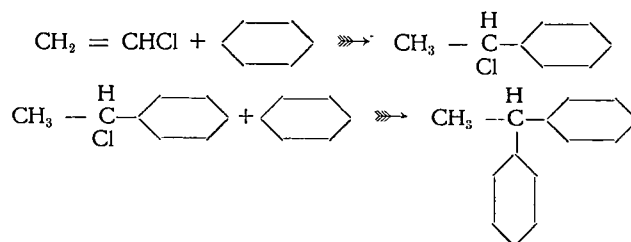
3°. *Polymerisatie met aluminiumchloride als katalysator met reageerend verdeelmiddel.* Werd echter benzeen als verdeelmiddel gebruikt, dan had direct bij 0—18° C. een merkbare zoutzuur-ontwikkeling plaats, waarbij een niet onbelangrijke verharsingsreactie bleek op te treden. Hoewel te verwachten was, dat deze reactie van geheel anderen aard was (nl. een Friedel-Craftsche reactie) werd in deze richting doorgewerkt, wegens de mogelijkheid van condensatieproducten van het styreentype.

Een groote hoeveelheid van het reactieproduct werd vrijgemaakt van de overmaat benzeen en in kathodelichtvacuum gedistilleerd. Als destillaat werden afgezonderd twee fracties, die in constanten zeer veel overeenkomst vertoonden (samen ca. 53 % van het reactieproduct, licht gekleurd, sterk fluoresceerend). Het residu van de destillatie was een bruin gekleurde, doorzichtige harsachtige massa (max. temp. van de vloeistof bij de destillatie 115° C.). Wellicht is door krachtiger destillatie de hardheid van het residu op te voeren, terwijl ook door verhitting aan de lucht het product hard wordt (in dunne films in 4 à 5 uur op 100°). Van één van de twee destillaatfracties werden alle constanten bepaald, het residu werd bovendien gehydreerd.

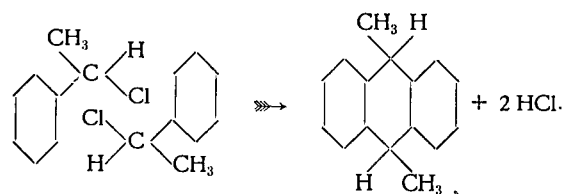
Stof.	n_D^{20}	d_4^{20}	$\frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$	gemiddeld moleculair gewicht	broomgetal	aniline- punt	Cl % ter Meulen
Fractie vóór hydreeren . .	1.5732	1.0053	0.3279	174	2	< -20°	1.5
Residu: vóór hydreeren	1.6182	1.0628	0.3297	300	12	< -20°	—
na ..	1.4990	0.9277	0.3165	265	0	75	0

De hydreering werd uitgevoerd bij max. 315° (meestal 280° C.). Uit de gegeven analyse-cijfers blijkt het sterk cyclische karakter van de producten. (Het residu bevat ruim 3 ringen per molecuul) ⁸⁾. De eerste fractie is hoogstwaarschijnlijk diphenylaethaan (Richter geeft op: $n_D^{20} = 1.5755$, $d_4^{14} = 1.006$).

We kunnen ons dan het ontstaan van de producten als volgt indenken:



Hiernaast kunnen andere condensatieproducten ontstaan door dissociatie van het zoutzuur-styreen gevolgd door een polymerisatie van het verkregen styreen, ook kunnen echter condensatieproducten ontstaan volgens Friedel en Craft.



9,10-dimethyldihydroanthracen.

Een en ander is o.a. reeds uitvoerig besproken in een artikel van J. Böeseken en M. Bastet ⁹⁾. In dit artikel wordt behandeld de reactie tusschen vinylchloride en benzeen bij 0°, gebruik makend van het kwik-aluminium-koppel als katalysator. Opgemerkt wordt dat het hoofdproduct diphenylaethaan is, terwijl iets 9,10-dimethyldihydroanthracen is aange-toond. In dit artikel wordt niet sterk de nadruk gelegd op de belangrijke hoeveelheid hoger moleculaire condensatieproducten, die we in ons geval verkregen. Wel is dit echter het geval in een artikel van J. M. Davidson en A. Lowy ¹⁰⁾. De door deze onderzoekers verkregen resultaten komen overeen met de gegevens door Böeseken en Bastet verstrekt. Bij gebruik van hogere temperatuur (60—70° C.) of bij toevoeging van jodium, werd minder hars verkregen. Eene beschrijving van de verkregen hars werd gegeven.

Behalve bij 0—18° C. werd ook een proef uitgevoerd met benzeen bij —78° C., nu met een oplossing van het benzeen in een 10-voudige hoeveelheid pentaan (wegens het stolpunt van benzeen +5° C.). Ook bij deze lage temperatuur heeft nog een vlotte reactie plaats tusschen vinylchloride en benzeen.

Daar benzeen echter bij —78° moeilijkheden bleef geven vanwege het stolpunt, werd voor de bestudeering van de reactie bij —78° gebruikt *tolueen*, dat een stolpunt heeft van —94° C., en dus zonder verder verdunningsmiddel te gebruiken was. Ook met toluen heeft bij —78° een vlotte reactie plaats. Een

⁸⁾ J. C. Vlugter, H. I. Waterman en H. A. van Westen, Chem. Weekblad 29, 226 (1932), J. Inst. Petroleum Tech. 18, 735 (1932).

⁹⁾ Rec. trav. chim. 32, 184 (1913).

¹⁰⁾ J. Am. Chem. Soc. 51, 2978 (1929).

soortgelijke verdeling van het reactieproduct werd waargenomen als in de proeven met benzeen bij hoogere temperatuur. Ongeveer de helft bestaat uit een lager kokende fractie (gedestilleerd in kathodelichtvacuum met inwendige condensatie), waarschijnlijk een product op overeenkomstige wijze ontstaan als het diphenylaethaan bij de benzeenproef. Het residu was een bruine hars, ditmaal direct hard (verwekingspunt volgens Kraemer-Sarnow 58°C.). In dit geval werd het lager kokende deel van het reactieproduct aan een volledige hydreeering onderworpen. In volgende tabel zijn opgenomen de constanten vóór en na hydreeeren.

Stof.	n_D^{20}	d_4^{20}	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \frac{1}{d}$	gemiddeld moleculair gewicht	broomgetal	aniline- punt	Cl %
Fractie:							
vóór hydreeeren	1.5581	0.9812	0.3286	202	10	$<-15^{\circ}$	3.4
na „	1.4854	0.8905	0.3221	218	0	67.2	—

Het product blijkt dus zooals verwacht werd, ongeveer twee ringen per molecuul te bevatten⁸⁾. Het chloorgehalte is echter vrij hoog (mogelijk ook door aanwezigheid van polymeren van vinylchloride); ook is de stof nog iets onverzadigd. Deze onverzadigdheid blijkt nog te kunnen worden benut, daar onder invloed van benzoylperoxyde en belichting met de koolspitslamp verdere polymerisatie mogelijk blijkt. Deze verloopt echter zeer langzaam, terwijl de opbrengst aan harsen niet groot is.

Gebruik makend van toluen bij -78°C. werden enkele rendementsproeven verricht. Hierbij bleek, dat de opbrengst sterk werd beïnvloed door de hoeveelheid toegevoegd aluminiumchloride. Waarschijnlijk zal voor volledige omzetting de aequimolaire hoeveelheid aluminiumchloride noodig zijn. Daartegenover staat, dat het „aluminiumchloride”, dat na de reactie op den bodem bezinkt, na afgieten van het reactieproduct direct weer voor een volgende proef bruikbaar bleek.

Tenslotte nog een voorbeeld van de constanten van een hars verkregen met toluen als verdeelmiddel bij -78°C. Deze zijn: $d_4^{20} = 1.1177$; moleculair gewicht = ca. 380; Cl % = 2.4; broomgetal = 13.

Voor zoover de verkregen harsen niet direct geheel hard zijn, zijn zij o.a. door verhitting (100°b.v.) te harden. Mogelijk wijst ook hier het hoge chloorgehalte op de aanwezigheid van polymeren van vinylchloride.

Samenvatting:

- 1°. Bevestigd werd de gunstige invloed, van lage temperatuur (-78°) op de reactie tusschen aethyleen en chloor ter verkrijging van 1.2-dichlooraethaan.
- 2°. 1.2-dichlooraethaan splitst eerst bij verhoogde temperatuur ($45-55^{\circ}\text{C.}$) zoutzuur af onder invloed van aluminiumchloride en levert hierbij harsachtige producten, die echter sterk verontreinigd zijn. Bij $45-55^{\circ}$ verloopt de reactie langzaam.
- 3°. De vinylchloridebereiding uit dichlooraethaan en kaliumhydroxyde levert hoge rendementen en is gemakkelijk uitvoerbaar.

- 4°. Vinylchloride levert bij polymerisatie onder druk bij bestraling met zonlicht, fraaie harsen in groote opbrengst. Uit een dichlooraethaanoplossing van de polymeren was het mogelijk films te maken.
- 5°. De polymerisatie van vinylchloride bij $0^{\circ}-18^{\circ}\text{C.}$ verloopt langzaam onder invloed van aluminiumchloride en met pentaan of dichlooraethaan als verdeelmiddel. De polymeren zijn bruine harsen.

- 6°. Bij gebruik van benzeen en toluen als verdeelmiddel hebben reacties plaats van het Friedel-Craftsche type. Een belangrijk deel van het reactieproduct bestaat uit harsen of harsachtige producten (ongeveer de helft).

De proeven werden zoowel voor benzeen, als toluen uitgevoerd. De temperatuur van reactie was $0^{\circ}-18^{\circ}$ en -78°C. Ook bij de laatstgenoemde lage temperatuur had een vlotte reactie plaats. De reacties werden uitgevoerd met poedervormig AlCl_3 .

Delft, *Laboratorium voor Chemische Technologie der Technische Hoogeschool, Juli 1935.*

532.13

HÖPPLER-VISCOSIMETER CONTRA VOGEL-OSSAG-VISCOSIMETER

door

J. J. LEENDERTSE.

Door Dr. D. Cannegieter werd in het Chemisch Weekblad 32, 403 (1935) een mededeeling gedaan, betreffende het gebruik van den Höppler-viscosimeter, waarin hij tot de conclusie komt, dat de laatstgenoemde viscosimeter belangrijke voordeelen zou bieden boven den Vogel-Ossag-viscosimeter¹⁾. Op grond hiervan wordt door hem de Höppler-viscosimeter als „Normaal-viscosimeter” aanbevolen. Op grond van onze eigen ervaring, zoowel met den Höppler-viscosimeter, als met capillair-viscosimeters, meenen wij echter op deze plaats deze conclusie ten eerste te moeten bestrijden.

Zoowel om redenen van wetenschappelijken als van zuiver practischen aard is de invoering van den Höppler-viscosimeter als normaal-viscosimeter voor de minerale oliën, te veroordeelen. Vele van de voordeelen, door Cannegieter in zijn artikel opgegeven, welke voor zoover we kunnen nagaan voor een zeer belangrijk deel aan het werk van Höppler zelf ontleend zijn²⁾, zijn naar onze meening slechts denkbeeldige voordeelen; andere gelden alleen voor zeer bijzondere gevallen, niet te dekken met het opschrift „viscositeitsbepaling voor minerale oliën”. Bovendien verdient het aanbeveling, ook nog op enkele bezwaren van den Höppler-viscosimeter te wijzen.

Het *hoofdbezwaar*, tegen een apparaat als de Höppler-viscosimeter aan te voeren, is het ontbreken van een grondig bestudeerde theoretische en experimentele basis, die in staat stelt te voorspellen, onder

¹⁾ Zie Chem. Weekblad 32, 122 (1935).

²⁾ Zie F. Höppler, Chem.-Ztg. 57, 62 (1933).

welke omstandigheden er fouten in de metingen zullen gaan optreden. In dit verband mogen hier de woorden van Höppler zelf worden geciteerd³⁾: „Die vorläufig nur auf experimenteller Basis untersuchte Apparatur bietet eine Menge Probleme rein physikalisch-mathematischer Natur; so ist es beispielsweise noch nicht gelungen, η theoretisch aus Fallzeit, Fallstrecke, Rohrdurchmesser, Spaltgrösse und Kugelgewicht und -durchmesser zu berechnen, ebenso ist die Abhängigkeit vom Rohrneigungswinkel noch nicht untersucht”.

In tegenstelling hiermede heeft men in het capillair-viscosimeter-principe een grondslag, die zoowel theoretisch als experimenteel zeer grondig en door vele onderzoekers in studie is genomen. Verschillende bronnen van fouten bij de meting van de viscositeit in *absolute* eenheden zijn opgespoord en in overeenstemming daarmede is, in den vorm van den Vogel-Ossag-viscosimeter, een apparaat geconstrueerd, dat aan redelijke eischen van theoretische exactheid en praktische bruikbaarheid voldoet.

Het moge juist zijn, dat met den Höppler-viscosimeter zeer goed reproduceerbare waarden worden gevonden, dit is op zichzelf niet genoeg; de garantie moet bestaan, dat de gevonden getallenwaarden ook inderdaad uitgedrukt zijn in absolute eenheden. En deze bestaat niet voldoende, zoolang niet, liefst gesteund door een theoretische basis, een zeer groot aantal waarnemingen de algemeene bruikbaarheid aantoont.

Dit argument op zichzelf is reeds voldoende om, vanuit chemisch en fysisch standpunt, op dit oogenblik het gebruik van den Höppler-viscosimeter als normaal-viscosimeter voor minerale oliën, te veroordeelen. Temeer geldt dit echter, als we constateeren, dat ook het practisch gebruik van het apparaat geen buitengewone voordeelen biedt voor het beoogde doel, n.l.: „de normalisatie van de viscositeitsbepaling van minerale oliën”. Ten einde dit aan te toonen, zullen we nader ingaan op enkele opmerkingen door Cannegieter gemaakt.

1°. Dat de Höppler-viscosimeter minder moeite geeft in het verkrijgen van snelle en reproduceerbare waarden, dan de Vogel-Ossag-, is *niet* onze ervaring. Voor het verrichten van viscositeitsmetingen, met welk apparaat dan ook, is accuraat, tevoren behoorlijk onderricht personeel nodig. Trouwens bij vergelijking van de gebruiksaanwijzing behorende bij den Höppler- en bij den Vogel-Ossag-viscosimeter, krijgen we ook niet den indruk, dat het gebruik van den Höppler-viscosimeter eenvoudiger zal zijn.

2°. De nauwkeurigheid van den Höppler-viscosimeter, zooals die is opgegeven door de „Physikalisch-Technische Reichsanstalt”, is buitengewoon groot. Het is eenvoudig in te zien, dat bij practisch gebruik in de industrie, zeker in vele gevallen deze nauwkeurigheid onbereikbaar zal zijn, in ieder geval voor „minder goed geschoolde krachten”. Bij 25 sec valtijd b.v. geeft 0.1 sec verschil in valtijd al direct 0.4 % fout; 0.1° C temperatuursverschil van het bad kan een fout veroorzaken van 1 % (zie gebruiksaanwijzing behorende bij den Höppler-viscosimeter).

³⁾ F. Höppler, Z. tech. Physik 14, 165 (1933).

In dit verband moge ook worden gewezen op de groote gevoeligheid van de meting met den Höppler-viscosimeter voor uiterst kleine stofjes in de vloeistof, speciaal voor het gebied van de lage viscositeiten. In één geval constateerden we in den Höppler-viscosimeter een afwijking van 25 % in de viscositeit door een troebeling, die met het bloote oog vrijwel niet te zien was. De capillair-viscosimeter (met *zeer nauwe* capillair) gaf geen merkbare afwijking in dit geval. Opgemerkt kan worden, dat bij de genoemde afwijking de valtijden zeer mooi constant waren, zoodat hieraan de afwijking niet was te voorspellen, hetgeen bij de capillair-apparaten meestal wel het geval is. (De gebruiksaanwijzing schrijft trouwens ook voor, alle laag viskeuse vloeistoffen eerst te filtreren door een glasfilter, wat juist bij deze vloeistoffen belangrijke bezwaren kan hebben door vluchtigheid, enz.). Tevens kan nog opgemerkt worden, dat bij meting onder overigens volkomen gelijke omstandigheden, vooral voor het gebied van de lage uitlooptijden, de nauwkeurigheid van den Vogel-Ossag nog kan worden opgevoerd door aanbrengen van de Hagenbach-Couette-correctie. Voor elke capillair is de dienovereenkomstige constante gemakkelijk te bepalen. De berekening met behulp van de nieuw verkregen formule levert geen bijzondere moeilijkheden.

3°. Cannegieter merkt op, dat voor den Höppler-viscosimeter zeer weinig stof nodig is (35 cm³). Berekent hij echter, met behulp van de in het normaalblad gegeven afmetingen, den inhoud van het bakje van den Vogel-Ossag-viscosimeter, dan zal hij tot de conclusie komen, dat deze slechts ca. 12 cm³ bedraagt. In dit laatste geval is dan ook eerder minder, dan meer vloeistof nodig.

4°. Dat ondoorzichtige gepigmenteerde vloeistoffen zeer moeilijk met andere apparaten te meten zijn, geven wij gaarne toe. Op grond echter van de ervaringen met sporen van vaste deeltjes in de te meten vloeistof, zijn we geneigd de betrouwbaarheid van metingen met den Höppler-viscosimeter voor gepigmenteerde vloeistoffen, in twijfel te trekken.

5°. Als groot voordeel voor den Höppler-viscosimeter wordt genoemd het gemakkelijker schoonmaken van het apparaat.

In bijzondere gevallen, waar gewerkt wordt met zeer moeilijk in organische oplosmiddelen oplosbare vloeistoffen, kan dat inderdaad een voordeel zijn. Daar het hier echter in de eerste plaats gaat om minerale oliën, zullen in het algemeen ook bij den Vogel-Ossag geen speciale moeilijkheden ontstaan.

De tijd van uitvoering, die Cannegieter in dit verband geeft, lijkt ons echter onder alle omstandigheden wel zeer kort, wanneer zijn bepalingen onder voldoende temperatuurscontrôle en met voldoende nauwkeurigheid in ander opzicht zijn verricht. Voor elke olie eischt het op de juiste temperatuur brengen al 5 min (zie ook het voorschrift voor het gebruik van den Höppler-viscosimeter). Voor vullen en schoonmaken mag men toch zeker 3 minuten rekenen. Dat op zich zelf overschrijdt voor 3 oliën reeds de 20 minuten. Hierbij komt dan nog de tijd nodig voor de metingen, welke voor elke olie ook eenige minuten in beslag zullen nemen.

6°. Het voordeel van de geringe verdamping van vluchtige bestanddeelen is voor den Höppler-

viscosimeter inderdaad aanwezig. Toch zal door het feit, dat de Vogel-Ossag zeer weinig gelegenheid tot circulatie van gassen biedt, ook daar die invloed gering zijn.

7°. Evenals dat bij den Höppler-viscosimeter het geval is, kunnen ook met den Vogel-Ossag-viscosimeter bij één bepaalde temperatuur, willekeurig veel bepalingen met éénzelfde viscosimetervulling worden uitgevoerd.

Voor het meten van de viscositeit bij verschillende temperaturen kan het noodig zijn bij den Vogel-Ossag de capillairen om te wisselen. Een zelfde bezwaar bestaat echter bij den Höppler, waar ook de kogels niet het geheele meetbereik dekken. Bij vergelijking van de tijden noodig voor het opnemen van een viscositeit-temperatuur-curve, b.v. door meting van de viscositeit bij 20°, 40°, 60° en 80° C in beide apparaten, komen we tot ongeveer even langen duur in beide gevallen. De snelheid van werken zal echter in dit geval zeer sterk afhangen van een juiste opstelling van den thermostaat. Bij serie-werk zal een vaste opstelling bij de verschillende gebruiks-temperaturen belangrijke voordeelen bieden. Anders kan b.v. een snel instelbare thermostaat als bij den Höppler-viscosimeter wordt bijgeleverd, groote voordeelen bieden. Uitdrukkelijk zij echter erop gewezen, dat dit niet essentieel is voor de vergelijking van de viscosimeters zelf. Het normalisatie-voorstel zegt hierover dan ook niets; alleen wordt opgemerkt, dat „het toestel is voorzien van een verwarmingsinrichting”. Op grond van het voorgaande kunnen we ook zeggen, dat het vermoeden door Cannegieter uitgesproken, dat de Vogel-Ossag bij het bepalen van de viscositeit-temperatuur-curve even langzaam zou werken als de Engler-viscosimeter, beslist onjuist is. Integendeel kunnen wij zeggen, dat de Höppler- ook in dat geval geen bepaalde voordeelen biedt boven den Vogel-Ossag-viscosimeter.

In dit verband moet opgemerkt worden, dat het voordeel van kleine valtijden (vooral voor de zwaardere oliën) bij den Höppler-viscosimeter, veelal voor een belangrijk deel wordt te niet gedaan door het feit, dat de kogel na elke meting in zijn oorspronkelijken stand moet worden teruggebracht, voordat een duplo-bepaling kan worden verricht. Dit eischt evenveel tijd als de bepaling zelf.

Ook bij geringe valtijden, waar, om groote waarnemingsfouten (b.v. van het stophorloge) uit te schakelen, de bepaling verschillende malen moet worden herhaald, is dit een belangrijk tijdverlies.

De Vogel-Ossag-viscosimeter geeft bij gebruik van zeer viskeuze oliën, zoals standolie, moeilijkheden. Voor de meest voorkomende minerale oliën zal zij echter zonder bezwaren gebruikt kunnen worden. In het geval, dat toch zeer hoog viskeuze producten gemeten zouden moeten worden, kan men altijd dan nog overgaan op een viscosimeter van het type met vallenden kogel.

Opgemerkt kan nog worden, dat voor zinkwitstandolie in de normaalbladen een dergelijke viscosimeter wordt aangegeven (zinkwitstandolie V 598). Ook kan mogelijk het aanbrengen van een apparatuur voor constanten overdruk in zulke gevallen oplossing brengen.

Ten slotte moeten nog enkele bezwaren van het

gebruik van den Höppler-viscosimeter naar voren worden gebracht.

Een bezwaar is, dat, bij het inbrengen van den kogel in de valbuis, zeer gemakkelijk gasbellen aan den kogel blijven hangen, of gedurende de meting, door in de olie opgelost gas, er zich op vormen. (Dit laatste is vaak het geval bij bepalingen aan een product bij verschillende temperatuur). Een groot gevaar voor de nauwkeurigheid bij praktijkgebruik ligt in de hoge eischen van regelmatigheid van oppervlak en afmeting, die aan de kogels en aan de valbuis gesteld moeten worden. Hoe gemakkelijk kan door het vallen van een kogel een kleine onregelmatigheid ontstaan, die voor de bepalingen nauwkeurigheid funest kan zijn, of kan bij het schoonmaken een krasje op het glas van de valbuis komen!

Conclusie. Hoewel in zeer bijzondere gevallen mogelijk de Höppler-viscosimeter eenig voordeel kan bieden, kan worden gezegd, dat in het algemeen en zeker in het bijzonder voor minerale oliën de invoering van den Höppler-viscosimeter als normaal-viscosimeter niet gerechtvaardigd is.

In Ind. Eng. Chem. News Edition, 13, 326 (1935) is opgenomen een anonieme mededeeling van gelijke strekking als het artikel van Cannegieter, zoodat hiertegen eveneens de genoemde bezwaren kunnen worden aangevoerd.

Delft, Laboratorium voor Chemische Technologie, Augustus 1935.

532.13

OPMERKINGEN OVER DE VOGEL-OSSAG-EN HÖPPLER-VISCOSIMETERS

door

C. G. VERVER.

In het „Chemisch Weekblad” van 6 Juli j.l. verscheen een artikel ¹⁾, waarin de schrijver een uiteenzetting geeft van de vermeende voordeelen van den Höppler-viscosimeter boven die van het voor minerale oliën gekozen Vogel-Ossag-instrument (Ontwerp Normaalblad V 607). Naar aanleiding van dit artikel kan het volgende worden medegedeeld.

Principe van het instrument. Dat er in een viscosimeter met vallenden kogel van het Höppler-type zuiver laminaire stroomingen zouden optreden, valt ten eerste te betwijfelen. Tijdens een discussie tusschen Dr. Erk van de P.T.R. en Prof. Ubbelohde, welke volgde op een voordracht over den Höppler-viscosimeter, door eerstgenoemde op het World Petroleum Congress in 1933 gehouden, deelde Dr. Erk mede, ook deze meening toegedaan te zijn. Bij het optreden van turbulenties is de beweging van den kogel vrijwel niet meer voor berekening vatbaar. Door Dr. Erk werd dan ook bevestigd, dat deze viscosimeter als een „zuiver empirisch instrument” is op te vatten. In tegenstelling hiermede is de stroomingstoestand in capillairviscosimeters mathema-

¹⁾ D. Cannegieter, Mededeling over de Höppler-Viscosimeter in verband met normalisatie van viscositeitsmetingen, Chem. Weekblad 32, 403 (1935).

tisch vrijwel volledig uitgewerkt, terwijl ook voldoende bekend is over de omstandigheden, geldende bij viscosimeters met *vrij-vallenden kogel*. De diverse factoren, welke een invloed op het resultaat kunnen hebben, zijn in het geval van een goed-ontworpen capillair-viscosimeter, hetzij: a. in de dimensionnering van de capillairen tot uiting gebracht (b.v. de afwezigheid van turbulente strooming, de correctie voor de capillairuiteinden); hetzij: b. vervat in het voorschrift voor het viscositeitsgebied, waarin de capillairen gebruikt mogen worden (hiermede is het b.v. mogelijk de z.g. Hagenbach-Couette-correctie voor de kinetische energie van de vloeistof tot een kleine waarde terug te brengen).

Het spreekt vanzelf, dat de „theoretische juistheid” van een viscosimeter een niet te onderschatten voordeel is, ook al blijft het vaststellen der uitstroomingsconstanten vanzelfsprekend een kwestie van empirische bepaling.

Nauwkeurigheid. De door de P.T.R. opgegeven „nauwkeurigheid” van den Höppler-viscosimeter is zeer zeker op te vatten als de „reproduceerbaarheid”, m.a.w. als de spreiding vanaf het gemiddelde, gemaakt door één waarnemer met één instrument. Het voor den Vogel-Ossag-viscosimeter genoemde cijfer van 2 % is de totaal toelaatbare afwijking tusschen bepalingen, door verschillende waarnemers met verschillende instrumenten verkregen. Onder overigens gelijkblijvende omstandigheden is de nauwkeurigheid, met een viscosimeter bereikbaar, in hoofdzaak een kwestie van goede ijking en van tijdmeting. Er is geen reden, waarom de Vogel-Ossag- in dit opzicht bij den Höppler-viscosimeter ten achter behoeft te staan.

Een aantal voorloopige resultaten met den Höppler-viscosimeter, in het Laboratorium van de Bataafsche Petroleum-Mij. verkregen, hebben overigens den indruk gegeven, dat de dupliceerbaarheid bij het gebruikte exemplaar belangrijk geringer was dan bij een goeden capillair-viscosimeter; verschillen van verscheidene percenten tusschen de duplobepalingen werden geconstateerd. Mogelijkerwijze vindt dit zijn verklaring in de waarneming, dat de zwaartepunten van verscheidene der kogels een weinig excentrisch bleken te liggen, waardoor de rollende beweging bij het vallen een zeer onregelmatige was.

Het is wellicht niet overbodig, hier de aandacht te vestigen op het feit, dat het bereiken van een zeer grooten nauwkeurigheidsgraad bij de meting van hogere viscositeiten voorloopig meer of minder illusoir is, daar er nog een belangrijke onzekerheid over den grondslag der meting bestaat. Als illustratie kan worden vermeld, dat een zeer zorgvuldig gezuiverde, stabiele ijkolie kort geleden door het Laboratorium van de Bataafsche Petroleum-Maatschappij werd rondgezonden aan de drie grootste nationale ijkinstanties in het buitenland. De gemiddelde waarnemingen bedroegen respectievelijk 20.55, 20.97 en 21.0 c poises bij 25° C, zoodat er nog verschillen van ca. 2 % bestonden. Het een en ander is in de eerste plaats te wijten aan het ontbreken van bruikbare en nauwkeurig gemeten standaard-viscositeiten in het hogere gebied, en aan het feit, dat men, uitgaande van water, een serie van minstens drie opeenvolgende Ostwald-viscosimeters noodig heeft om een standaardviscositeit van (laten wij zeggen) 100 à 150 c stokes vast te leggen.

Bruikbaarheidsinterval. Met den V.-O.-viscosimeter kunnen desgewenscht viscositeiten binnen ongeveer hetzelfde bereik (1—10.000 c stokes) als opgegeven voor het Höppler-instrument, worden bepaald.

Temperatuurbereik. In dit opzicht staat de Höppler zeer zeker bij den V.-O. ten achter. Het „Gutachten” van de P.T.R. is uitsluitend voor metingen bij kamertemperatuur afgegeven, daar er in het geval van den Höppler bij andere temperaturen rekening moet worden gehouden met de uitzettingscoëfficiënten van glas en metaal. Bij den V.-O. speelt alleen de (te verwaarlozen) uitzetting van het glas een rol. De V.-O.-viscosimeter is bruikbaar vanaf zeer lage temperaturen (desgewenscht —20° C) tot 100° C (met speciale voorzorgen nog hoger).

Bij den Höppler-viscosimeter is de afwezigheid van een thermometer in de vloeistof tijdens de bepaling (in aanmerking genomen de uitstraling van de uiteinden) niet zonder bedenking.

Kwantiteit benodigde vloeistof. Bij den V.-O.-viscosimeter ca. 12 cm³, bij den Höppler- 35 cm³.

Snelheid van werken. Bij een mechanisch goed geconstrueerd toestel wordt de snelheid van werken grootendeels bepaald door den tijd, noodig voor een nauwkeurige instelling van de temperatuur. Bij den V.-O.-viscosimeter is de vloeistof, in een metalen beker, geheel door het bad omgeven, zoodat de instelling zeer snel verloopt. Met één vloeistofvulling kan, zonder den beker open te maken, een geheele viscositeitskromme van een olie (b.v. bij 0, 20, 50 en 100° C) binnen korten tijd worden uitgevoerd, eenvoudig door de vloeistof vóór iedere bepaling weer in de capillair op te zuigen.

Reiniging. Het reinigen van het V.-O.-instrument is eenvoudig en beperkt zich tot het uitspoelen met een oplosmiddel, het drogen, enz. Bij iederen viscosimeter moet de reiniging echter met zorg gebeuren. Het gebruik van watten of een dergelijke vezelstof, zooals door den heer Cannegieter aanbevolen, is bij alle viscositeitsmetingen beslist te ontraden.

Aanraking met de lucht. Deze factor speelt bij minerale oliën een geringe rol. In den V.-O.-viscosimeter is het aanrakingsoppervlak klein; desgewenscht kan men de bepaling geheel onder een inerte gasatmosfeer doen geschieden.

Tenslotte moet hier een nadeel van den Höppler-viscosimeter, dat voor de praktijk van belang kan zijn, worden vermeld. Indien een kogel, b.v. door vallen, wordt beschadigd, kan dit licht aan de aandacht ontsnappen, ofschoon de resultaten er door worden beïnvloed. Een glazen capillair kan hoogstens breken.

In verschillende grotere laboratoria heeft het V.-O.-instrument zijn bruikbaarheid reeds geruimen tijd bewezen; het vereenigt de voordeelen van een absoluten viscosimeter met een hooge mate van algemeene bruikbaarheid. Schrijver dezes meent, dat de keuze van Commissie 32 ook thans niet voor verbetering vatbaar is. De heer Cannegieter heeft, volgens eigen mededeeling, het V.-O.-toestel zelf niet in handen gehad. Indien dit wel het geval zou zijn geweest, ware zijn meening wellicht anders uitgevallen.

Laboratorium N.V. De Bataafsche Petroleum-Maatschappij, Amsterdam.

668.39 EEN VERGELIJKEND ONDERZOEK VAN EENIGE HANDELSPECTINEN

door

G. J. VAN DER BIE.

Inleiding. Pectine, en vooral citrusspectine, wordt in steeds toenemende mate gebruikt bij de bereiding van jams en van vruchtenbonbons. Een pectineoplossing vormt nl. met suiker en verdund zuur een gel; het optimum ligt bij een suikerconcentratie van 67 % en een pH = 3.3¹⁾.

De pectine is opgebouwd uit een galacturonzuur-complex, waaraan methylalcohol is veresterd en waaraan wisselende hoeveelheden galactose, arabinose en azijnzuur zijn gebonden²⁾. Het staat wel vast, dat de polymerisatiegraad van het galacturonzuurcomplex het geleerend vermogen beheerscht³⁾.

De hoeveelheid galacturonzuur kan door analyse bepaald worden, terwijl een maat voor de polymerisatiegraad gevonden wordt in de relatieve viscositeit van de waterige oplossing van de pectine⁴⁾, mits de pectine geen bijzondere behandeling heeft ondergaan.

De bepaling van galacturonzuur geschiedt door middel van de koolzuurafsplitsing, die plaats vindt bij langdurig koken met 12 %-ig zoutzuur; deze afsplitsing vindt nagenoeg quantitatief plaats⁸⁾. Deze analyse eischt echter een ingewikkelde en breekbare apparatuur en veel tijd; meestal wordt de waarde van een handelspectine dan ook analytisch beoordeeld naar het gehalte aan methylalcohol, of naar de opbrengst aan calciumpectaat. Deze methoden hebben in zooverre waarde, dat men er een aanwijzing in vindt omtrent een eventuele ontleding, die de pectine gedurende de bereiding heeft ondergaan, waarbij dan uit ervaring is gebleken, dat een laag methylalcoholgehalte samengaat met een laag geleerend vermogen.

Dit geldt alleen voor de technische pectinen, want onlangs hebben Myers en Baker pectine met hoog methylalcoholgehalte en laag geleerend vermogen bereid; zij toonen dan ook aan, dat alleen de polymerisatiegraad van het galacturonzuurcomplex beslissend is^{3, 4)}.

De calciumpectaatbepaling geeft aanwijzing over de hoeveelheid aanwezige pectinestoffen, dus ook over de eventuele aanwezigheid van niet-pectinestoffen.

Materiaal. Onderzocht werd: 1e. een op speciale wijze bereide citrusspectine, afkomstig uit Californië; 2e. een citrusspectine van 160 graden, afkomstig van een leverancier uit New-York; 3e. een citrusspectine van 80 graden van dezelfde herkomst; 4e. een appelspectine uit Duitsland; 5e. een langzaam gelatineerende pectine, afkomstig van een leverancier uit Hamburg.

Onderzoek. Bepaald werden: het aschgehalte; de

opbrengst aan furfurolphloroglucide volgens Tollens; het gehalte aan methylalcohol volgens von Fellenberg⁵⁾; de opbrengst aan calciumpectaat volgens Harriotte-Haynes-Mehlitz⁷⁾; de koolzuurafsplitsing volgens Lefèvre-Tollens-Sloep; het geleerend vermogen volgens Tarr-Baker¹⁾; de viscositeit van de waterige 0.75 %-oplossing bij 27.0° C; de pH van deze oplossing met de foliën-indikator volgens Wulff en de aciditeit (verbruik aan loog door 10 cm³ 0.75 %-ige oplossing met phenolphthaleïne als indikator).

Korte beschrijving van eenige methoden.

Methylalcohol: Ester verzeepen met warme loog, aanzuren en overdestilleeren, in destillaat colorimetrisch methylalcohol bepalen door oxydatie tot formaldehyde en kleuring van fuchsinezwavelzuur (Denigès).

Calciumpectaat: Ester verzeepen met koude natronloog en in azijnzuur milieu overmaat calciumchloride toevoegen, opkoken, filteren, uitwasschen en drogen.

Koolzuurafsplitsing: Langen tijd (8 uur) koken met 12 %-ig zoutzuur en tegelijkertijd CO₂-vrije lucht doorleiden; CO₂ opvangen in bekende hoeveelheid bariet en overmaat terugtitreeren met zoutzuur na toevoeging van veel bariumchloride.

Geleerend vermogen: Volgens het volgend recept koken met suiker en verdund wijnsteenzuur, in glazen gieten, na eenigen tijd uit het glas nemen en de sterkte van de gel bepalen met behulp van een stempel, die door luchtverdruk in de gel gedrukt wordt. De druk, waarbij de gel onder den stempel inscheurt, wordt op een watermanometer afgelezen. Van belang is hierbij de vorm van den stempel. (Recept: 2 gram pectine goed mengen met 200 gram suiker; 200 cm³ water en 20 cm³ 0.1 n wijnsteenzuur in een aluminiumpan aan de kook brengen, pectine en suiker toevoegen en snel inkoken tot 288 gram).

Resultaten:

no.	asch	furfurol phloroglucide	methyl alcohol	calcium pectaat	koolzuur
1	11.65 %	33.5 %	10.8 %	77.7 %	15.35 %
2	4.95 %	37.05 %	9.55 %	92.4 %	19.0 %
3	7.50 %	19.5 %	3.1 %	60.7 %	12.25 %
4	4.15 %	35.7 %	6.35 %	47.9 %	10.90 %
5	1.75 %	33.2 %	9.31 %	87.0 %	17.55 %

0.75 % oplossing				
no.	geleerend vermogen	relatieve viscositeit	pH	cm ³ 0.1075 n loog noodig voor 10 cm ³
1	zeer goed	3.82	4.2	0.66 cm ³
2	zeer goed	3.73	2.8	1.32 cm ³
3	slecht	1.71	3.8	0.71 cm ³
4	matig	2.27	3.4	0.50 cm ³
5	goed	6.59 (!)	3.4	0.70 cm ³

Het bleek, dat de onderzochte handelspectinen, behalve pectinestoffen, ook andere bestanddeelen bevatten. Voor een beoordeeling van de aanwezige pectinestoffen is het beter de onderlinge verhouding van de pectinebouwstenen te nemen.

¹⁾ G. L. Baker en L. W. Tarr, Ind. Eng. Chem. 17, 89 (1926).
²⁾ F. Ehrlich, Cellulosechemie 11, 161 (1930); zie ook 6, 3 en 4.

³⁾ P. B. Myers en G. L. Baker, The physico-chemical properties of pectin. Delaware Agr. Exp. Sta. Bull. 187 (1934).

⁴⁾ P. B. Myers en G. L. Baker, The viscosity and jellying properties of pectin solution, Delaware Agr. Exp. Sta. Bull. 149 (1927).

⁵⁾ Th. von Fellenberg, Biochem. Z. 85, 69 (1927) (zie ook 6).

⁶⁾ Mej. A. C. Sloep, Onderzoekingen over pectinestoffen en hare enzymatische ontleding, Diss. Delft, 1928.

⁷⁾ A. Mehlitz, Kolloid-Z. 41, 132 (1927).

⁸⁾ Volgens eigen waarneming bij gekristalliseerde uronzuren en zuivere poly-uronzuren.

no.	koolzuur	methyl- alcohol	Ca-pectaat	furfurol phloroglucide	asch
1	1	0.703	5.07	2.18	0.760
2	1	0.492	4.86	1.95	0.254
3	1	0.253	4.95	1.59	0.610
4	1	0.573	4.39	3.27	0.380
5	1	0.523	4.95	1.89	0.100

Wanneer alle carboxylgroepen veresterd zijn, moet de verhouding methylalcohol (32) : CO₂ (44) = 0.727 : 1 zijn. Wanneer het calciumpectaat, zooals het theoretisch behoort, bestaat uit het calciumzout van polygalacturonzuur, is voor zuivere pectine de verhouding Ca-pectaat (195) : CO₂ (44) = 4.44 : 1.

Conclusie. Uit bovenstaande gegevens blijkt dus, dat pectine no. 1 zeer weinig is aangegrepen; dat de appelpectine een hoeveelheid goede pectine bevat (maar dat de gevonden waarde van het calciumpectaat hier te laag is); dat no. 3 te weinig methylalcohol bevat; dat no. 2 boven no. 5 staat in geleend vermogen en er beneden, wat methylalcoholgehalte betreft; dat de eenige opvallende eigenschap van de „langzaam gelatineerende” pectine no. 5 gelegen is in de abnormaal hoge viscositeit van de waterige oplossing.

Nader onderzoek van pectine no. 5. a. De pectine-oplossing kleurt niet met verdunde jood-joodkalium, bevat dus geen zetmeel. b. De pectine bevat meer glucose dan no. 160; toevoeging van 0.50 % glucose aan een 0.75 %-ige oplossing van no. 160 leverde een relatieve viscositeit van 3.83 bij 27.0° C op, dus de relatieve viscositeit wordt niet in hoge mate vergroot door toevoeging van geringe hoeveelheden suiker aan de pectine. c. Volgens opgave van den leverancier was de pectine no. 5 bereid door praecipitatie met aluminiumzouten en daarop volgende extractie met alcoholisch zoutzuur. Toevoeging van 20 % aluminiumnitraat aan een 0.75 %-ige oplossing van no. 160 leverde een relatieve viscositeit van 3.48 bij 27.0° C op. De vloeistof bevatte vlokjes neerslag. De relatieve viscositeit wordt dus niet vergroot door de aanwezigheid van aluminiumzouten. d. 5 g pectine no. 1 (11.65 % asch) werd gedurende een nacht met 100 cm³ 80 %-igen alcohol en 2 cm³ gec. zoutzuur bij kamertemperatuur uitgetrokken. Het filtraat bevatte voornamelijk calciumzouten. Het residu werd met 80 %-igen alcohol uitgewassen tot neutrale reactie en dan met alcohol en absolute aether ontwaterd; het aschgehalte bedroeg dan 3.35 %. De 0.75 %-ige oplossing was niet zoo troebel als die van het uitgangsmateriaal, maar geleek op die van no. 2, of op die van no. 5. De relatieve viscositeit bedroeg 6.62 bij 27.0° C. De viscositeit stijgt dus onevenredig bij vermindering van het aschgehalte.

Conclusie. Vermoedelijk dankt pectine no. 5 de abnormale viscositeit van haar waterige oplossing aan een behandeling met verdund zuur.

Delft, Lab. voor Technische Botanica, Juli 1935.

543.82 : 664 : 546.33.131

BEPALING VAN KEUKENZOUT IN VOEDINGSMIDDELEN

door

J. D. FILIPPO.

Het artikel „een verkorte methode voor het bepalen van keukenzout in mosterd”, opgenomen in het Chemisch Weekblad van 31 Augustus j.l. (blz. 498), geeft mij aanleiding de aandacht te vestigen op een publicatie van Adriani en mij, getiteld „Chloorbepaling in brood”¹⁾. Door ons is toen ter bepaling van het keukenzoutgehalte in gebuild brood (wittebrood) aangegeven de salpeterzuurmethode. Deze zeer eenvoudige methode is later door mij uitgewerkt voor andere voedingsmiddelen²⁾, o.a. voor bruinbrood, roggebrood, kaas, koffie, worst, margarine, boter en mosterd. De methode is als volgt. Ongeveer 5 g (bij waterrijke niet-poedervormige voedingsmiddelen ongeveer 10 g) worden gebracht in een maatkolffje van 50, resp. 100 cm³ en hierbij uit een buret eerst ± 35 , resp. 70 cm³ salpeterzuur (1—1½ n) gevoegd. Het mengsel wordt van tijd tot tijd geschud. Na ongeveer 5—10 minuten wordt de maatkolff met het verdunde salpeterzuur uit de buret aangevuld tot de maatstreep en de vloeistof, na te zijn omgeschud, gefiltreerd. In 20, resp. 50 cm³ van het filtraat wordt het chloorgehalte bepaald volgens Volhard. Op deze wijze wordt dus tevens het volumen van het onoplosbare deel van het voedingsmiddel verkregen en met behulp daarvan het chloorgehalte berekend. Bij waterrijke voedingsmiddelen als kaas, worst e.d., welke moeilijk in watervrijen toestand en in poedervorm zijn te brengen, wordt het voedingsmiddel als zoodanig afgewogen en rekening gehouden met het watergehalte der waar, of zoo dit niet bekend is, met het gemiddeld watergehalte van het voedingsmiddel.

Donker gekleurde filtraten, zooals van ongebuild brood en vooral van roggebrood, worden ontkleurd door toevoeging van een gelijk volume waterstofperoxyde, waarna het mengsel op het waterbad wordt verwarmd, vervolgens even opgekookt, afgekoeld en getitreerd.

Ten slotte zij opgemerkt, dat voor niet-poedervormige waren, maatkolffjes worden gebruikt, welke boven de maatstreep van een cilindrische verwijding, hoog 4—5 cm, zijn voorzien:

's-Gravenhage, September 1935.

CHEMISCHE KRINGEN.

Rotterdamsche Chemische Kring. Rooster der spreekbeurten voor het jaar 1935—1936 in het gebouw der H. B. S. aan den 's-Gravendijkwal.

- 14 October 1935: Dr. G. Berkhoff, Beek, Het stikstofbindingsbedrijf der Staatsmijnen.
- 11 November 1935: De heer C. G. Baert, den Haag, De strijd tegen de verdoovende middelen.
- 9 December 1935: Prof. Dr. C. J. van Nieuwenburg en Mej. Dr. G. Dulfer, Delft, Druppelreacties (met demonstraties).
- 13 Januari 1936: Dr. J. M. Bijvoet, Amsterdam, De structuur der silicaten.

¹⁾ Chem. Weekblad 12, 805 (1915).

²⁾ Zie het toenmalig tijdschrift „Volksvoeding”, 3, 103, 111.

- 10 Februari 1936: Dr. Ir. H. A. J. Schoutissen, Rotterdam, Studies over diazochemie.
 9 Maart 1936: Prof. Dr. P. E. Verkade, Rotterdam, Pancreaslipase.

PERSONALIA, ENZ.

Aan de Universiteit te Groningen is geslaagd voor het doctoraal-examen wis- en natuurkunde, hoofdvak chemie, de heer N. Evenhuis.

* * *

Aan de Universiteit te Leiden is geslaagd voor het kandidaat-examen wis- en natuurkunde L meijuffrouw G. J. Verboom.

* * *

Hoogewerff-Fonds. Op Donderdag 30 October a.s., des n.m. te 5 uren, zal in Hotel „De Witte Brug” te 's-Gravenhage de gouden eerepenning van het Hoogewerff-Fonds voor uitnemend werk, verricht op chemisch-technisch gebied, worden uitgereikt aan Ir. D. P. Ross van Lennep, hoofdingenieur der Staatsmijnen. Allen, die van hunne belangstelling willen doen blijken, zullen welkom zijn.

* * *

Rubbercultuur en -technologie. Gedurende het studiejaar 1935—1936 zal te Delft een reeks lezingen worden gehouden over de cultuur en de chemie en technologie van rubber.

De lezingen over het botanische en cultuurtechnische deel zullen gegeven worden door Dr. Ir. J. G. Ossewaarde, die over rubberchemie en -technologie worden gegeven door Dr. Ir. A. van Rossem.

* * *

Cursus over grepen uit de atoom-fysica van het Bataafsch Genootschap der proefondervindelijke wijsbegeerte, 1935/1936, op Woensdag ten 20 uur, Beurssteeg 4, Rotterdam.

1. 9 Oct. (1935): Prof. Dr. H. A. Kramers, Leiden, Atomen en quanten. Inleiding.
2. 16 Oct.: Dr. H. Casimir, Leiden, Electronen.
3. 23 Oct.: Dr. H. Casimir, Leiden, Theorie van het licht.
4. 30 Oct.: Dr. J. A. Prins, Groningen, Electronen als golfverschijnsel.
5. 13 Nov.: Dr. H. C. Burger, Utrecht, Spectroscopie.
6. 20 Nov.: Prof. Dr. H. B. Dorgelo, Delft, Photo-electrisch effect.
7. 27 Nov.: Prof. Dr. C. Zwikker, Delft, Thermische emissie van electronen.
8. 11 Dec.: Prof. Dr. A. E. van Arkel, Leiden, Periodiek Systeem der elementen.
9. 18. Dec.: Dr. J. M. Bijvoet, Amsterdam, Chemische reactie.
10. 15 Jan. (1936): Dr. J. H. de Boer, Eindhoven, Photochemie.
11. 22 Jan.: Dr. M. Minnaert, Utrecht, astro-fysica en atoom-fysica.
12. 29 Jan.: Prof. Dr. H. A. Kramers, Leiden, Overzicht.

Deze voordrachten duren elk een uur. Na afloop bestaat gelegenheid den spreker vragen te stellen.

Inschrijvingen, tegen betaling van f 6.— voor den geheelen cursus, op Woensdag- en Zaterdag-middagen tusschen 14 en 16 uur, of op de avonden der voordrachten in de lokalen van het Bataafsch Genootschap boven de beurs, Beurssteeg 4 (ingang via het Westnieuwland), Rotterdam.

* * *

Het *Vème Congrès de Chimie Biologique*, georganiseerd door de Société de Chimie Biologique te Parijs, zal dit jaar van 23 tot 25 October te Brussel plaats vinden. Over de volgende drie onderwerpen: „L'enchaînement des processus enzymatiques dans le tissu musculaire”, „Le mécanisme de la respiration intracellulaire”, „Les méthodes physiques applicables en biologie” zullen rapporten worden uitgebracht door resp. J. K. Parnas, D. Keilin en P. Lecomte du Nouy. Voorts zullen de deelnemers mededeelingen kunnen doen betrekking hebbende op de genoemde onderwerpen. Inlichtingen zijn te verkrijgen bij Prof. René Fabre, secrétaire général de la Société de Chimie biologique, 149, Rue de Sèvres, Paris (XVe) en bij Prof. M. van Laer, trésorier du Ve Congrès de Chimie biologique, 132 a, Boulevard Maurice Lemonnier, Bruxelles. Het wetenschappelijk secretariaat wordt waargenomen door Prof. E. J. Bigwood, 115, Boulevard de Waterloo, Bruxelles.

TER BESPREKING ONTVANGEN BOEKEN
(aanvragen te richten tot de redactie).

- Annual report of the board of regents of „The Smithsonian Institution” for the year ending June 1933. U.S. Government Printing Office, Washington, 1935, 476 pp., \$ 0.70.
 F. Schuster, Stadtgasentgiftung. Verlag S. Hirzel, Leipzig, 1935, 167 pp., RM 7.60, geb. RM. 8.80.
 P. Lehalleur, Poudres, explosifs et artifices. J. B. Baillière, Paris, 1935, 499 pp., fr. 90.—, geb. fr. 105.—.
 W. Bragg, Die Welt des Lichtes. F. Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1935, 222 pp., RM. 5.—, geb. RM. 6.60.
 A. Brester en J. P. Weddepohl, Scheikunde en chemische technologie ten behoeve van het middelbaar technisch onderwijs, deel II. „De Technische Boekhandel”, H. Stam, Amsterdam, 1935, 111 pp., f 1.60, geb. f 1.95.
 J. J. Hansma, Fotochemicaliën en recepten. N.V. „Focus”, Bloemendaal, 1935, 134 pp., f 1.20, gecart. f 2.—.
 O. Kausch, Das Kieselsäuregel und die Bleicherden, Ergänzungsband. J. Springer, Berlin, 1935, 114 pp., RM. 12.—.
 A. Geizel, Die Schablonenformerei in Sand und Lehm. W. Knapp, Halle (Saale), 1935, 137 pp., RM. 7.60, geb. RM. 8.30.
 E. Rüchardt, Neuzeitliche Kernphysik und künstliche Umwandlung der Elemente; P. Debije, Röntgen und seine Entdeckung, Deutsches Museum, Abhandlungen und Berichte. VDI-Verlag G.m.b.H., Berlin, 1935, resp. 34 en 21 pp., RM. 0.90 per stuk.
 D. Hanson and E. J. Sandford, Some properties of tin containing small amounts of aluminium, manganese or bismuth. Techn. Publ. Int. Tin Res. and Developm. Council, Series A, No. 15, 16 pp., gratis.

CORRESPONDENTIE, ENZ.

K. te M. Zie de mededeelingen van Ir. J. L. M. van der Horn van den Bos over: Colloïdaal grafiet-houdende smeermiddelen, de colloïdmolen van Planson en zijne vele toepassingsmogelijkheden: Polytechn. Weekblad 23 Mei, 30 Mei, 6 Juni en 8 Aug. 1935.

* * *

P. te B. Als literatuur over *radio-techniek*, o.a. in verband met het opstel van Ir. B. van Steenberg, kunnen wij U noemen: Ir. J. J. H. Vrijdaghs, Inleiding tot de radio-ontvangst-techniek; dit boek behandelt de verschillende onderwerpen goed begrijpelijk, gaat echter nogal diep op de electro-acoustiek in. (ingen. f 4.50, geb. f 5.25). J. Hagenaar en J. Roorda Jr., Amateurzenders. Prijs f 3.—. Een gedeelte hiervan is slechts goed als algemeene inleiding. Swierstra, Grondbeginselen van de radio. (Deel I f 1.50, deel II f 1.50). Vormen en van Duuren, Grondbeginselen van de radio-ontvangsttechniek. (ingen. f 4.75, geb. f 5.25). Parkhäuser, Electronenröhren. Drie deelen. Een zeer uitgebreid boek, dat de werking van de radio-lampen uitvoerig behandelt.

Over het onderwerp *Diëlectriciteitsconstanten* verscheen van Dr. Ir. P. Cohen Henriquez, een dissertatie, getiteld: Eenige toepassingen van de diëlectrische constante in de chemie. Dit boek behandelt het onderwerp zeer uitgebreid.

Verder komen er in het Radio-Centrum geregeld artikelen voor van de heeren Lichtenfeld en Polak, welke op zeer duidelijke en goed begrijpelijke wijze de beginselen der radio-techniek uitleggen.

Ir. B. van Steenberg (zie voor zijn adres het supplement der ledenlijst) is gaarne bereid nadere inlichtingen te geven.

* * *

Men verzoekt ons mede te delen, dat de vragen in zake de *chemische oorlogvoering* en de beveiliging van de burgerbevolking tegen chemische strijdmiddelen, vermeld op blz. 500, bij het Alg. Bestuur der Nederl. Chem. Vereeniging zijn *ingezonden* door de hoofdbesturen der Studenten-Vredesactie en der Jongeren-Vredesactie, maar dat deze vragen *gesteld* en *ondersteund* zijn door een 130-tal predikanten, een 60-tal medici, 39 architecten en 30 letterkundigen. Het verzonden adres en de ondertekeningen vindt men o.a. in „Vredesstrijd”, zevende jaargang, No. 14, van 18 Juli 1935; administratie: de Savornin Lohmanlaan 112 a, Rotterdam-C.

* * *

Men vraagt literatuur over hogere alcoholen als insecticiden, waarover op blz. 192 van de „rubriek voor handel en industrie” een kort bericht verscheen.

Gevraagde betrekkingen*) (plaatsing gratis voor leden).

No. 105. Dr. in de scheikunde, 33 jaar, gehuwd, organicus, laboratoriumpraktijk levensmiddelenleer en textielchemie, praktijk conservenindustrie, theoretische en praktische fotografie, chem. pharmac.-industrie, volledige praktische handelsopleiding, zelfstandig correspondent in de moderne talen, leidende commercieele positie bekleedend, wenscht van betrekking te veranderen. Eventuele latere financieele deelneming niet uitgesloten.

No. 243. Chem. drs. met goede talenkennis, bekend met geneesmiddelfabricage en bacteriologie, zoekt betrekking.

No. 258. Chem. drs., bekend met levensmiddelenleer en bacteriologie, met goede talenkennis, zoekt betrekking.

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.

No. 269. Chem. drs. (scheikunde, natuurkunde, microbiologie), 33 jaar, 7½ jaar werkzaam in de Java-suikerindustrie, zoekt verandering van positie (Indië of Nederland, eventueel ook buitenland).

No. 296. Dr. in de scheikunde, kolloidchemicus, 1 jaar praktijk oliën en vetten, 3 jaar anorg. techniek, zoekt betrekking voor research of fabriek.

No. 329. Duitsch chemicus, Dr. Ing., al jaren in Nederland, vraagt opdracht v. vertalingen van Nederl. manuscripten op chem. of techn. gebied in het Duitsch. Hij neemt ook chem. werkzaamheden op zich, is gespecialiseerd op het gebied van oliën en vetten, lak en verf, lijn en gelatine.

VOLONTAIRSPLAATSEN DOOR BEMIDDELING DER COMMISSIE VOOR TEWERKSTELLING EN CRISISFONDS.

De Commissie voor Tewerkstelling en Crisisfonds maakt afstudeerende chemici opmerkzaam op de gelegenheid tot overleg met haar voor het vinden van een plaats als volontair in werk op door hen gewenscht gebied.

Verscheidene laboratoria hebben zich reeds bereid verklaard een of meer volontairsplaatsen beschikbaar te stellen, vele andere zullen dit vermoedelijk doen, wanneer de Commissie daarom ten behoeve van een werklozen chemicus zou verzoeken. Zoo noodig kan de Commissie in de door volontairs te maken onkosten bijdragen of zelfs een bescheiden tegemoetkoming in de kosten voor levensonderhoud verstrekken.

Op het oogenblik zijn o. a. de volgende plaatsen te vervullen:

A. Org.-chem. lab. der Landbouwhoogeschool, Heerenstr. 16, Wageningen. Directeur: Prof. Dr. S. C. J. Olivier. Onderwerp: in overleg met den practisant te kiezen, hetzij organisch-synthetisch of kinetisch, of wel op het gebied der zuivel- of suikerchemie. Schriftelijke aanmelding bij Prof. Olivier en bij de Commissie T. & C., Keizersgracht 732, Amsterdam.

B. 'Anorg.-chem. lab. der Universiteit, Hugo de Grootstraat 27, Leiden. Directeur: Prof. Dr. A. E. van Arkel. Onderwerp: algemeene problemen der ionentheorie, speciaal niet-waterige oplossingen. Afdeling Dr. W. P. Jorissen; onderwerpen: explosieve reacties, autoxydatie, geïnduceerde oxydatie. Schriftelijke aanmelding bij Prof. van Arkel, resp. Dr. Jorissen en bij de Commissie T. & C.

C. Keuringsdienst van Waren, Keizersgracht 732, Amsterdam. Directeur: Dr. A. van Raalte. Onderwerp: in overleg met den practisant te kiezen op het gebied der bio-chemie of levensmiddelenchemie. Schriftelijke aanmelding bij Ir. J. Straub, Keizersgracht 732, Amsterdam.

D. Afdeling-Handelsmuseum van het Koloniaal Instituut, Mauritskade 64, Amsterdam. Directeur: Prof. L. P. de Bussy. Onderwerp: scheikundig onderzoek van koloniale grondstoffen, enz., in gemeen overleg uit te kiezen. Schriftelijke aanmelding bij Prof. de Bussy en bij de Commissie T. & C.

E. Histologisch lab. der Gemeentelijke Universiteit van Amsterdam, Sarphatistraat 108, Directeur: Prof. Dr. G. C. Heringa. Onderwerp: gedrag van kleurstoffen aan weefseloppervlakken en grensvlakken. Schriftelijke aanmelding bij Prof. Heringa en bij de Commissie T. & C.

F. Militaire Bedrijven (o. a. wasscherij) te Woerden. Directeur Centrale Militaire Magazijnen, Amsterdam. Onderwerp: leertijd

in het bedrijf en medewerkers aan proefnemingen. Schriftelijke aanmelding bij den Kapitein J. T. Smeets, Sarphatistr. 110, Amsterdam, en bij de Commissie T. & C.

G. Laboratorium voor technische botanie, Poortlandlaan 67, Delft. Proefnemingen met de proefinstallatie voor papierfabricage. Schriftelijke aanmelding bij Prof. G. van Itersen Jr., Delft.

H. Laboratorium voor technische botanie, Poortlandlaan 67, Delft. Onderwerp: Anisotrope zwelling. Schriftelijke aanmelding bij Prof. G. van Itersen Jr., Delft.

I. Rijksinstituut voor Brandstoffen-economie, J. P. Coenstraat 13, den Haag. Directeur: Ir. F. G. J. M. Wirtz. Onderwerp: Bureauwerk, literatuurstudie, laboratoriumonderzoek en inspecties. Schriftelijke aanmelding bij den Directeur en bij de Commissie T. & C.

J. Laboratorium der Nederlandsche Handels-Hoogeschool, Pieter de Hoochweg 122, Rotterdam. Medisch-chemisch onderzoek, verband houdende met de vetstofwisseling. Schriftelijke aanmelding bij Prof. Dr. P. E. Verkade en bij de Comm. T. & C.

Aan leiders van laboratoria, die plaatsen voor practicanten beschikbaar willen stellen, wordt verzocht dit aan de Commissie te melden onder mededeeling van een bericht ter opneming in deze rubriek.

VRAAG EN AANBOD.

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

Ter overneming gevraagd:

Ullman's Enzyklopädie d. techn. Chemie, 2. Aufl.

M. A. Scheffer, De suikervergisting door bacteriën der coligroep.

F. Visser 't Hooft, Biochem. onderz. over het geslacht acetobacter.

K. Bernhauer, Die oxydativen Gärungen.

N. M. Stelling-Dekker, Die sporogenen Hefe, Amsterdam, 1931.

N. L. Söhngen, Het ontstaan en verdwijnen van waterstof en methaan onder invloed van het organische leven, 1906.

Nijdam, Aerobacter tartarivorum, 1907.

A. J. Kluyver, Biochemische suikerbepalingen.

J. Smit, Bacteriologische en chem. onderz. over de melkzuurgisting.

Laboratorium-inventaris (w. o. mikroskoop, polarimeter).

Gorter-de Graaff, Klinische Diagnostik.

Schoorl, Qual. & Quant. Analyse.

Gehes Codex.

Hagen, Handbuch.

Ter overneming aangeboden:

Een polarimeter v. Jobin.

J. Am. Chem. Soc., 1924-1932, compleet met registerbanden.

Ind. Eng. Chem., idem.

Chem. Abstracts, idem.

Chem Weekblad 1903/04 (deel 1) tot 1934; de eerste 4 jaarg. geb., de andere in afl. (van 1913 ontbr. afl. 1, 2, 31-52; van 1924 ontbr. afl. 38-43, 47-52).

Seibert microsc., geheel compl. met oc. 2, 3 en 4, obj. 1, 3 en 5, polarisatie-inr., teekenprisma en oculair-micrometer.

Lewis, A system of physical chemistry I-III, 1923/24.

v. d. Waals-Kohnstamm, Thermodynamik I-II, 1912/23.

Waeser-Dierbach, Der Betriebschemiker, 1929.

Findlay, The phase rule, 1923.

Planck, Thermodynamik, 1921.

Nernst, Theoretische Chemie, 1921.

Tschermak, Mineralogie, 1921.

Lorentz, Leerb. der natuurkunde, 2 dln., 1920.

Lorentz-Smidt, Differential- und Integralrechn., 1922.

Nernst-Schoenflies, Einf. in die math. Behandl. der Naturw., 1922.

Arndt, Physikalisch-chemische Technik, 1923.

Ostwald, Grundriss, 1920.

Adams, Elementary laboratory experiments, 1928.

Biltz, Übungsbeispiele, 1920.

Die Umschau, jaarg. 1929-1934.

Intern. critical tables, 7 dln. met index, 1926-1930.

Schloemann, Ill. techn. Wörterb., dl. 1 t/m 13, 6-talig, 1920.

Transformatoren: 100 VA, 220/6000 V; 150 VA, 110-130/8000 V; 50 VA, 110/4000 V.

Elektrodynamometer, Hartmann & Braun, 0-1500 W (10 A, 150 V).

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