

CHEMISCH WEEKBLAD

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

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

Redactie-Commissie: Dr. A. Bloemen, Dr. G. de Bruin, Dr. C. A. Lobry de Bruyn, Dr. G. C. A. van Dorp
en Dr. J. W. Terwen (secretaris).

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

INHOUD: Mededeelingen van het Secretariaat der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Candidaat-leden (Aan leden en aspirant-leden van de Nederl. Chem. Vereeniging). — Programma van het Symposium over Chemie en Luchtbescherming op Vrijdag 20 en Zaterdag 21 November 1936. — Nederl. Vereeniging voor Biochemie: Symposium over sterinen en geslachts-hormonen. — Aangeboden betrekkingen, werk, subsidies, enz. — Gevraagde betrekkingen. — Volontairsplaatsen. — Dr. J. A. A. Ketelaar, Röntgenanalyse en chemie. — Verslag van het Rubber-symposium, gehouden op 2 en 3 October 1936 te Delft. — Chemische kringen. — Personalialia, enz. — Correspondentie, enz. — Verbetering.

MEDEDEELINGEN VAN HET SECRETARIAAT DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING

(Willem Witsenplein 6, 's-Gravenhage, telefoon 774520).

CANDIDAAT-LEDEN.

Aan leden en aspirant-leden van de Ned. Chemische Vereeniging.

Het is weer de tijd om leden te werven voor de Ned. Chem. Ver. Het nieuwe verenigingsjaar begint op 1 Januari a.s. en daar candidaat-leden eerst na twee maanden als lid kunnen worden aangenomen, moet ieder, die van het begin van het jaar af, de voordeelen van het lidmaatschap wil genieten, zich vóór 1 November bij het Secretariaat aanmelden.

Men zal het ons niet euvel duiden, dat wij er nog eens op wijzen, dat iedere chemicus lid van de Ned. Chem. Ver. behoort te zijn. Het Chemisch Weekblad met zijn veelzijdigen inhoud en de deelen van het Chemisch Jaarboekje (ledenlijst, lijst van fabrieken en laboratoria, tabellenboekje, tijdschriften- en boekenlijst), welke ieder lid zonder extra betaling ontvangt, zijn de direct in het oog springende voordeelen van het lidmaatschap. Hierbij komt de mogelijkheid zich tegen sterk gereduceerden prijs te abonneren op het „Recueil”, het wetenschappelijk tijdschrift, dat maandelijks tal van oorspronkelijke onderzoekingen van in hoofdzaak Nederlandsche chemici van diverse richtingen brengt.

De contributie bedraagt normaal f 15.—, terwijl, behoudens goedkeuring door de Algemeene Vergadering in December a.s., op aanvraag bij het Alg. Bestuur dit bedrag verlaagd kan worden en wel:

voor ongehuwden met een inkomen kleiner dan f 1500.— tot f 5.—; voor ongehuwden met een inkomen van f 1500.— tot f 1800.— tot f 10.—; voor gehuwden met een inkomen kleiner dan f 2000.— tot f 5.—; voor gehuwden met een inkomen van f 2000.— tot f 3000 tot f 10.—.

Voor nieuwe leden moet deze aanvraag tegelijk met de aanvraag voor het lidmaatschap geschieden; voor oude leden in de maand Januari van het desbetreffende jaar.

Voor buitengewone leden, d. z. zij, die hun studie aan Universiteit of Hoogeschool aangevangen, doch nog niet volbracht hebben (studenten en candidaten) bedraagt de contributie f 10.—.

Het abonnement op het „Recueil” bedraagt voor alle leden met uitzondering van buitengewone leden f 6.—; voor laatst-

genoemde categorie bedraagt de abonnementsprijs met ingang van 1 Januari 1937 slechts f 4.— per jaar.

Belangrijker nog dan de boven reeds vermelde voordeelen van het lidmaatschap is echter de band, die de beoefenaren der chemie, in al haar vertakkingen bijeenhoudt. In dit verband mogen wij nog wijzen op de *Secties*, die door periodieke vergaderingen, waarop voordrachten op een bepaald gebied der chemie worden gehouden, en door het organiseren van Symposia, waarop de stand van zaken van een bepaald vraagstuk samenvattend door de meest deskundige sprekers wordt behandeld, de wetenschappelijke en technische belangstelling der leden stimuleeren en levend houden en op de *Afdeelingen* (Chemische Kringen), die plaatselijk hetzelfde beoogen. Verder ook op *verschillende Commissies*, die wetenschappelijke en sociale belangen, de chemie en de chemici rakend, behartigen. Wij noemen o. a. den Chemischen Raad, de Commissie v. d. Conferentie over Voedingsmiddelscheikunde (in samenwerking met de Maatschappij ter bevordering der Pharmacie), de Commissie voor Octrooibelangen, de Onderwijs-Commissie, de Centrale Commissie voor het Analystexamen en last not least de Commissie voor Tewerkstelling en Crisisfonds, die, in samenwerking met de Stichting tot Werkverruiming voor Academisch gevormden, jonge afgestudeerde chemici behulpzaam is bij het verkrijgen van volontairsplaatsen aan verschillende laboratoria, daarbij zoo noodig in de kosten bijdraagt en zelfs, indien noodzakelijk, een zij het bescheiden bijdrage in hun levensonderhoud verstrekt, die door de Chemische Arbeidsbeurs werkzoekenden in contact tracht te brengen met werknemers en die in samenwerking met het Departement van Sociale Zaken, oudere werklooze chemici, wier financieele positie dit wettigt, in werkverschaffing tewerkstelt, en een gedeelte van hun salaris uit het Crisisfonds der Nederlandsche Chemische Vereeniging betaalt. Alléén reeds het werk van deze Commissie maakt het voor iederen Nederlandschen chemicus tot een moreelen plicht zich niet afzijdig te houden, doch door toetreding als lid der Vereeniging dit sociale werk te steunen.

Alle leden, maar vooral ook docenten en assistenten aan Universiteiten en Hoogescholen kunnen een nuttig werk doen door de onder en met hen werkende chemici, niet-leden, op de Ned. Chem. Ver. opmerkzaam te maken. Laten zij deze gelegenheid om de Vereeniging te versterken niet verzuimen!

Nadere inlichtingen omtrent het lidmaatschap verstrekt de Secretaris, die op aanvraag ook aangifteformulieren toezendt. De eerste lijst van candidaat-leden per 1 Januari a.s. zal in het Chemisch Weekblad van 31 October worden opgenomen.

De Uitgevers hebben zich bereid verklaard het Chemisch Weekblad van dien datum af gratis aan alle candidaat-leden toe te zenden.

Nieuwe leden.

De in het Chemisch Weekblad van Zaterdag 29 Augustus 1936 onder 145 en 146 genoemde candidaat-leden zijn thans aangenomen als gewone leden.

Candidaat-leden per 1 Januari 1937:

1. Laqueur (Prof. Dr. E.), Amsterdam, Pharmaco-Therapeutisch Lab., Polderweg 20;
2. Nuyl (Ir. Th. te), den Haag, Wassenaarscheweg 20 (privé-adres, Breitnerlaan 16);
3. Wallbach (Dr. med. G.), den Haag, c.o. Lab. der firma „Biotesta”, Schoutenstraat 46;
4. Zwikker (Prof. Dr. C.), Delft, Julianalaan 14 en

5. Moll (J. A. M. V.), Tilburg, Poststraat 10, scheik. b.d. N.V. Metaaldraadlampenfabriek „Volt”, 4 en 5 geassocieerde leden; allen voorgesteld door Dr. C. A. Lobry de Bruyn te Amsterdam en Dr. T. v. d. Linden te Hilversum.
6. Löcker (Ing. H. O.), Klazienaveen, fabr. dir. N.V. Purit-Maatschappij; voorgesteld door Ir. W. C. Bokhoven te Amsterdam en Ir. A. C. W. Bosman te Badhoevedorp.
7. Gerzon (K.), chem. cand., Amsterdam-Z., Stadionkade 33II; voorgesteld door Dr. H. Gerding en Dr. J. L. Meyering, beiden te Amsterdam.
8. Degens (drs. P. N.), den Haag, Vogelkersstraat 60; voorgesteld door Dr. C. A. Lobry de Bruyn te Amsterdam en Dr. T. v. d. Linden te Hilversum.
9. Zieck Jr. (R. E. J.), chem. cand., Scheveningen, Kortrijkschestraat 12; voorgesteld door Dr. J. van Alphen en Dr. J. W. Boehmer, beiden te Leiden.
10. Perelaer (Mej. H. E.), techn. stud., den Haag, Snelliusstraat 68; voorgesteld door Mej. Ir. J. C. de Quant, den Haag en Dr. Ir. F. Ph. A. Tellegen te Delft.
11. Boddaert (Jhr. drs. H. Ph.), Scheveningen, Gentschestraat 151; voorgesteld door Prof. Dr. D. H. Wester, den Haag en Jhr. Ir. R. J. Boddaert te Scheveningen.
12. Driel (M. van), chem. cand., Amsterdam-Z., Michel Angelostraat 89; voorgesteld door Dr. J. Rinse te Overveen en Dr. D. Cannegieter te Koog a/d. Zaan.
13. Vos (A. S.), chem. stud., Delft, Buitenwatersloot 4; voorgesteld door Dr. Ir. F. Ph. A. Tellegen en Ir. J. J. v. d. Spek, beiden te Delft.

Veranderingen aan te brengen in de ledenlijst 1936.

- Blz. 24: Altman (Dr. R. F. A.), Batavia-C., Java (N.O.-I.), Alataslaan 14, scheik. a/h. Geneeskundig laboratorium.
- „ 32: Buren (drs. H. J. van), Leiden, Rapenburg 123.
- „ 33: Choufoer (Dr. H. J.), den Haag, v. Nijenrodestraat 53.
- „ 42: Gilse-Milborn (Mevr. Ir. S. M. van), Amsterdam-Z., Pieter de Hooghstraat 34.
- „ 51: Jakobs (drs. H.), Zürich 6, Huttenstrasse 52.
- „ 56: Kort (drs. H. J. de), Laren (N.H.), St. Lucasweg, „de Egelantier”.
- „ 65: Neeb (Ir. A. P.), Modjokerto, Java (N.O.-I.), s.f. Bangsal, proeftuinemployé.
- „ 66: Noyons (Dr. E. C. H. J.), Eindhoven, Treurenburgstraat 9.
- „ 78: Smit (Ir. W. C.), Groningen, Hofstede de Grootkade 1a.
- „ 80: Steutel (Dr. H. E.), Ommen (O.), „Quakerschool Eerde”.
- „ 81: Tan (K. B.), chem. cand., Voorschoten, Wijngaardelaan 11.
- „ 85: Vogelsang (Ir. G. M. D.), Batavia-C., Java (N.O.-I.), Pension „Selecta”, Tjikini 61, scheik.-analyst b. d. N.V. Rathkamp & Co.
- „ 87: Waldkötter (drs. K. F.), Leiden, Stadhouderslaan 24.

De Secretaris is iederen Maandagmiddag van 1.30 tot 3 uur aan bovenstaand adres te spreken. Het Bureau is in den regel geopend iederen werkdag van 9—12 en van 1.30 tot 4.30 uur, des Woensdags en des Zaterdags van 9—12 uur.

Dr. T. VAN DER LINDEN,

Hertog Hendriklaan 6,
Hilversum (telefoon 6255, na 6 u. n.m.).

Programma van het Symposium over Chemie en Luchtbescherming op Vrijdag 20 en Zaterdag 21 November 1936.

Het Symposium zal plaats hebben in het Anorganisch-Chemisch Laboratorium der Rijks Universiteit te Leiden, Hugo de Grootstraat 27, daartoe welwillend beschikbaar gesteld door Prof. Dr. A. E. van Arkel.

Vrijdag 20 November 1936.

- 10u.30—10.40. Opening door den Voorzitter der Nederlandsche Chemische Vereeniging, Dr. C. A. Lobry van Troostenburg de Bruyn (Amsterdam).
- 10u.40—10.50. Lt. Gen. P. H. A. de Ridder, Inspecteur voor de bescherming van de bevolking tegen luchtaanvallen (’s-Gravenhage).
Algemeene Inleiding. De chemicus en de luchtbescherming.

- 10u.50—11.50. Dr. A. P. J. Hoogeveen, scheikundige aan het Staatsbedrijf der artillerie-inrichtingen aan de Hembrug (Amsterdam).
Chemische strijdmiddelen: Inleiding; aantoonen (reukmeetinstallatie); event. nieuwe chemische strijdmiddelen.
- 12u. — 12.20. Pauze voor een kopje koffie.
- 12u.20—12.40. Dr. G. C. E. Burger, fabriekshygiënist N. V. Philips (Eindhoven).
Physiologische werking; samenwerking tusschen chemicus en medicus.
- 12u.50—13.10. Dr. C. W. van Hoogstraten, scheikundige a. h. Staatsbedrijf der artillerie-inrichtingen aan de Hembrug (Beverwijk).
Rook- en nevelvormers; brandstichtende middelen.
- 13u.20—14.30. Lunch ter plaatse.
- 14u.30—14.50. Dr. J. H. de Boer, scheikundige N. V. Philips (Eindhoven).
Physische eigenschappen van oorlogsgassen.
- 15u. — 15.20. Kapt. A. W. Claassen, Directeur der Militaire Gasschool (Utrecht).
Tactisch gebruik van chemische strijdmiddelen.
- 15u.30—15.50. Kapt. P. J. de Broekert, Kapt. der Luchtvaartafdeeling Soesterberg.
Verspreiding van chemische strijdmiddelen door vliegtuigen.
- 16u. — 16.20. Pauze voor een kopje thee.
- 16u.20—16.40. Lt.-Kol. A. J. Maas, Hoofdinspecteur van het Korps Luchtdoelartillerie (Utrecht).
Actieve beschermingsmaatregelen.
- 16u.50—17.35. Kapt. J. H. van Riesen, Adj. Inspecteur voor de bescherming van de bevolking tegen luchtaanvallen (’s-Gravenhage).
Waarschuwingsdienst.
- 19u.30— Gemeenschappelijk diner in Restaurant „In den vergulden Turk”, te Leiden. Prijs f 2.50 inclusief fooi, exclusief dranken.

Zaterdag 21 November 1936.

- 10u.30—11.30. Ir. A. J. der Weduwen, technoloog b. h. Staatsbedrijf der artillerie-inrichtingen a. d. Hembrug (Zaandam).
Individueele beschermingsmiddelen (gasmaskers, gaskleding, nevelfilters).
- 11u.30—11.50. Pauze voor kopje koffie.
- 11u.50—12.30. Ir. W. C. Bokhoven, Chef lab. Norit-Ver. Verkoopcentrale (Amsterdam).
Adsorptie en actieve kool.
- 12u.40—13 u. Ir. D. J. van Wijk, technoloog b. d. Rijksrubberdienst te Delft.
Keuring en oplegging van rubberonderdelen van gasmaskers.
- 13u.10—14.20. Lunch ter plaatse.
- 13u.20—14.40. Kapt. A. Burgdorffer, Dep. van Defensie, ’s-Gravenhage.
Bescherming der burgerbevolking.
- 14u.50—15.30. Ir. L. H. M. Sauter, bedrijfsscheikundige Staatsmijn Emma (Treebeek) en Dr. J. H. de Boer (Eindhoven).
Beschermingsmaatregelen in de industrie.
- 15u.40—16 u. Pauze voor kopje thee.
- 16u. — 16.20. Dr. C. W. van Hoogstraten (Beverwijk).
Desinfectie en ontsmetting.
- 16u.30—17 u. Ir. A. J. der Weduwen (Zaandam).
Industrieel-chemische verdedigingsvoorbereiding.

Nadere toelichtingen:

1. Voor iedere voordracht is gerekend op maximaal 10 minuten discussie. Aan het tijdschema zal streng de hand worden gehouden.
2. Aanmelding tot bijwoning van dit symposium geschiedt door inzending van de in dit nummer van het Chem. Weekblad liggende kaart vóór of op 12 November a.s. aan het Redactie-bureau van het Chem. Weekblad, Zoeterwoudsche Singel 18, Leiden.
3. Niet-leden der Nederl. Chem. Vereeniging kunnen toegang tot dit symposium verkrijgen (voor zoover de plaatsruimte dit zal toelaten) op schriftelijke aanvraag aan het Secretariaat der Vereeniging, Willem Witsenplein 6, ’s-Gravenhage. Over een introductie-aanvraag kan eerst beslist worden na den hierboven vermelden sluitingsdatum voor de aanmelding van leden.
4. De volledige voordrachten met discussie zullen zoo spoedig mogelijk in het Chem. Weekblad worden gepubliceerd.

5. Het ligt in de bedoeling, tijdens de vergaderingen, in het anorganisch-chemisch laboratorium monsters en modellen, betrekking hebbende op luchtbescherming en gasbescherming ten toon te stellen. Deze voorwerpen zijn hiertoe welwillend ter beschikking gesteld door de artillerie-inrichtingen te Hembrug en de militaire gasschool te Utrecht.
6. In de pauzen zal koffie of thee verkrijgbaar zijn, terwijl voor de lunch een buffet achter de collegezaal wordt ingericht (zeer matige prijzen).
7. Wie een plaats in een hotel wenscht te bespreken, kan zich bijv. tot een der onderstaande hotels wenden:
 - Hotel den Burcht, Burchtsteeg 14, telef. 436; logies en ontbijt f 3.—.
 - Hotel du Commerce, Stationsweg 35a, telef. 330; logies en ontbijt f 2.50.
 - Hotel Central, Breestraat 49, telef. 365; logies en ontbijt f 2.50.
 - Hotel Rijnland, Steenstraat 37, telef. 388; logies en ontbijt f 2.50.

Nederlandsche Vereeniging voor Biochemie.

(Sectie van de Nederlandsche Chemische Vereeniging).

Symposium over Sterinen en Geslachtshormonen op Zaterdag 7 November 1936 in het Physiologisch Laboratorium, Vondellaan 24, Utrecht.

Agenda:

Ochtendvergadering, aanvang 11.15 uur.

1. Prof. Dr. E. Laqueur (Amsterdam): De biologie der geslachtshormonen, in het bijzonder der mannelijke hormonen.

Middagvergadering, aanvang 2 uur precies.

2. Verkiezing van een bestuurslid wegens periodieke aftreding van Prof. Dr. A. A. Hijmans van den Bergh. Het Bestuur stelt hiervoor kandidaat Prof. Dr. I. Snapper te Amsterdam.
3. Dr. J. D. Bernal (Cambridge): Crystal structure of sterols and sex hormones.
4. Prof. Dr. L. Ruzicka (Zürich): Die Chemie der männlichen Sexualhormone.

Tijdens de middagpauze, bestaat gelegenheid deel te nemen aan een gemeenschappelijke koffietafel, terwijl het Bestuur hoopt, dat ook vele leden aanwezig zullen zijn aan een eenvoudig diner, dat den sprekers des avonds zal worden aangeboden. Lijsten voor de opgave tot deelneming zullen tijdens de vergadering circuleeren.

De secretaris,

H. G. K. WESTENBRINK.

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

Chemische fabriek (N.V.) vraagt directeur met commercieelen aanleg en chemisch-technisch goed onderlegd (bij voorkeur met acad. opleiding). Zie verder de adv. in No. 42.

* * *

Wie leidt te Utrecht of omstreken op voor het M.O.-examen scheikunde? Brieven te richten tot de Redactie (Leiden, Zoeterwoudsche Singel 18).

Gevraagde betrekkingen *) (plaatsing gratis voor leden).

No. 43. Dr. in de scheik., 30 jaar (org. chemie, levensmiddelen) met 2 jaar praktijk op het gebied der oliën en vetten, (onderzoek en scheiding van mengsels van oliën en/of vetten) en 1 jaar praktijk op pharmaceutisch-chemische fabriek (research-werk) zoekt anderen werkkring.

No. 276. Dr. in de scheik., bacterioloog, 36 jaar, oud-ass. R. Univ., 4 jaar praktijk petroleumindustrie (tropen), 4 jaar praktijk pharm. industrie, ervaring corrosie, onderzoek levensmiddelen, watercontrole (drink- en bedrijfswater), alg. commercieele en industriële ervaring, vlot spreker en goed stylist, leidende functies bekleed hebbende, bekend met Spaansch, zoekt betrekking hier, in het buitenland of in de tropen.

**) Men raadplege ook steeds de advertenties.

*) Brieven te richten tot de Chem. Arbeidsbeurs, 's-Gravenhage, Willem Witsenplein 6 (met ingesloten porto voor doorzending).

No. 349. Drs. i. d. scheikunde, kristallografisch onderlegd, goed bekend met het uitvoeren van een kristalstructuuronderzoek met Röntgenstralen, met practische ervaring op analytisch gebied (o.m. metaalanalyse en colorimetrie) zoekt betrekking.

No. 354. Scheik. ing., diploma 1934, met ervaring op het gebied van zetmeel en kolloïdchemie, zoekt passende betrekking.

No. 361. Scheik. ing., 35 jaar, 5-jarige veelzijdige ervaring, o.a. als chef van het controle-lab., technoloog petrol. fabr., paraffine- en smeeroliefabr., kraakinstallatie, in het bezit van boekhouddiploma, economisch geschoold, zoekt werkkring.

No. 397. Scheik. ing., 27 jaar, met algemeene technische ontwikkeling, fysisch en electrotechnisch geïntereerd, binnen- en buitenlandsche ervaring op commercieel gebied, zoekt passende werkkring of relatie's met firma's voor het geven van adviezen of het verrichten van technisch propaganda-werk.

VOLONTAIRSPLAATSEN DOOR BEMIDDELING DER COMMISSIE VOOR TEWERKSTELLING EN CRISISFONDS.

De Commissie voor Tewerkstelling en Crisisfonds, Willem Witsenplein 6, den Haag (spreekuur: iederen Donderdag van 1.30 tot 3 uur) maakt afstudeerende chemici opmerkzaam op de gelegenheid tot overleg met haar voor het vinden van een volontairsplaats in werk op door hen gewenscht gebied.

Verscheidene laboratoria hebben zich reeds bereid verklaard een of meer volontairsplaatsen beschikbaar te stellen, vele anderen 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 gemaakte onkosten bijdragen of zelfs een bescheiden tegemoetkoming in levensonderhoud geven.*

In totaal waren in September onder de auspiciën der Commissie werkzaam 27 personen, van welke 20 in hoogeschoollaboratoria, 7 in praktijk- of fabriekslaboratoria.

L. Laboratorium voor org. scheikunde der technische Hoogeschool, Westvest 9, Delft. Directeur: Prof. Dr. Ir. J. Böeseken. Onderwerp: in overleg met den practisant te kiezen op het gebied der organische scheikunde. Schriftelijke aanmelding bij Prof. Böeseken en bij de Commissie T. & C.

P. Lab. voor de medisch-veterin. chemie, Univ. Utrecht (Biltstraat 172). Directeur: Prof. Dr. B. Sjollem. Onderwerp: microanalytische methoden in verband met biochemische onderzoekingen, keuze na overleg. Schriftelijke aanmelding bij Prof. Sjollem en bij de Commissie T. & C.

Q. Scheikundig laboratorium der Vrije Universiteit, de Lairessestraat 174, Amsterdam. Leider: Prof. Dr. Ir. J. Coops. 1e onderwerp: organisch-preparatief werk, 2e onderwerp: anorganisch-chemisch onderzoek. Schriftelijke aanmelding bij Prof. Coops en bij de Commissie T. & C.

V. Lab. voor fysische chemie en colloidchemie der Landbouwhoogeschool, Heerenstr. 16, Wageningen, Dir.: Dr. H. J. C. Tendeloo. Onderwerp in overleg met den practisant te kiezen, hetzij algemeen fysisch- of colloid-chemisch of op het gebied der bodem-colloïden. Schriftelijke aanmelding bij Dr. Tendeloo en bij de Commissie T. & C.

W. Keuringsdienst van Waren te Zutphen. Onderwerp, verband houdend met het onderzoek van levensmiddelen (één of twee volontairsplaatsen). Schriftelijke aanmelding bij den Directeur van den Keuringsdienst of bij de Commissie T. & C.

X. Instituut voor Tropische Hygiëne, Mauritskade 57, Amsterdam. Onderzoek naar de samenstelling van de koolhydraten der kapselbacteriën. Aanmelding bij Prof. Dr. E. P. Snijders of bij de Commissie T. & C.

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

Z. Keuringsdienst van Waren, Utrecht, Rijnkade 2. Onderwerp, verband houdend met de dagelijksche onderzoekingen, in overleg met den directeur vast te stellen. (Aanmelding bij den directeur of bij de Commissie T. en C.).

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

539.26

RÖNTGENANALYSE EN CHEMIE ¹⁾

door

J. A. A. KETELAAR.

Voor 1912, het jaar der ontdekking van de buiging van röntgenstralen in kristallen door von Laue, in samenwerking met Friedrich en Knipping, was de vaste toestand zonder twijfel de aggregaatstoestand, waaromtrent het minste bekend was. Dit behoeft geen verwondering te wekken, daar de chemische en fysisch-chemische methoden van onderzoek in dit „thermodynamische” tijdvak der chemie, vrijwel uitsluitend op de gasvormige en vloeibare aggregaatstoestand van toepassing waren. Van een chemie der anorganische verbindingen zelve kan men in deze periode nauwelijks spreken, men was wel gedwongen vrijwel uitsluitend de systemen hunner waterige oplossingen te bestuderen. De ontwikkeling der röntgenanalyse heeft hierin echter een algehele verandering gebracht, zodat tegenwoordig eerder de vloeistofstoestand moet worden aangemerkt, als die aggregaatstoestand, waaromtrent onze kennis het geringste is. Ook is, mede onder de invloed van de verkregen inzichten omtrent de bouw der kristallen, het zwaartepunt in de chemie verlegd, en men zou de huidige scheikunde met recht als structuurchemie kunnen betitelen. Onder structuur willen wij hier dan verstaan de ruimtelijke samenhang en uitgebreidheid der atomen en moleculen. In de organische chemie is sedert de geniale hypothese van Van 't Hoff—Le Bel (1874) steeds de ruimtelijke samenhang, voorzover deze in de structuurformule tot uitdrukking komt, als essentieel kenmerk van de verbindingen beschouwd. In de anorganische chemie bleek het echter niet goed mogelijk, op grond van chemische methoden een oordeel te verkrijgen omtrent de ruimtelijke samenhang. De vraag naar de ruimtelijke uitgebreidheid, welke tezamen met de samenhang pas de wezenlijke structuur bepaalt, kon echter, zowel in de organische als in de anorganische chemie, slechts na de ontwikkeling van de röntgenanalyse worden beantwoord.

Het is mijn bedoeling, U in het volgende te tonen, van welk een uitnemend belang de toepassing van de röntgenanalytische methoden voor de chemie is. Tevens is het mijn bedoeling, hierbij op de wenselijkheid van de kennis der röntgenanalyse voor den chemicus te wijzen ²⁾. In verband met de beperkte tijdsduur zal het slechts mogelijk zijn, enkele van de belangrijkste resultaten, en ook deze nog zeer kort, te behandelen.

Het verband tussen chemische samenstelling en kristalbouw vormt het onderwerp van de chemische

kristallografie, welks ontwikkeling reeds een aanvang nam met de ontdekking van het verschijnsel der isomorphie door v. Mitscherlich (1819). In het bijzonder in de tweede helft der 19e eeuw ontwikkelde de beschrijvende kristallografie zich zeer sterk, welke periode haar hoogtepunt en tevens grotendeels haar afsluiting bereikte met de verschijning van het grote samenvattende werk over de chemische kristallografie van P. v. Groth. Daar men in die tijd nog geen experimentele middelen bezat, teneinde ook de inwendige structuur te leren kennen, bleek het vaak niet mogelijk, alleen op grond van de uitwendige vorm tot belangrijke conclusies te geraken. In latere tijd heeft in het bijzonder nog F. M. Jaeger zeer vele nauwkeurige kristalmetingen verricht. Na de ontdekking van v. Laue brak met de ontwikkeling van de röntgenanalyse, waaraan in het bijzonder de beide Braggs, vader en zoon, een groot aandeel hadden, een geheel nieuwe periode aan voor de kristallografie.

Reeds in 1920, toen nog slechts de kristalstructuren van een gering aantal verbindingen bekend waren, bracht W. L. Bragg de gedachte naar voren, dat de atomen een bolvormige gedaante met een bepaalde straal zouden bezitten, en elkaar in het kristal zouden raken. Weliswaar werd later dit eerste systeem van ionstralen onjuist bevonden, doch de gedachte, welke daaraan ten grondslag lag, bleek buitengewoon vruchtbaar te zijn. De verdere ontwikkeling van het begrip van ion- en atoomstralen is te danken aan V. M. Goldschmidt ³⁾ die een empirische tabel samenstelde op grond van talloze röntgenografische onderzoekingen van hem en zijn leerlingen; anderzijds gelukte het L. Pauling ⁴⁾ deze stralen ten dele theoretisch te berekenen in goede overeenstemming met de empirisch gevonden waarden.

Het denkbeeld van de bolvormige ionen heeft sedertdien de basis van de ontwikkeling der tegenwoordige kristalchemie gevormd. Door het werk van Kossel, en van v. Arkel en de Boer ⁵⁾ zijn de ionstralen ook in de gehele moderne chemie als fundamenteel begrip ingevoerd, zodat deze thans grotendeels op drie begrippen rust: waardigheid, atoomstraal en polariseerbaarheid. Op sommige gebieden komt, zoals wij nog zullen zien, aan het tweede zelfs een belangrijker rol toe dan aan het eerstgenoemde begrip. De gedachte van het gelijkwaardige belang dezer drie grootheden zal, naar mag worden verwacht, ook in het elementaire onderwijs doordringen.

Hoe wonderlijk het ook moge schijnen, dat een gecompliceerd planetenstelsel van kern en electronen zich op een dergelijk simpele wijze als een weinig

¹⁾ Openbare les gehouden bij de aanvang der lessen als privaatsdocent in de Chemische Kristallografie aan de Rijksuniversiteit te Leiden op 28 October 1936.

²⁾ Onder röntgenanalyse wordt verstaan de kristalstructuuranalyse en niet de röntgenspectraalanalyse, welke het mogelijk maakt elementen kwalitatief aan te tonen door het geëmitteerde röntgenspectrum. Slechts in zeldzame gevallen (zeldzame aarden, hafnium naast zirconium e.d.) zal deze experimenteel niet eenvoudige werkwijze voor den chemicus de plaats innemen van de, juist tegenwoordig zo verfijnde, kwalitatieve reacties op de elementen.

³⁾ V. M. Goldschmidt, *Geochemische Verteilungsgesetze I—VIII i.b. VII en VIII*, verschenen in *Skrifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo, I. Mat.-Naturv. Klasse* 1926, Nr. 2 en 1927, Nr. 8. Men zie ook: V. M. Goldschmidt, *Fortschr. Min., Krist. und Petr.* 15, 973—1046 (1931) en O. Hassel, *Kristallchemie*, Th. Steinkopff, Leipzig, 1934. Een verfijning in de berekening van de onderlinge ionen-afstand werd aangebracht door W. H. Zachariasen [*Z. Krist.* 80, 137 (1931)], welke de invloed van het aantal (koordinatiegetal) en de lading van de omringende ionen in rekening bracht. De met de getallen volgens Goldschmidt berekende afstanden gelden eigenlijk slechts voor omringing door zes eenwaardige ionen; in de meeste gevallen bedraagt het verschil slechts enkele procenten.

⁴⁾ L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* 49, 765 (1927).

⁵⁾ W. Kossel, *Ann. Physik* 49, 229 (1916) en *Naturwissenschaften* 7, 339, 360 (1919); A. E. van Arkel en J. H. de Boer, *Chemische Binding als electrostatisch verschijnsel*, N.V. D. B. Centen's Uitgeversmij., Amsterdam, 1930.

samendrukbare bol laat beschrijven⁶⁾, de honderden kristalstructuurbepalingen aan de ene zijde, en anderzijds de mogelijkheid om, uitgaande van dit eenvoudige beeld, bijvoorbeeld de eigenschappen der anorganische verbindingen te voorspellen, vormen wel een afdoende bevestiging van de zeer goede benadering welke dit beeld levert.

Het zou mij te ver voeren, indien ik U ook maar een kort overzicht zou willen geven, van de ongetwijfeld aan velen van U bekende onderzoeken van V. M. Goldschmidt⁷⁾, op het gebied der kristalchemie. Ook aan zijn belangwekkende, op deze onderzoeken gegronde conclusies omtrent de verdeling der elementen in de aardkorst (geochemie) moet ik hier voorbij gaan⁷⁾.

Ik mag hier misschien met een enkel voorbeeld, ontleend aan onderzoeken, verricht in het Laboratorium voor Anorganische Scheikunde te Leiden, nogmaals illustreren, dat de isomorphe vervangbaarheid van twee elementen slechts door de grootte en niet door de waardigheid bepaald wordt. Uit onderzoeken van den heer Willems⁸⁾ is gebleken, dat het rooster van strontiumfluoride, hetwelk tot het CaF_2 -type behoort, tot 30 molecuulprocenten lanthaanfluoride kan opnemen. De vervanging van het tweewaardige Sr^{2+} -ion met een straal 1.27 Å door het driewaardige La^{3+} -ion met straal 1.22 Å vindt aldus plaats, dat tegelijk met deze vervanging fluorionen op open plaatsen worden ingevoegd, zodat de electroneutraliteit gehandhaafd blijft⁹⁾. Het vloe-

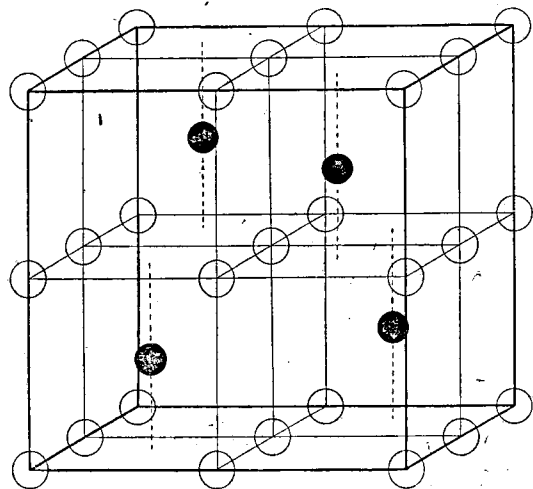


Fig. 1. Rooster van het calciumfluoride-type.

● = metaal, ○ = fluor.

spaatrooster bevat per elementaircel vier open plaatsen, daar van de acht octanten, gevormd door de

⁶⁾ Strikt genomen zijn alleen de ionen met geheel gevulde onderschalen (edelgas- en achttien-elektronenconfiguraties) geheel bolvormig (A. Unsöld, Ann. Physik 82, 355 (1927)), bij de overige ionen is het veld niet langer bolsymmetrisch, deze ionen bezitten vaak een magnetisch moment.

In de golfmechanische theorie van het atoom met de uitgesmeerde elektronenbanen schijnt de aequivalentie van het ion met een bol meer voor de hand te liggen.

⁷⁾ V.M. Goldschmidt, loc. cit.; ook Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math. physik. Klasse 1931, artikelen over Ga, Ge en Sc.

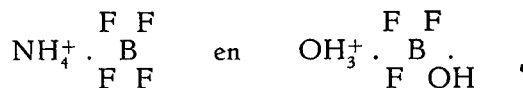
⁸⁾ Nog niet gepubliceerd.

⁹⁾ Voor de mengkristallen $\text{CaF}_2\text{—YF}_3$, welke als het mineraal Yttrifluoriet voorkomen, neemt Goldschmidt (Geochem. Vert. ges. VII en VIII, loc. cit.) hetzelfde aan.

fluorionen, er slechts vier door metaalionen bezet zijn. (Fig. 1).

Een fraai voorbeeld van de bekende vervanging van het eenwaardige fluorion door het tweewaardige, doch even grote, zuurstofion, vormt ook de door den heer Tan¹⁰⁾ onderzochte reeks isomorphe verbindingen, o.a. $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$, $(\text{NH}_4)_3\text{NbOF}_6$ en $(\text{NH}_4)_3\text{TiO}_2\text{F}_5$; naast dit laatste derivaat van zeswaardig titaan bestaat ook $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_7$. Deze isomorphe vervanging speelt trouwens ook in de nog te bespreken silicaatstructuren een belangrijke rol.

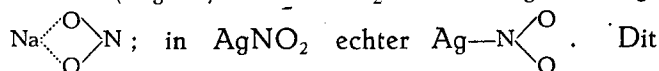
De door Klinkenberg¹¹⁾ opgemerkte gelijkheid der kristalstructuren van ammoniumfluoboraat NH_4BF_4 en het dihydraat van boortrifluoride $\text{BF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wordt begrijpelijk, indien men de formules in overeenstemming met deze isomorphie als volgt schrijft:



Het fluorion heeft namelijk dezelfde grootte als het hydroxylion, terwijl verder tussen ammonium- en hydroniumion een grote gelijkenis is te verwachten.

Doel der röntgenanalyse is echter niet alleen materiaal te leveren ten einde de kristalchemische theorie omtrent het verband tussen samenstelling en structuur te toetsen, doch daarnaast is ook één der doeleinden, verband te leggen tussen de structuur en de fysische en chemische eigenschappen der stof. Dit is mogelijk gebleken, niet alleen voor eigenschappen als splijtbaarheid, elektrische geleiding¹²⁾ en dubbelbreking¹³⁾, welke uitsluitend in de vaste toestand aanwezig zijn, doch ook voor typisch chemische eigenschappen, karakteristiek voor de verbinding als zodanig¹⁴⁾.

Een voorbeeld daarvan wil ik ook ontleen aan een onderzoek, verricht in het Leidse Laboratorium. Het betreft de structuur van zilvernitriet¹⁵⁾ in onderscheid met die van natriumnitriet, welke laatste door Ziegler¹⁶⁾ is onderzocht. Tussen beide structuren bestaat een sterke gelijkenis, welke o.a. tot uiting komt in de analoge elementairafstanden en de identieke rangschikking der metaalatomen. De NO_2 -groepen, welke bestaan uit een stikstofatoom verbonden met twee zuurstofatomen, welker bindingslijnen een hoek van ongeveer 120° insluiten, zijn echter in beide verbindingen op verschillende wijze gerangschikt ten opzichte van de metaalatomen. In beide bevindt zich iedere NO_2 -groep het meest nabij één bepaald metaalion, zonder dat nochtans sprake is van een uitgesproken molecuulrooster (Fig. 2). In NaNO_2 is de rangschikking:



in AgNO_2 echter $\text{Ag} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{N} \quad \text{O} \end{array}$. Dit

structuurverschil correspondeert nu met het bekende

¹⁰⁾ Nog niet gepubliceerd.

¹¹⁾ L. J. Klinkenberg en J. A. A. Ketelaar, Rec. trav. chim. 54, 959 (1935).

¹²⁾ J. A. A. Ketelaar, Z. physik. Chem. B 26, 327 (1934) en Chem. Weekblad 31, 441 (1934).

¹³⁾ W. H. Bragg, Proc. Roy. Soc. London A 105, 370 (1924).

¹⁴⁾ Over het begrip chemische verbinding in verband met de uitkomsten der röntgenanalyse: J. A. A. Ketelaar, Chem. Weekblad 32, 58, (1935).

¹⁵⁾ J. A. A. Ketelaar, Z. Krist. 95, in druk.

¹⁶⁾ G. E. Ziegler, Phys. Rev. 38, 1040 (1931).

onderscheid in chemisch gedrag; terwijl natriumnitriet met organische halogeenvverbindingen hoofdzakelijk onder vorming van salpeterigzuren esters reageert, vormt zilvernitriet met deze stoffen overwegend nitroverbindingen. Dit verschil in structuur moet op zijn beurt worden toegeschreven aan de grotere polariseerbaarheid van het niet edelgasachtig gebouwde zilverion in vergelijking met het ongeveer

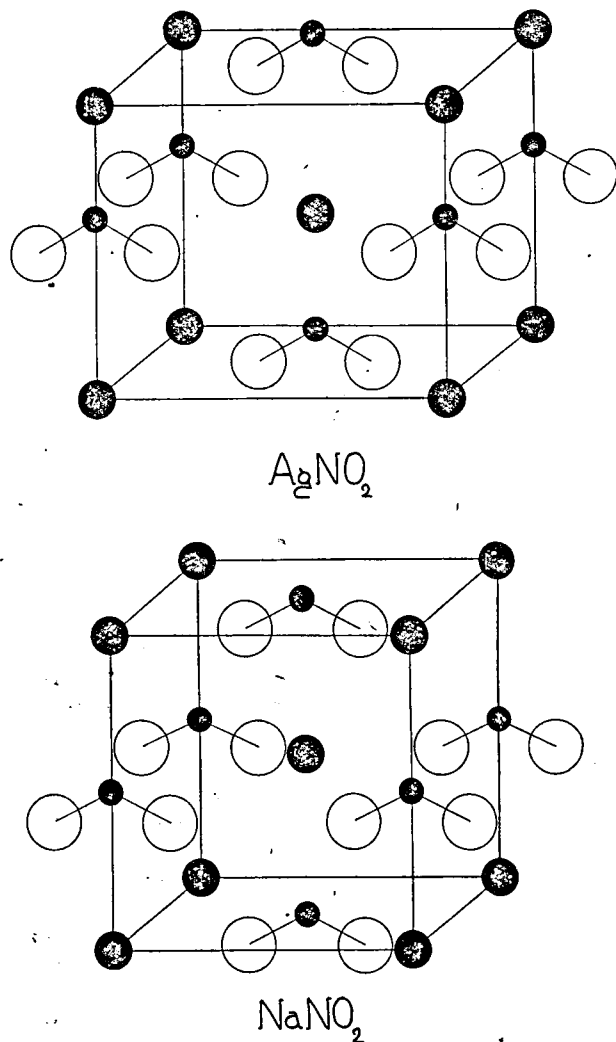


Fig. 2. Kristalstructuur van AgNO_3 en NaNO_2 .
● = metaal, • = stikstof, en ○ = zuurstof.

even grote natriumion, hetgeen een neonconfiguratie bezit.

Ook omtrent de plaats in het rooster van waterstofatomen, welke wegens het geringe verstrooiend vermogen slechts weinig invloed kunnen uitoefenen op de waargenomen intensiteit, kan niettemin uit de ruimtelijke stapeling in vele gevallen een conclusie worden getrokken.

Zo blijkt uit het onderzoek van ammoniumhypofosfiet $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_2$ door Zachariasen en Mooney¹⁷⁾, dat het hypofosfietion bestaat uit een vijfwaardig fosforion, tetraëdrisch omgeven door twee zuurstof- en twee negatieve waterstofionen (straal 1.27 Å), welke laatste juist in het rooster passen, hetwelk anders een zeer vreemde open structuur zou vertonen. Deze

¹⁷⁾ W. H. Zachariasen en R. C. L. Mooney, J. Chem. Physics 2, 34 (1934).

bouw van het hypofosfietion verklaart dan tevens waarom van de drie waterstofatomen in het één-basische onderfosforigzuur H_3PO_2 er slechts één door metaal vervangbaar is.

Het is te verwachten, dat het onderzoek naar de kristalbouw van de zouten der meer gecompliceerde zuurstoffen, welke echter grotendeels eveneens ingewikkelde structuren blijken te bezitten, nog veel omtrent de constitutie dezer anionen zal kunnen leren.

De aanwezigheid van positieve waterstofionen in een kristalstructuur verraadt zich, doordat het proton, met twee gecoördineerde negatieve ionen, deze laatste door de sterke Coulomb- en polarisatiekrachten dicht bij elkaar brengt dan zonder de aanwezigheid van een proton te verwachten zou zijn. Vele Amerikaanse en Engelse onderzoekers willen hierin een speciaal soort chemische binding, de „H-bond” zien¹⁸⁾, hetgeen echter niet noodzakelijk is. De elektrische eigenschappen van het naakte proton, hetwelk een sterk veld bezit, en anderzijds slechts geringe afstotingskrachten ondervindt bij het doordringen in de elektronenwolken der negatieve ionen, kunnen de verschijnselen, toegeschreven aan de „H-bond”, volkomen verklaren. Bij de bespreking van de structuur van water zullen we nog gelegenheid hebben te wijzen op de aanwezigheid van de wederzijdse binding van twee waterstofionen door een tussengelegen proton.

Ook in vele andere verbindingen met water- of hydroxylgroepen komt het effect van het waterstofion tot uiting, bijv. in oxaalzuur-dihydraat¹⁹⁾ en in KH_2PO_4 ²⁰⁾. De stabiliteit van het bifluorideion HF_2^- is, zoals v. Arkel en de Boer²¹⁾ aantoonde, eveneens aan de invloed van het kleine proton toe te schrijven; in dit ion bedraagt de F—F-afstand dan ook niet meer dan 2.37 Å, terwijl de som van de stralen gelijk 2.64 Å is.

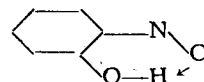
Silicaten. Op vrijwel geen ander gebied der scheikunde zijn de resultaten der röntgenografische onder-

¹⁸⁾ L. Pauling, J. Am. Chem. Soc. 53, 1367 (1931); L. Pauling en M. L. Huggins, Z. Krist. 87, 205 (1934); Een uitvoerig overzicht geven J. D. Bernal en H. D. Megaw, Proc. Roy. Soc. London A 151, 384 (1935), deze onderscheiden bovendien nog een „hydroxyl-bond”, welke echter niets anders is dan het bekende effect van de sterk peripheer gelegen dipool van de OH-groep, hetwelk zich o. a. uit in de associatie van de alcoholen.

¹⁹⁾ W. H. Zachariasen, Z. Krist. 89, 442 (1934), welke echter zelf de structuur opvat als die van hydroniumoxalaat: $(\text{OH}_3)_2(\text{COO})_2$.

²⁰⁾ J. West, Z. Krist. 74, 306 (1930), ook in de zeolieten en in ijs worden deze z.g. H-bonds aangenomen; W. H. Taylor, Proc. Roy. Soc. London 145, 94 (1934); J. D. Bernal en R. H. Fowler, J. Chem. Physics 1, 515 (1933).

Interessant is de rol, welke het waterstofatoom speelt in verbindingen als m-nitrophenol, salicylaldehyde en 2.6-dihydroxybenzoezuur. Daar in deze verbindingen spectroscopisch (infrarood) geen OH-groep kan worden aangetoond [G. E. Hilbert c.s., Nature 135, 147 (1935)], wordt aangenomen, dat hier eveneens het proton met twee negatieve ionen is gecoördineerd:



(Sidgwick spreekt van „chelation”, dus van een geschaard waterstofatoom) W. Baker [Nature 137, 236 (1936)] schrijft aan dit phenomeen ook de grote zuursterkte toe van het salicylzuur en in het bijzonder van het 2.6-dihydroxybenzoezuur, hetwelk sterker is dan fosforzuur.

²¹⁾ A. E. van Arkel en J. H. de Boer, loc. cit., blz. 161.

zoekingen van zoo overwegend belang gebleken, als bij de chemie der silicaten. Tot voor enkele jaren vormden de silicaten van chemisch standpunt gezien een naar het scheen onontwarbaar complex van verbindingen der meest fantastische polykieselzuren. De belangstelling van den chemicus voor dit duistere gebied was dan ook vrijwel nihil, zoals blijkt uit de geringe plaatsruimte, welke in de chemische leerboeken, in tegenstelling tot de mineralogische literatuur, aan deze uitgebreide klasse van verbindingen, ook nu nog, wordt ingeruimd.

Het onderzoek naar de kristalstructuren der silicaten, is in hoofdzaak het werk geweest van W. L. Bragg en zijn medewerkers. Met behulp van zeer fraaie, absolute intensiteitsmetingen en geleid door enkele algemene bouwprincipes, berustende op de verhouding der ionstralen, gelukte het hen, de vaak zeer ingewikkelde structuren van een groot aantal silicaten te bepalen²²⁾. Aan de resultaten der eerste onderzoekingen van Bragg ontleende de mineraloog F. Machatski (1927) vervolgens de gezichtspunten, welke tot de nu algemeen als juist erkende indeling voerde van de silicaten in enkele groepen.

Van de beide voornaamste elementen, de silicium- en zuurstofionen, kan op grond van de ionstraal worden verwacht, dat de zuurstofionen in tetraeders om de siliciumionen gerangschikt zullen zijn. Inderdaad vormen de zuurstoftetraeders de bouwsteen voor alle silicaatstructuren.

De tegenwoordige indeling van de silicaten naar de structuur geschiedt in vier hoofdgroepen, die zich geheel aansluiten bij de natuurlijke families, hetgeen juist bij de vroegere, chemische formules niet mogelijk bleek. De SiO_4 -tetraeders kunnen niet alleen zelfstandig in het rooster voorkomen, doch zich ook door gemeenschappelijke hoekpunten tot strengen, platen, en driedimensionale roosters aaneenvoegen.

In de eerste hoofdgroep, de orthosilicaten, komen de SiO_4 -tetraeders zelfstandig voor; de formule van de silicaatrest is $[\text{SiO}_4]_m^{4m-}$ aangevuld door vier positieve ladingen (bijv. Mg_2SiO_4 en Fe_2SiO_4 , olivijn). In de tweede hoofdgroep, de vezelsplijters, heeft iedere tetraeder een zuurstofatoom met twee naburige tetraeders gemeen, zodat oneindig lange ketens ontstaan met de formule $[\text{SiO}_3]_m^{2m-}(\text{Si} + 2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O})$ bijv. enstatiet MgSiO_3 . Tot deze familie behoren o.a. de asbesten en pyroxenen. In de derde hoofdgroep, aequivalent met de familie van de plaatsplijters, waartoe o.a. de glimmermineralen behoren, vormen de tetraeders met ieder drie gemeenschappelijke zuurstofatomen platen van de formule $[\text{Si}_2\text{O}_5]_m^{2m-}(\text{Si} + \text{O} + \frac{3}{2}\text{O})$; Voorbeeld zie onder. In de vierde groep ontstaat, doordat iedere tetraeder met vier andere is verbonden, een driedimensionaal rooster van de samenstelling $[\text{SiO}_2]_m^0$. Hiertoe behoren de kwartsmodificaties, doch ook de veldspaten (orthoklaas $\text{K}[\text{Si}_3\text{AlO}_8]$).

Belangwekkend is het feit, dat ook vele andere verbindingen waarin de verhouding metaalionen tot kationen 1:2 bedraagt, in structuur overeenkomen

met één der kwartsmodificaties, bijv. BPO_4 , BaSO_4 ²³⁾, BeF_2 ²⁴⁾. Evenzo bezit V_2O_5 ²⁵⁾, zoals door mij werd gevonden, een structuur analoog aan het skelet der glimmers, met welke het de splijtbaarheid dan ook gemeen heeft. Ook bestaat er isomorphie tussen het orthosilicaat ZrSiO_4 en YPO_4 , CaCrO_4 .

In de werkelijke mineralen valt uit de empirische samenstelling niet onmiddellijk de formule van de hoofdgroep af te leiden, doordat veelvuldig een deel van het silicium door aluminium vervangen is, natuurlijk onder compensatie van het ladingsverschil bijv. door gelijktijdige vervanging van calcium door natrium. In het algemeen moet dus gelet worden op de verhouding van de som der atomen aluminium en silicium tot het aantal zuurstofatomen. In sommige gevallen doet zich echter ook hierbij een complicatie voor, doordat het driewaardig aluminiumion wegens zijn grootte net op de grens ligt van de coördinatie door vier en door zes zuurstofatomen. Het kan, behalve als vervangend element voor silicium in de tetraeders van het skelet, ook daarbuiten voorkomen, omringd door zes zuurstofionen, evenals de alkali- en aardalkali-ionen, bijv. in granaat $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$ en in muscoviet $\text{KAl}_2(\text{OH})_2[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}]$. Deze beide mogelijkheden zijn een weerspiegeling van het amphotere karakter van aluminium; met coördinatiegetal vier sluit het zich aan bij de kleinere zuurvormende elementen; met zes als coördinatiegetal gedraagt het zich overeenkomstig de grotere, meer basische elementen. In het geval van muscoviet treedt nog een andere moeilijkheid naar voren, n.l. dat ook niet alle zuurstof uitsluitend in het skelet voorkomt, doch ten dele als OH-groepen aanwezig is, waarbij het dan wederom vaak door fluor wordt vervangen. Ook kan nog water als zodanig in de silicaten voorkomen (zie o.a. zeolieten)²⁶⁾.

Het was slechts de bedoeling, deze indeling in hoofdgroepen weer te geven; de ondergroepen ontstaan bijv., doordat niet zelfstandige SiO_4 -groepen optreden, maar deze twee aan twee tot zelfstandige Si_2O_7 -groepen zijn verbonden. Zo komen verder in de structuur van de, tot de vezelsplijters behorende, amphibolen de ketens in paren voor, zodat de formule van het skelet Si_4O_{11} wordt.

Gelukkig komt het slechts zeer zelden voor dat naast elkaar, in één structuur, bijv. én zelfstandige groepen én ketens voorkomen (Bertrandiet).

Wij zijn eerst nu in staat, om uit de empirische samenstelling van de silicaten, geleid door de kennis hunner bouwprincipes en van de stralen der ionen, een structuurformule op te stellen, evenals dit in de organische chemie reeds zo lang mogelijk is. De oorzaak van dit verschil in ontwikkeling is gelegen in de onmogelijkheid om de silicaten, in tegenstelling met de koolstofderivaten in opgeloste toestand met behulp van chemische reacties nader te onderzoeken.

*Hoogmoleculaire stoffen*²⁷⁾. Dezelfde omstandigheden doen zich in de koolstofchemie voor bij de

²³⁾ G. E. R. Schulze, Naturwissenschaften 21, 262 (1933).

²⁴⁾ F. Brandenberger, Schweiz. mineralog. petrog. Mitt. 12, 243 (1932).

²⁵⁾ J. A. A. Ketelaar, Chem. Weekblad 33, 51 (1936), Z. Krist. in druk.

²⁶⁾ Zie ook W. H. Taylor, loc. cit. en J. A. A. Ketelaar, Chem. Weekblad 32, 262 (1935).

²⁷⁾ J. R. Katz, Die Röntgenspektrographie als Untersuchungsmethode bei hochmolekularen Substanzen enz., Urban

²²⁾ Samenvattingen: J. M. Bijvoet en W. Nieuwenkamp, Chem. Weekblad 31, 740 (1934); W. F. de Jong, Natuurw. Tijdschr. 17, 31 (1935) (volledige indeling in groepen); W. L. Bragg, Z. Krist. 74, 237 (1930); E. Schiebold, Ergebnisse exakt. Naturw. 11, 352 (1932) en 12, 219 (1933).

hoogmoleculaire stoffen, zoals rubber, koolhydraten en eiwitten. Weliswaar kan men naast de empirische samenstelling dezer stoffen een aantal laagmoleculaire afbraakproducten identificeren, doch langs chemische weg komt men niet veel verder. Anderzijds echter is de constitutie dezer stoffen van ongemeen groot belang voor de biologie.

Reeds in 1919 vond P. Scherrer, dat zetmeel en cellulose een röntgendiagram geven, analoog aan hetgeen we van kristallijne stoffen verkrijgen. Uit het diagram van een natuurlijke vezel volgt, dat deze uit bundels evenwijdig gerichte kristalletjes bestaat; het komt n.l. overeen met het diagram, dat wordt verkregen van een kristal, draaiend om één der kristallografische assen.

Ook rubber levert, in gerekte toestand, zoals door J. R. Katz werd gevonden, zulk een vezeldiagram.

Uit het verdere onderzoek naar de structuur van cellulose is gebleken, dat deze uit parallel aan de vezelrichting voortlopende strengen gekoppelde glucose-resten bestaat. Binnen de identiteitsperiode (10.2 Å) in deze richting liggen telkens twee zulke resten, welke men dus kan samenvatten als de cellobiose-groep, het dissaccharide, dat bij hydrolyse ontstaat. De vraag naar het moleculairgewicht van natuurlijke cellulose wordt door deze uitkomsten in dien zin beantwoord, dat de vraagstelling onjuist is. Men kan niet van een bepaald moleculairgewicht spreken, evenmin als dit bij asbest en keukenzout in de vaste toestand mogelijk is; alleen de elementaircel vormt een zinvolle eenheid.

Nog belangwekkender zijn de eiwitten. Chemisch weten we door het werk van Emil Fischér, dat deze zijn opgebouwd uit polypeptidisch verbonden aminozuren. Bij de hydrolyse ontstaat steeds een groot aantal van deze zuren, zonder dat uit de onderlinge verhouding dezer afbraakproducten veel geconcludeerd kan worden.

Het röntgenonderzoek leverde aanvankelijk, afgezien van enkele zeer eenvoudige proteïnen als bijv. de zijde, die een vezelstructuur analoog aan de cellulose bezit, weinig op. De verkregen diagrammen, ook van de gekristalliseerde eiwitten, bestonden uit enkele banden of diffuse vlekken, en tussen de toch biologisch en wat samenstelling betreft zo uiteenlopende eiwitten viel eigenlijk weinig verschil in het röntgendiagram te ontdekken.

Men moest concluderen, dat de verschillende aminozuren op willekeurige wijze met elkaar verbonden waren, zodat het geheel een soort van „averaged structure” met een kleine elementaircel opleverde²⁸⁾. Toch wist Astbury²⁹⁾ bij zijn onderzoekingen over het keratine, het hoofdbestanddeel van de zoogdierharen, interessante gevolgtrekkingen te maken omtrent de veranderingen, welke de eiwitketen ondergaat bij het uitrekken en krimpen.

en Schwarzenberg, Berlijn en Weenen, 1934; ook verschenen in Abderhalden, Abt. II, Teil 3; K. H. Meyer en H. Mark, Der Aufbau der hochpolymeren organischen Substanzen und Naturstoffe, Akad. Verlagsges., Leipzig, 1930.

²⁸⁾ Over „averaged structures” o.a.: E. J. W. Verwey, Chem. Weekblad 32, 721 (1935); J. A. A. Ketelaar, Ibid. 32, 58 (1935) en G. Hägg, Z. Krist. 91, 114 (1935).

²⁹⁾ W. T. Astbury, Fundamentals of Fibre Structure, London, 1933; Kolloid-Z. 69, 340 (1934), alwaar ook op pp. 264—394 vele andere artikelen over de röntgenanalyse van hoogmoleculaire stoffen en kolloïden te vinden zijn; J. Chem. Soc. 137, 846 (1935); Nature 137, 803 (1936).

In 1934 hebben echter Bernal en Crowfoot³⁰⁾ een ontdekking gedaan, die belooft, een geheel nieuw licht op de chemie der eiwitten te zullen werpen. Zij vonden namelijk, dat op opnamen van een kristalletje pepsine, terwijl dit in de moederloog bleef, reflecties voorkwamen bij zeer kleine afbuigingshoeken, en die dus op het voorkomen van zeer grote identiteitsperioden wijzen. Bij denaturatie, welke echter reeds optreedt bij het verwijderen van de kristalletjes uit de moederloog (door ontwijken van water!), verdwijnen deze reflecties, en ontstaat het reeds besproken „averaged structure” diagram.

De hexagonale elementaircel heeft tot afmetingen $a = 67\text{Å}$ en $c = 461\text{Å}$. Het moleculairgewicht van de celinhoud berekend met het specifiek gewicht, bedraagt 1.434.000 (het gewicht van de in deze cel te beschrijven rhomboëder is hiervan het derde deel, n.l. 478.000). Uit de intensiteiten blijkt, dat zich waarschijnlijk in de richting van de c -as 18 ellipsoidale eenheden met diameters van 25 Å en 35 Å gerangschikt om de c -as bevinden. Daar het kristalwatergehalte 50 % bedraagt, volgt voor het gewicht van deze eenheden een bedrag van 40.000. Uit de proeven van Svedberg³¹⁾ met de ultracentrifuge, en uit diffusiemetingen is gebleken, dat het moleculairgewicht van pepsine 40.000 bedraagt en dat de deeltjes, zoals van alle door hem aldus onderzochte eiwitten, een zwak gerekte ellipsoidale gedaante hebben. Het ligt voor de hand, te concluderen, dat deze subeenheden in gekristalliseerd pepsine inderdaad pepsinemoleculen zijn.

Bij ontwatering gaat het ongeveer bolvormige pepsinemolecuul over in een vorm, waarin de aminozuurresten in langgerekte ketens liggen, zoals bij de oudere onderzoekingen steeds werd gevonden³²⁾.

Ook insuline³³⁾ blijkt een zeer grote cel te bezitten, welke echter slechts één molecuul insuline bevat. Ook andere gekristalliseerde eiwitten, mits in geheel onontlede toestand, geven reflecties die op grote identiteitsafstanden wijzen.

Wyckoff³³⁾ heeft ook in een pees (van een kan-goeroe) identiteitsafstanden van minstens 70 Å en misschien van 330 Å waargenomen, zodat ook in dit weefsel een veel hogere graad van moleculaire ordening heerst dan vroeger vermoed werd.

Door deze onderzoekingen is nu de gaping, welke er bestond tussen de röntgenoptische onderzoekingen en de histologisch-microscopische waarnemingen omtrent de structuur der weefsels, welke naar beneden slechts tot ongeveer 2000 Å d.w.z. 0.2 μ reiken, reeds vrijwel overbrugd. Het schijnt niet te zeer gewaagd, te verwachten, dat het weldra zal gelukken, het verband te leggen tussen de microscopische, in het levend organisme gegroeide structuur en de moleculaire

³⁰⁾ J. D. Bernal en D. Crowfoot, Nature 133, 794 (1934), D. Crowfoot, Nature 135, 591 (1935), R. W. G. Wyckoff en R. B. Corey, J. Biol. Chem. 114, 407 (1935).

³¹⁾ Th. Svedberg, Trans. Faraday Soc. 26, 740 (1930).

³²⁾ Voor de onderzoekingen van E. Gorter over de veranderingen in het eiwitmolecuul zij verwezen naar G. Th. Philipp, On the Nature of Proteins, Diss. Leiden, 1936.

³³⁾ Insuline bevat slechts ruim 5 % water en is aan de lucht stabiel. D. Crowfoot, loc. cit.; Haemoglobine, Pees en Bindweefsel: R. W. G. Wyckoff en R. B. Corey, Science 81, 365 (1935), Ibid. 82, 175 (1935), Proc. Soc. Exp. Biol. Med. 34, 285 (1936); Zenuwweefsel: F. O. Smitt c.s., Science 80, 567 (1934), Ibid. 82, 44 (1935).

bouw, zoals dit o.a. door Heringa reeds lang is vermoed geworden.

Structuur van vloeistoffen. In het voorgaande hoop ik U genoegzaam te hebben aangetoond, welk een belangrijk hulpmiddel de röntgenanalyse vormt bij het onderzoek van de vaste toestand. Hoewel dit belang juist bij het onderzoek van de vaste toestand in het bijzonder in 't oog springt, daar vrijwel alle oudere, meer chemische methoden uitsluitend van toepassing zijn op verbindingen in opgeloste vorm of in dampvorm, heeft de röntgenanalyse toch ook belangrijke bijdragen tot onze kennis van de vloeibare toestand geleverd. Nadat in 1916 Scherrer voor het eerst een diffractiebeeld van een vloeistof verkreeg, werd door Keesom en De Smedt³⁴⁾ gewezen op de intermoleculaire oorsprong van de vloeistofinterferenties. Uit de theoretische en experimentele onderzoekingen, in het bijzonder van Zernike en Prins, en van Debye³⁵⁾ is gebleken, dat in een vloeistof geenszins zo'n volkomen ongeordende toestand heerst als op grond van de voorstelling der continuïteit van vloeistof en gasfase volgens Van der Waals werd gedacht.

Vloeibaar kwik, een éénatomige vloeistof, vormt één van de eenvoudigste voorbeelden. De kwik-

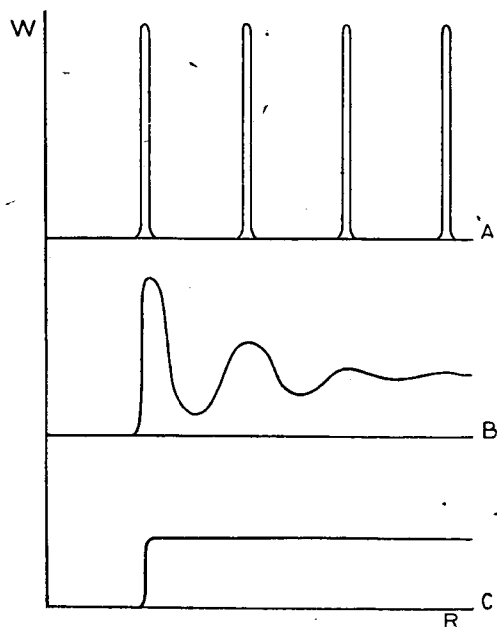


Fig. 3. Schematische verdelingsfunctie der moleculen om een gegeven molecuul. A = kristal, B = vloeistof, en C = gas.

atomen gedragen zich als harde bollen, opgesloten in een volume, dat slechts weinig groter is dan het minimum volume, door deze bollen ingenomen, in

³⁴⁾ W. H. Keesom en J. de Smedt, Proc. Akad. Wetenschappen Amsterdam 25, 118 (1922); 26, 112 (1923).

³⁵⁾ F. Zernicke en J. A. Prins, Z. Physik 41, 184 (1927); P. Debye, Physik. Z. 31, 348 (1930), P. Debye en H. Menke, Ibid. 31, 797 (1930) en 33, 593 (1932). Ook G. W. Stewart, X-ray diffraction in liquids, Rev. Modern Physics 2, 116 (1930); deze schrijver voerde voor de ordeningstoestanden in vloeistoffen het woord cybotactic state in. C. V. Raman en K. R. Ramanathan, Proc. Indian Assoc. Cultivation Sci. 8, 127 (1923). J. Selman, Diss. Amsterdam 1932. Een uitvoerige bespreking van deze onderwerpen vindt men in: J. T. Randall, The diffraction of X-rays by amorphous solids, liquids and gases, London, 1934.

dichte stapeling. Vragen we naar de kans, op een bepaalde afstand van een gegeven atoommiddelpunt weer een atoommiddelpunt aan te treffen, en geven de uitkomst als functie van deze afstand grafisch weer, dan ontstaat een curve als in fig. 3 B. Daar de bollen ondoordringbaar zijn, is het onmogelijk, een atoommiddelpunt aan te treffen, binnen een afstand tot het beschouwde atoom, gelijk aan tweemaal de atoomstraal. In verband met de geringe speelruimte, d.i. het verschil tussen de beschikbare ruimte en het minimumvolume der bollen, zal de kans groot zijn, dat juist op een afstand een weinig groter dan de atoomdiameter, weer een atoom te vinden is. Op zeer grote afstanden zal de kans voor iedere afstand gelijk zijn. De oscillaties dezer verdelingscurve zullen des te sterker zijn, naarmate de speelruimte geringer is. Voor het kristal waar, afgezien van de warmtebeweging, de speelruimte nihil wordt, krijgt de verdelingscurve de gedaante van fig. 3 A; voor een verdund gas die, voorgesteld in fig. 3 C. De juistheid der verdelingscurve laat zich weer met behulp van de buiging van röntgenstralen aantonen.

Dit streven naar ordening in de vloeistoftoestand, hetgeen reeds bestaat bij een één-atomige vloeistof als kwik, wordt sterker indien de vorm van de moleculen aanmerkelijk afwijkt van die van een bol, hetzij doordat de moleculen plaatvormig, hetzij dat deze zeer langgerekt zijn³⁶⁾.

Zeër belangwekkende resultaten zijn verkregen bij het röntgenografisch onderzoek van water en waterige oplossingen. Hoewel men misschien geneigd zou zijn, de meest algemeen voorkomende vloeistof, het water, als het prototype van de vloeibare toestand te beschouwen, is dit geheel onjuist. Water neemt integendeel door vele zijner even merkwaardige als belangrijke eigenschappen o.a. het dichtheidsmaximum bij 4°, de uitzetting bij het bevroren en de hoge dielectriciteitsconstante, een geheel uitzonderlijke plaats in onder de vloeistoffen.

Bernal en Fowler³⁷⁾ hebben in 1933 op grond van de spectroscopische gegevens omtrent de bouw van het watermolecule en de kristalstructuur van ijs een voorstelling omtrent de constitutie van vloeibaar water gegeven, welke in overeenstemming is met het röntgenogram, en welke in staat stelt, een groot aantal experimentele feiten bevredigend te verklaren. De straal van het watermolecule is slechts weinig groter dan die van het zuurstofion en bedraagt 1.38 Å. Een ongeveer dichtste pakking, zoals we deze bij kwik hebben aangetroffen, zou voor de waarde van de dichtheid van water een te hoog bedrag n.l. ongeveer 1.8 opleveren. Dit wordt bevestigd door het diffractiebeeld van vloeibaar water met röntgenstralen, welk beeld geheel afwijkt van hetgeen voor een ongeveer dicht gepakte vloeistof zou worden berekend.

Op welke wijze komt nu de klaarblijkelijk ijle bouw van het water tot stand? Volgens de gegevens uit de bandspectra sluiten de verbindingslijnen van de

³⁶⁾ De vloeibaar kristallijne fasen vormen het uiterste geval van de neiging tot ordening, welke in deze gevallen tot uitgebreide zwermvorming voert. In het algemeen echter moet men, zich voorstellen, dat de gebiedjes met een enigszins aanzienlijke graad van ordening slechts weinige moleculen omvatten en zich onder de invloed van de warmtebeweging voortdurend wijzigen.

³⁷⁾ J. D. Bernal en R. H. Fowler, J. Chem. Physics 1, 515 (1933).

beide waterstofkernen met de kern van het zuurstofatoom een hoek van 103° — 106° in. Hierdoor ontstaat een ongeveer tetraedrische ladingsverdeling, vergelijkbaar met die in het isoelectronische molecuul CH_4 wanneer daarin twee protonen verwijderd zouden zijn. In twee hoekpunten bestaat een overschot van positieve, in de twee andere een even groot overschot aan negatieve lading.

In verband met deze ladingsverdeling zal de toestand van laagste energie diegene zijn, waarbij ieder proton zich zo dicht mogelijk bij één van de tetraederhoekpunten met negatieve lading van een ander molecule zal bevinden. Ieder watermolecule zal trachten zich op zodanige wijze door vier andere moleculen te omringen. Het is te begrijpen, dat deze bouw geheel analoog zal zijn aan de structuur van de silicaten, in het bijzonder van kwarts, waarbij immers de SiO_4 -tetraeders onderling door gemeenschappelijke zuurstofatomen zijn verbonden. Er bestaan nu echter van SiO_2 verschillende modificaties, waarvan de belangrijkste zijn: cristobaliet, tridymiet en kwarts; deze zijn alle opgebouwd uit tetraeders; echter is zulks nog op verschillende wijze mogelijk. De structuur van ijs³⁸⁾ komt nu overeen met het hexagonale tridymiet, waarbij de zuurstofatomen van het water (resp. de siliciumatomen in tridymiet) zijn gerangschikt als de zink- en zwavelatomen tezamen in wurtziet d.w.z. in een hexagonale diamantstructuur. De waterstofatomen bevinden zich telkens halverwege tussen twee naburige zuurstof-atomen (resp. de zuurstof-atomen tussen naburige siliciumatomen). Ook hier bewerkstelligt dus het proton, daartoe in staat gesteld door zijn geringe grootte, de binding tussen de verschillende zuurstof-ionen. Terwijl de cristobalietstructuur³⁹⁾ (mol. volume 45.0) eenzelfde volume inneemt als het tridymiet-rooster (mol. volume 45.1) heeft de kwartsmodificatie een aanmerkelijk grotere dichtheid (mol. volume α —mod. 37.1, resp. mol. volume β —mod. 39.6).

Inderdaad blijkt het röntgenspectrum van water⁴⁰⁾ geheel met dat van een kwartsachtige structuur overeen te stemmen. Daarbij moet natuurlijk rekening worden gehouden met het feit, dat de verdelingsfunctie alleen voor kleine afstanden tot het beschouwde atoom duidelijk van de gelijkmatige verdeling zal afwijken.

Bij lage temperaturen, dicht bij het smeltpunt, lijkt het röntgenbeeld iets meer op dat van een tridymietstructuur. Daar, zoals reeds opgemerkt, de dichtheid van de tridymietvorm, evenals van ijs, geringer is dan van de kwartsmodificatie, moeten wij het dichtheidsmaximum bij 4° toeschrijven aan het volkomen verdwijnen van de tridymietstructuur bij verwarming vanaf 0° . Daarboven wordt de dichtheidstoename gecompenseerd door de normale uitzetting ten gevolge van de verhoogde thermische beweging der moleculen. Bij nog hogere temperaturen zal door deze thermische energie de structuur der vloeistof meer en meer verdwijnen, en zal deze het karakter krijgen van een normale, min of meer dichtgestapelde vloeistof.

Dit beeld van de constitutie van water wijkt wel

sterk af van hetgeen men vroeger meende te moeten aannemen; voor bepaalde polymeren zoals trihydrol en dihydrol is in deze opvatting geen plaats.

Ook in electrolytoplossingen blijkt enige structuur aanwezig te zijn. Door Prins⁴¹⁾ zijn röntgenografische onderzoeken verricht aan geconcentreerde zoutoplossingen. Het diffractiebeeld van een verzadigde thoriumnitraatoplossing ($\text{Th}(\text{NO}_3)_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 6$) zal vrijwel uitsluitend afhangen van de onderlinge rangschikking der sterk verstrooiende thoriumionen. Blijkens de smalle, vrij scherp begrensde banden, zijn de thoriumionen op een verrassend regelmatige wijze gerangschikt. Hun onderlinge afstand bedraagt daarbij ongeveer 8 Å. Deze afstand komt overeen met een stapeling van thoriumionen, ieder omgeven door een hydraatmantel ter dikte van één watermolecule ($2r_{\text{Th}} + 4r_{\text{H}_2\text{O}} = 7.8 \text{ Å}$). Zoals uit de verplaatsing van de banden blijkt, neemt de onderlinge afstand bij verdunning toe, en vermindert tevens de ordeningsgraad.

In oplossingen van zilver- en loodnitraat e.d. treedt deze ordening niet op. Dit zal zó moeten worden verklaard, dat deze lager geladen, goed polariseerbare ionen, zich liever met negatieve ionen dan met neutrale watermoleculen omringen en dus ten dele als moleculen aanwezig zijn.

In oplossingen met uitsluitend lichte ionen, zoals bijv. van lithium-hydroxyde, is het diffractiebeeld vrijwel uitsluitend van het water afkomstig. Bij vergelijking met zuiver water blijkt, dat de besproken structuur hiervan ten dele verstoord is, en een dichtere pakking is ontstaan, overeenkomende met de bekende volumecontractie van electrolytoplossingen.

Omtrent de toepassing van de interferometrische methoden met behulp van röntgen- en electronenstralen op gasvormige stoffen zal ik in dit bestek niet nader ingaan⁴²⁾.

Ik hoop er in geslaagd te zijn, U er een denkbeeld van te hebben gegeven, welk een machtig hulpmiddel wij bij het onderzoek van de materie bezitten in de röntgenanalyse. In het bijzonder was het mijn bedoeling, U te tonen, dat deze onderzoekingsmethode voor vele belangrijke gebieden der chemie geheel onmisbaar is, en dat verscheidene vraagstukken slechts uitsluitend hiermee konden worden opgelost. In dit betoog ligt vanzelfsprekend de mening opgesloten, dat de kennis van de röntgenanalytische methode voor den chemicus onontbeerlijk moet worden geacht.

Leiden, Laboratorium voor Anorganische Scheikunde der Universiteit, October 1936.

³⁸⁾ W. A. Barnes, Proc. Roy. Soc. London A 125, 670 (1928) en Bernal en Fowler, loc. cit.

³⁹⁾ De kubische cristobaliet-structuur is equivalent met de diamant-, resp. zinkblende-structuur.

⁴⁰⁾ K. H. Meyer, Ann. Physik 5, 701 (1930).

⁴¹⁾ J. A. Prins, J. Chem. Physics 3, 72 (1935).

⁴²⁾ P. Debye, Struktur der Materie en J. T. Randall, loc. cit.; J. M. Bijvoet en H. J. Verweel, Chem. Weekblad 27, 648 (1930).

678(08)

VERSLAG VAN HET RUBBERSYMPOSIUM
GEHOUDEN OP 2 EN 3 OCT. 1936 TE DELFT.

De Sectie voor Kolloïdchemie der Nederlandsche Chemische Vereeniging hield op 2 en 3 Oct. j.l. een Rubbersymposium in het gebouw voor Technische Botanica te Delft.

De bedoeling van dit symposium, dat door een 100-tal belangstellenden uit verschillende takken van wetenschap en industrie werd bijgewoond, blijkt duidelijk uit het openingswoord van den voorzitter Dr. J. H. de Boer, dat wij in dit verband volledig weergeven, en dat als volgt luidde:

Dames en Heeren, Hoe vele associaties kan het woord rubber opwekken! We kunnen daarbij denken aan de diverse gebruiksartikelen uit rubber vervaardigd; we kunnen denken aan de cultures, aan de vraagstukken van de plantage- en de bevolkingsrubber, aan de positie van rubber op de wereldmarkt, of onze gedachten kunnen misschien uitgaan naar het boek van dezen naam en naar de film, welke ervan werd vervaardigd! We zijn hier bijeengekomen om van de verschillende vraagstukken, rubber betreffende, de natuurwetenschappelijke en technische met elkander te bespreken. We prijzen ons daarbij gelukkig, dat eenige vooraanstaande onderzoekers — "men of mark in the rubber industry" — in ons midden zijn en zullen voordragen op hun gebied. Op hun gebied, want over hoevele gebieden der natuurwetenschappen het rubberonderzoek zich uitstrekt, zien we eenigszins aan de titels van de voordrachten, welke zullen worden gehouden. Het begint met de botanische zijde van het vraagstuk en we zien een zekere analogie met het eenige jaren geleden gehouden cellulose-symposium, toen we onder hetzelfde gastvrije dak bijeenzaten. Misbruiken we echter ditmaal niet de gastvrijheid; hebben we wel voldoende aan de toekomst gedacht? Zal niet na eenige jaren de synthetische rubber het product van plantaardigen oorsprong verdringen? De organische chemie beschouwt caoutchouc niet meer uitsluitend als de stof, waaruit isopreen kan worden verkregen; zij wil caoutchouc opbouwen, het natuurproduct evenaren, — als het kan — verbeteren. Staat ons een herhaling te wachten van wat we bij indigo hebben gezien of nog eerder bij alizarine? Een groot verschil mag ons echter niet ontgaan: indigo en alizarine zijn enkelvoudige stoffen met goed bekende structuurformule, het synthetische product is identiek aan het gezuiverde natuurlijke product; rubber echter, evenmin als het zuivere koolwaterstoffenpolymeer caoutchouc, $(C_5H_8)_x$, is geen enkelvoudig individu met scherp omschreven eigenschappen; de synthese streeft hier meer naar vervangingsmiddelen. Terwijl nu bij verschillende winningsmethoden van een identiek product de meest economische het zal winnen, ziet men dikwijls, en ook hier schijnt dit zich weer te herhalen, dat het niet identieke vervangingsmiddel misschien wel een gedeelte van het terrein voor zich opeischt, veel meer echter, dat het een toepassingsgebied naast dat van het oorspronkelijke product krijgt. Natuurlijk kan wel in bepaalde landen door kunstmatig ingrijpen de vervanging intensiever plaats vinden dan wanneer de vrije concurrentie dit zou bepalen; als geheel genomen schijnt een strijd

op leven en dood hier vooralsnog niet te ontstaan. De ontwikkeling van de organisch-chemische mogelijkheden dient echter intensief te worden besproken en nagegaan.

Als niet gekristalliseerd hoogmoleculair product, onoplosbaar in polaire, oplosbaar in niet-polaire oplosmiddelen tot zuiver kolloïdale oplossingen, sluit de rubber zich in zijn geheele gedrag aan bij de plastische en elastische massa's, waarmee meer de kolloïdchemie dan de organische chemie zich bezighoudt. Vooral het streven der laatste jaren, meer de oorspronkelijke of geconcentreerde latex te gebruiken in plaats van crêpe of sheet, of wel naar fijne verdeelingen in poedervorm over te gaan, stelt de chemici weer voor tal van vraagstukken van zuiver kolloïdchemischen aard. Een ruime plaats moest dus bij dit symposium voor deze vraagstukken worden ingeruimd. De vulkanisatie speelt zoowel bij de oudere als bij de nieuwere verwerkingsmethoden een belangrijke rol; door bijmenging van andere stoffen ondervindt het mechanisch gedrag sterken invloed. Wat mechanisch toegestaan of wenschelijk is, is met het oog op de elektrische eigenschappen niet altijd toelaatbaar. Bij de elektrische eigenschappen toch wenscht men de eigenschappen van het vacuum te benaderen.

We hopen dezer dagen een goed overzicht van de diverse vraagstukken betreffende rubber te krijgen. Het tegenwoordige bestuur van de Sectie voor Kolloïdchemie heeft het plan tot het houden van dit symposium als erfenis van den vorigen voorzitter, Dr. J. R. Katz, gaarne aanvaard. Alhoewel Dr. Katz in 1925 vond, dat sterk gerekte rubber een kristallijnen bouw bezit, schijnt hij toch ook niet te aarzelen, de Sectie voor Kolloïdchemie nog steeds de meest aangewezen Sectie te vinden, onder welke auspiciën dit symposium kan worden gehouden. Nu trekt inderdaad de kolloïdchemie zich er eigenlijk weinig van aan, of de dispers verdeelde stof kristallijn of amorph is, voor het begrijpen van de eigenschappen van rubber daarentegen is een dergelijk onderzoek van zeer groot belang.

Het onvermoeide en toegewijde werken van den secretaris Dr. R. Houwink en zijn in vele opzichten originele werkmethode hebben dan tot het resultaat gevoerd, dat de ideeën een practischen vorm kregen en dat we nu tot de opening van het Rubbersymposium, met het programma zooals het U bekend is, kunnen overgaan.

Groote dankbaarheid zijn we behalve aan hem ook verschuldigd aan Prof. Dr. Ir. G. van Iterson Jr. voor zijn zeer gewaardeerde adviezen, zijn daadwerkelijken steun en voor het gastvrij beschikbaar stellen van zijn gebouw, aan mejuffrouw Dr. A. C. Sloep voor de krachtige hulp bij de materiele voorbereiding, aan de directies van de Rubberfabriek Vredestein te Loosduinen en den Rijksrubberdienst te Delft voor de welwillendheid, ons een en ander te willen toonen en voor belangrijke financiële bijdragen aan de Technische Afdeling der Internationale Vereeniging voor de Rubbercultuur in Nederlandsch-Indië, aan het Delftsch Excursiefonds en aan het Delftsch Hoogeschoolfonds.

De hoop uitsprekende, dat zoowel het geestelijke als het materiele, dat U zal worden geboden, op prijs mag worden gesteld, verklaar ik het Rubbersymposium voor geopend.

Vervolgens werden de geheele Vrijdag alsmede de Zaterdagmorgen gewijd aan voordrachten, telkenmale gevolgd door een discussie. Van de voordrachten volgen hieronder korte uittreksels; voor den volledige inhoud, alsmede voor den tekst der discussies wordt verwezen naar het symposiumboek dat binnenkort in de Engelsche taal uitgegeven zal worden en bij den secretaris (Uiverlaan 7, Eindhoven) verkrijgbaar is *).

De sprekers die zoo bereidwillig waren een voordracht te houden, zal de belangsellende lezer zonder twijfel op bijgaande foto, waarop het meerendeel der deelnemers voorkomt, kunnen vinden.

Korte inhoud der voordrachten.

Prof. Dr. G. van Iterson Jr., Delft, *Hevea brasiliensis als rubberproducent*.

Spreker begon met iets over de moderne tapsystemen van *Hevea brasiliensis* in herinnering te brengen. Men tapt tegenwoordig normaliter ongeveer 180 keeren per jaar (en wel om den anderen dag, of als periodentap, d.w.z. in perioden van dagelijksch tappen, gevolgd door perioden van rust). In den regel wordt de tapsnede over de helft, of over een derde van den omvang van den boom aangebracht, onder een hoek, varieerende tusschen 30° en 45°. Onder de boomen van een uitgebreiden, niet-geselecteerden aanplant komen er voor, die op 15- à 16-jarigen leeftijd 34 kg rubber per jaar voortbrengen. Een normale oogst voor zulk een aanplant is op 15-jarigen leeftijd 450 kg per ha, maar door selectie zijn er reeds over oppervlakken van vele ha oogsten van 1200 en zelfs van 1300 kg gerealiseerd. Men verwacht zelfs 2250 kg per ha.

Bestudeering van de anatomie van de schors van *Hevea* heeft het systeem van melksapvaten leeren kennen, waarin rubber als latex voorkomt. Dit onderzoek is vooral aan de Nederl.-Indische Proefstations verricht. Spreker behandelt uitvoerig de structuur van het stelsel der melksapvaten en de wijze, waarop, nadat bij den tap bast is weggesneden, nieuwe bast met nieuwe melksapvaten ontstaat.

Vervolgens bespreekt hij de meermalen geopperde vraag, uit welk deel van den bast de latex naar de tapsnede vloeit. De meeningen loopen daarover nog vrij sterk uiteen. Stellig komt de meeste latex van den bast, die onder de tapsnede aanwezig is, maar gedeeltelijk komt ze ook van daarnaast en daarboven gelegen deelen. W. H. Arisz voerde krachtige argumenten aan voor de opvatting, dat de latex uit een zeer groot deel van het stamoppervlak en ook uit een deel van den wortelbast toestroomt.

Daarna wordt het mechanisme van den vloeibehandeld. Aan Arisz danken wij de wetenschap, dat de latex tijdens het tappen door infiltratie van water wordt verdund. Na het tappen treedt indikking in, maar veel belangrijker is het proces van nieuwvorming van rubber in de melksapvaten. Uit de inleiding is gebleken, hoe dit proces zelfs tot de productie van gemiddeld 200 gram en meer rubber per dag en per boom moet leiden. Spreker geeft dan de argumenten aan, die er voor pleiten, dat dit proces in het wandstandig protoplasma dier vaten tot stand komt en be-

spreekt kort de wijze, waarop die synthese zou kunnen verlopen. Het is wel zeer waarschijnlijk, dat daarbij eerst isopreen wordt gevormd, dat zich daarna tot rubber polymeriseert.

Prof. Dr. O. de Vries, Groningen, *Latex en coagulum*.

De unieke, zoo uiterst gevarieerde, eigenschappen van rubberartikelen ontstaan grootendeels pas door de menging met andere stoffen en door de vulcanisatie. Kennis van den bouw van het ruwe product is echter als basis noodzakelijk. Of de rubberdeeltjes in latex inderdaad een capsuleachtigen bouw hebben (harder huidje met visceuzen inhoud) schijnt twijfelachtig; verschillende verschijnselen pleiten daartegen. De coagulatie van rubber in latex laat zich in groote trekken zeer goed verklaren als die van een lyophil colloid met geringen graad van solvatie (werking van kationen van verschillende waarde; dehydratatie door alcohol afhankelijk van lading, enz.). Zwelmiddelen zooals benzol of toluol geven natuurlijk een ander verloop aan de afscheiding. Het colloidchemische beeld wordt veel ingewikkelder, wanneer men meer in detail gaat. (snelheid van coaguleren, vorm en samenhang van het afgescheiden product, eigenschappen daarvan). Verschillende vormen van afscheiding (losse vlokken; stevig coagulum; zeer volumineuze, sluierachtige afscheidingen, enz.) en het ontstaan van samenhang (de coalescentie) onder invloed van verschillende stoffen worden beschreven. De rubberdeeltjes, die zoo goed mogelijk van serum en van geadsorbeerde stoffen (eiwit, enz.) zijn bevrijd, zijn zeer kleverig; een eiwithuidje vertraagt het samenkleven, maar anderzijds zal het neerslaan van eiwitten, lipoiden of andere nevenbestanddeelen in het gecompliceerde plantensap latex zeker ook een bepaalde rol bij de coagulatie spelen. De viscositeit van rubber in water of juist serum (latex) en die in benzol worden besproken, en de invloed van nevenbestanddeelen en van den toestand of de consistentie van de rubberkoolwaterstof wordt nagegaan; vrij kleine hoeveelheden nevenbestanddeelen hebben grooten invloed op de viscositeit in benzol, terwijl physische of mechanische veranderingen in de colloïdale massa wel onderscheiden moeten worden van chemische omzettingen (verharsing, depolymerisatie). Verder wordt besproken de plasticiteit van het ruwe product in afhankelijkheid van ingesloten serumbestanddeelen of stoffen uit de adsorptielaag, die als „inwendig smeermiddel” resp. als „vuil” zouden kunnen werken, en van de consistentie van de colloïdale rubberkoolwaterstof; de plasticiteit is van groot praktisch belang in verband met den wensch van fabrikanten naar een plastisch product van uniforme, constante eigenschappen en zonder neiging tot weeker of pekkig worden.

Prof. Dr. J. P. Wibaùt, Amsterdam, *Over de chemische structuur van de natuurlijke caoutchouc en kunstmatige caoutchouc-soorten*.

Op grond van verschillende chemische onderzoeken kan thans de samenstelling C_5H_8 van het rubbermolecule wel als zeker aangenomen worden. Langs den weg der hydreeering, door pyrogene ontleding en door inwerking van ozon is dit waarschijnlijk gemaakt. Niet aantoonbaar is langs che-

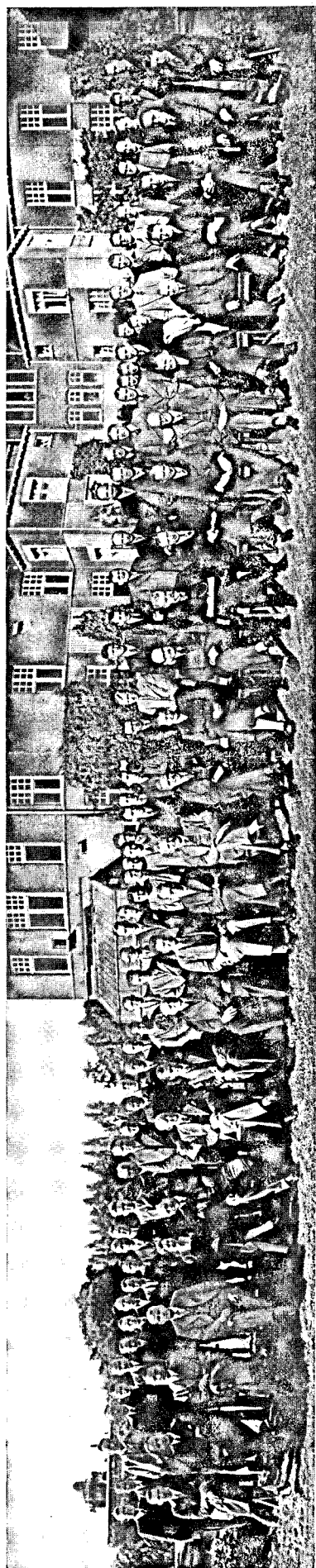
*) Prijs voor leden der Sectie voor Kolloïdchemie 5 shillings, voor niet-leden 7½ sh.

Dr. J. Hoekstra.

Ir. Jan Straub.
Prof. Dr. A. D. Fokker.

Dr. J. A. Wildschut.

Ir. C. J. Rondberg.



Dr. Ir. A. van Rossem.

Prof. Dr. J. P. Wibaut.

Prof. Dr. O. de Vries.

Dr. J. H. de Boer.

Prof. Dr. Ir. G. van Iterson Jr.

Jhr. J. W. J. de Jonge.

Mej. Dr. Ir. C. A. Sloep.

Ir. J. G. Fol.

Prof. Dr. H. R. Kruyt.

Prof. Dr. J. M. Burgers.

Dr. Ir. R. Houwink.

Dr. A. Weidinger.

Deelnemers aan het Rubbersymposium, gefotografeerd in den tuin van het Gebouw voor Technische Botanica te Delft. Bij de foto vindt men de medewerkers en sprekers van het Symposium, eenige hoogleeraren-bezoekers en het Bestuur der Sectie voor Kolloïdchemie nader aangeduid.

mischen weg hoeveel C_5H_8 -groepen er zich per molecuul bevinden, want de eindgroepenbepaling wordt bij lange ketens te onnauwkeurig. Om dezelfde reden is niet uit te maken of de ketens mischien tot ringen gesloten zijn.

Een onsymmetrische aaneenkoppeling der isopreengroepen is niet waarschijnlijk op grond van de bij afbraak verkregen producten.

De opvatting van Staudinger, dat rubber uit een mengsel van polymeer-homologe isoprenen zou bestaan, staat nog niet vast.

In gutta-percha en balata moet men ook $(C_6H_5)_n$ -ketens aannemen, echter met transconfiguratie.

Ten slotte behandelde spreker van de kunstmatige rubbersoorten in het bijzonder het butadien, het dimethylbutadien en het chloropreen en besprak de complicaties, die zich bij de polymerisatiereacties dezer stoffen kunen voordoen, alsmede de waarschijnlijke structuren dezer rubbersoorten.

Dr. J. H. de Boer, Eindhoven, *Röntgenspektroscopie van natuurlijke en synthetische rubber.*

Volgens het programma zou Dr. J. R. Katz uit de U.S.A. zijn overgekomen om bovenstaand onderwerp in te leiden. Ter vergadering deelde de voorzitter echter mede, dat hij van Dr. Katz een telegram had ontvangen, waarin deze mededeelde door ziekte verhinderd te zijn aan het symposium deel te nemen. Hij had daarbij tevens den voorzitter verzocht om uit zijn boek „Die Röntgenspektrographie als Untersuchungsmethode”, het 12de Hoofdstuk voor te lezen. Dit verzoek nu stelde Dr. de Boer zich voor slechts in zooverre in te willigen, dat hij besloten had aan de hand van dit hoofdstuk een voordracht te houden, waarin hij de essentieele punten van dit hoofdstuk in verband zou trachten te brengen met enkele andere beschouwingen. Deze voordracht, waaraan in geen deele te bemerken viel, dat de tijd van voorbereiding voor Dr. de Boer slechts enkele dagen geweest was, werd om die reden door het gehoor dubbel geapprecieerd en volgt in het kort hieronder.

Gewone, ongerekte rubber geeft een Röntgen-diagram, overeenkomende met dat van amorphe stoffen en vloeistoffen. De identiteitsperiode uit de „amorphe” ring berekend, is volgens een onderzoek van Katz, Selman en Heyne bij butadien-polymere gelijk aan die van de monomeren en wijst op een afstand *tusschen* de moleculen.

In 1925 vond Katz bij rubber in gerekten toestand een vezel-kristaldiagram. Bij uitrekking van rubber vindt een parallel-richten van anisotrope deeltjes plaats; rekt men tot boven 80 %, dan vindt ook kristallisatie plaats, welke bij sterkere uitrekkingen steeds vollediger wordt. In een sterk gerekten draad vindt men dus kristallieten, welke onderling in één kristallografische richting (de rekas, vezelas) gelijk zijn gericht; bij extreem sterke uitrekking van een bandje worden de kristallieten ook in de twee andere kristallografische richtingen onderling georiënteerd (Mark en v. Susich). De afmetingen van de elementaircel zijn $a = 12.3 \text{ \AA}$, $b = 8.3 \text{ \AA}$ en c (vezelas) $= 8.1 \text{ \AA}$; de cel bevat 8 isopreeneenheden. De identiteitsperiode in de ketenrichting ($8.1 \text{ \AA}$) wijst er op, dat eerst telkens na twee isopreeneenheden identiteit wordt gevonden. In verband met de bekende C—C-afstanden en C=C-afstanden van

de organische chemie en de bekende valentiehoeken volgt hieruit, dat bij caoutchouc de ter weerszijden van een dubbele koolstofbinding voortschrijdende koolstofketens een cis-stand ten opzichte van elkaar innemen. Bij gutta-percha en balata daarentegen staan ze in transpositie (identiteitsperiode $4.8 \text{ \AA}$).

Synthetische poly-isopreen geeft volgens de onderzoekingen van Katz geen kristaldiagram. Blijkbaar vindt in de natuur de polymerisatie gericht plaats, zoodat alle CH_3 -groepen aan dezelfde zijde van de dubbele binding komen en gelukt dit bij de synthetische polymerisatie niet. Het polymere dimethylbutadien, waarbij zich aan iedere zijde van de dubbele binding een CH_3 -groep bevindt, geeft in overeenstemming hiermee wel een kristaldiagram bij rek, alsmede ook gepolymeriseerd chloor-butadien (de halogeenaatomen oefenen blijkbaar bij de polymerisatie een richtenden invloed uit; uit de identiteitsperiode blijkt, dat hier de trans-vorm ontstaat, dupreen is dus eigenlijk chloor-gutta-percha).

Ook zonder uitrekking kan natuurlijke caoutchouc in een gekristalliseerden toestand overgaan (z.g. „bevroren rubber”). De kristallieten zijn daarbij onderling niet georiënteerd. Katz en Bing vonden, dat de kristallieten van bevroren rubber identiek zijn met die in gerekte rubber. Dat gerekte rubber bij ontspanning toch in den amorphen toestand overgaat en niet in den gekristalliseerden toestand blijft, alhoewel die eigenlijk stabiel is, kan volgens spreker worden begrepen, wanneer men bedenkt, dat de energieinhoud van gekristalliseerde gerekte rubber wel hooger kan zijn dan die van amorphe ongerekte rubber, welke weer hooger is dan die van gekristalliseerde ongerekte rubber. Op een analogie met den overgang van kubisch fijn zilverjodide in hexagonaal grof zilverjodide, alhoewel de kubische vorm de stabiele is (Verwey en Kruyt) wordt gewezen. Hier is de oppervlakteenergie de oorzaak van de anomalie, bij rubber de energie, die bij het rekken is toegevoerd.

Dr. A. van Rossem, Delft, *Nieuwere inzichten in het wezen van het vulcanisatieproces.*

De ontdekking van het vulcanisatieproces nu bijna een eeuw geleden door Goodyear en Hancock was van zuiver empirischen aard. Ofschoon in de laatste 40 à 50 jaar zeer veel onderzoek heeft plaats gevonden, kan geenszins gezegd worden, dat het wezen van dit proces voldoende is opgehelderd.

Naast een chemische theorie van het vulcanisatieproces, waarbij de vulcanisatie of aan polymerisatie of aan chemische zwavelbinding wordt toegeschreven, vindt men ook voorstanders van de meer kolloidchemische opvatting, volgens welke de vulcanisatie moet worden opgevat als een versterking van de ruwe rubber door plaatselijk gevormd eboniet.

Spreker wil niet alle theorieën behandelen, doch slechts een samenvatting geven van zijn opvatting, welke gebaseerd is op de in 1919 door Prins gegeven voorstellen. Volgens diens theorie der activeering is het zeer aannemelijk, dat naast de polymerisatie ook een condensatie onder zwavelbinding plaats vindt. Men krijgt dan de volgende mogelijkheden, welke naast elkaar kunnen plaats vinden: polymerisatie, additie van zwavel aan de dubbele binding, condensatie onder vorming van een zwavelbrug tusschen 2 koolstofatomen, al of niet gepaard gaande met dehydrogenatie onder vorming van zwavelwaterstof.

Spreker lichtte aan de hand van diverse reacties van onverzadigde organische verbindingen deze mogelijkheden toe. Op sprekers laboratorium werd door Dekker aangetoond, dat bij de vulcanisatie zwavelwaterstof ontstaat.

De gegeven theorie verklaart de meeste feiten, o. m. de groote verandering in eigenschappen tengevolge van geringe hoeveelheden zwavel. Ook past deze theorie op andere vulcanisatie processen. Bij de vulcanisatie met benzoylperoxyd wordt dit omgezet in benzoëzuur, hetwelk dehydrogenatie be- teekent. Ook hier moet men aannemen: polymerisatie gepaard gaande met dehydrogenatie en daarop volgende condensatie.

Volgens sprekers opvatting is het vulcanisatie proces in hoofdzaak te beschouwen als de vorming van *brugverbindingen* al of niet met daarin aanwezige zwavel, tusschen de lange kettingmoleculen van de ruwe rubber.

Ir. J. G. F o l, Den Haag, *Toepassingen van Latex*.

Spreker begint met een overzicht te geven van de verschillende vormen, waarin latex op het oog- blik in den handel verkrijgbaar is. Vervolgens be- handelt hij andere soorten latex, die door den fabri- kant uit genoemde handelsvormen of uit producten, zooals crêpe of sheet, uit geregenereerde rubber en uit chloropreen kunnen worden bereid. De voor- en nadeelen, die met de verwerking dezer latex-soorten gepaard gaan, worden in het kort besproken.

Na eenige algemeene opmerkingen over de ver- schillende soorten coagulatie-verschijnselen, waar- mede men bij het verwerken van latex te maken heeft, worden de verschillende fasen, waaruit de verwerking van latex tot verbruiksvoorwerpen be- staat, zooals het maken der mengsels, de coagulatie en vormgeving, het drogen en vulcaniseeren van het coagulaat, besproken. Ten slotte behandelt spre- ker een groot aantal toepassingen, die thans van latex gemaakt worden en die gedeeltelijk geheel nieuwe industrieën in het leven hebben geroepen. Spreker verwacht, dat nog vele nieuwe toepassingen in de toekomst zullen worden gevonden en hij spreekt de hoop uit, dat zijn voordracht er toe zal hebben bijgedragen de belangstelling voor deze interessante nieuwe grondstof voor de industrie te doen toenemen.

Dr. R. Houwink, Eindhoven, *De structuur van het rubbermacromolëcuul in verband met de elastische eigenschappen van rubber*.

Nadat toegelicht is, waarom men tegenwoordig in rubber vrij algemeen ketenvormige macromole- culen aanneemt, wordt duidelijk gemaakt, dat daar- naast nog verschillende verdere onderstellingen noodig schijnen om de mechanische eigenschappen van rubber te verklaren. Deze onderstellingen wor- den in de literatuur voornamelijk gemaakt met het oog op de zeer bijzondere aanzienlijke elasticiteit, het Joule-effect, het kristallijn worden bij uittrekken en de vorm van het kracht-rekdiagram. Besproken wordt in hoeverre deze verschijnselen zulke bijzon- dere onderstellingen wettigen.

De verschillende theorieën aangaande de mole- culaire structuur van rubber worden behandeld. Deze worden in drie groepen onderscheiden, n.l. (a.) de twee-fasen-theorieën, (b.) de gestrekte-keten-theo- rieën en (c.) de moleculaire-veeren-theorieën.

De verschillende elastische verschijnselen worden aan deze theorieën getoetst, waarbij als conclusie naar voren komt, dat men misschien bij de rubber- ketens een zekere mate van vrije draaibaarheid mag veronderstellen. Indien men deze onderstelling com- bineert met de kinetische theorieën ter verklaring van de aanzienlijke elasticiteit, kan althans een kwalitatief beeld van het elastische gedrag van rub- ber verkregen worden. Een bevredigende quantita- tieve verklaring is op heden nog niet mogelijk.

Dr. J. Hoekstra, Venlo, *De samenhang tusschen plasticiteit en elasticiteit van rubber*.

Onder de theorieën, welke het elastisch gedrag van rubber willen verklaren, treedt die van K. H. Meyer c.s. is den laatsten tijd sterk op den voor- grond. Deze theorie beschouwt het feit, dat lange moleculen in het algemeen een sterke thermische beweging in dwarsrichting en, bij gewone tempe- raatuur, vrijwel geen trilling in de richting der hoofd- valenties zullen vertoonen. Indien deze lange mole- kulen op enkele plaatsen verbonden zijn, zullen elastische eigenschappen optreden als van rubber. De groote steun van deze theorie ligt in de tempe- raatuuafhankelijkheid der elastische spanning, welke, bij constanten rek (0 tot 150 à 300 %) ge- meten, door Meyer en Ferri zuiver evenredig met de absolute temperatuur gevonden werd bij enkele rubbermonsters.

Deze lange-molekulen-theorie kan ook het plas- tisch gedrag van ongevulcaniseerde rubber, althans kwalitatief, verklaren.

Verder is het mogelijk, door den invloed der ver- vorming op de oriëntatie der deeltjes eenerzijds en het verband tusschen oriëntatie en resulteerenden twee-dimensionalen druk der vibreerende moleculen anderzijds na te gaan, een verklaring te krijgen van het eerste deel van het bekende kracht-rekdiagram van zachte rubber. Het resultaat eener zeer grove berekening geeft aan, dat het vibreerende molecule- deel ongeveer uit 8 isopreenresten zal bestaan.

Dr. A. J. Wildschut, Amsterdam, *Electrische eigenschappen van technische rubbermengsels*.

Berekeningen aangaande de electrische eigen- schappen van isolatiematerialen zijn alleen in zeer eenvoudige gevallen mogelijk. Bij de in de praktijk gebruikte materialen moeten de noodzakelijke gege-vens experimenteel bepaald worden.

Behandeld zijn de weerstand, diëlectrische con- stante, verlieshoek en doorslagspanning van ver- schillende rubbermengsels zoowel als van mengsels met dupreen, thiokol en mipolam.

In rubbermengsels blijven de componenten in het algemeen hun karakteristieke eigenschappen be- houden, zoolang er geen chemische binding optreedt. Voor sommige electrische grootheden kunnen deze eigenschappen relatief zijn. Vreemde bestanddeelen kunnen een zeer grooten invloed hebben, ook al zijn ze slechts in zeer kleine hoeveelheden aanwezig.

Voor een verdere ontwikkeling is kennis van den bouw der moleculen van deze isolatiematerialen noodzakelijk.

Ir. C. J. R o n d b e r g, den Haag, *Moderne arbeids- methoden in de rubberindustrie*.

Deze korte lezing was tevens bedoeld als een in-

leiding tot een bezoek aan de N.V. Rubberfabriek „Vredestein”.

Sinds de ontdekking van Hancock in het jaar 1839, dat rubber met zwavel gemengd bij hogere temperatuur in een elastisch materiaal overging, begon de ontwikkeling van de fabriekmatige verwerking van rubber. Het is hierbij opmerkelijk, hoe snel de grondprincipes van de constructies der benodigde machines werden gevonden en hoe deze praktisch ongewijzigd de huidige constructies nog geheel beheerschen. Het verschil was tot voor korten tijd gelegen in de afmetingen der machines en hun capaciteiten. Gedwongen door den fabelachtigen groei van het verbruik van rubberartikelen eenerzijds, den economischen strijd om tot lagere kostprijzen te komen anderzijds, zoeken de fabrikanten de capaciteit van hun machines op te drijven, om daardoor tot een lager loonkostencijfer te komen.

De toepassing van versnellers leidt later tot hogere eischen aan de koeling. Ten slotte zoekt men tot snellere productie te geraken en de hoeveelheid energie, welke verbruikt wordt per K.G. verwerkte rubber, te verminderen.

Aan de hand van dezen ontwikkelingsgang werd stil gestaan bij de moderne constructie van de mengwalsen, van de mixers en van de kalanders.

Daarbij komen naar voren de hoge eischen aan materiaal en constructie gesteld, alsmede de groote hoeveelheden elektrische energie, welke geconsumeerd worden bij het plasticereen van de rubber en bij het voorwarmen van de mengsels.

Uit een en ander volgt de drang, om naar arbeidsmethoden te zoeken, welke tot een geringer kostencijfer voeren. Daaruit komen voort de studies der plastikatoren. Daaruit komt ook nieuwe drang naar de verwerking van de rubber als latex of naar de verwerking van rubber in den poedervorm.

De ontwikkeling van de industrie ter bereiding van synthetische rubber, waarvan vooral de bestendigheid tegen olie een stimulans voor hun toepassing is, stelt den constructeur nieuwe eischen voor de mengmachines.

Na de mengmachines volgde een bespreking van de kalanders, de spreaders en de spuitmachines.

Ten slotte werd stilgestaan bij de toepassing van het warme vulkanisatie procédé. Hierbij werd o.m. gesproken over de octrooien, welke Vredestein in zijn rubber-schoenfabricage toepast.

Eerst om circa een uur werd het symposium des Zaterdags door den voorzitter officieel gesloten, waarna Prof. Dr. G. van Iterson nog een kort woord van dank richtte tot Dr. de Boer voor zijn leiding en tot Dr. Houwink voor zijn bemoeiingen bij de organisatie van de bijeenkomst.

Zaterdags des namiddags begaf een gedeelte der deelnemers zich naar de *Rijksrubberdienst te Delft* om deze instelling te bezichtigen en zoowel het verwerken als de keuring van rubber nader te bestudeeren. Een ander gedeelte vertrok per autobus naar het restaurant Lommerrijk voor een gemeenschappelijke koffiemaaltijd. Na afloop daarvan werd door deze groep een bezoek aan de *Rubberfabriek Vredestein te Loosduinen* gebracht. Hier werd de verwerking van rubber in al haar stadia gedemonstreerd; de moderne machines en verzorgde fabricage-metho-

den wekten de bewondering van allen op. De vermoeide bezoekers verzamelden zich omstreeks 4 uur in de Directie-kamer, alwaar hun op'bijzonder gastvrije manier door de Directie een verkwikking werd aangeboden.

De wederzijdsche dankwoorden van den Directeur F. Schiff en den voorzitter gaven nogmaals ervan blijk, hoezeer industrie en wetenschap elkander apprecieeren kunnen.

In welke mate het contact tusschen wetenschap en praktijk, zooals dat gedurende het symposium tot stand is gekomen, van de zijde der Technische Hoogeschool op prijs wordt gesteld, bleek wel zeer overtuigend uit de woorden van den president-curator der T. H., Ir. J. F. de Vogel, gesproken aan de lunch op Vrijdag 2 Oct. Deze hartelijke en aanmoedigende woorden zullen voor het Bestuur der Sectie ongetwijfeld een spoorslag zijn om op den ingeslagen weg verder voort te gaan.

Ten slotte moge nog gememoreerd worden hoezeer ook op het gemeenschappelijke diner in Hotel Terminus te Den Haag, des Vrijdagsavonds, in talrijke toespraken de dankbaarheid tot uiting werd gebracht, dat in ons land blijkbaar aanwezig zijn het initiatief, de kennis, de kunde, de gelegenheid en de belangstelling om een dergelijk symposium op te zetten en te doen slagen.

De Secretaris.

Eindhoven, 8 Oct. 1936.

CHEMISCHE KRINGEN.

Amsterdamsche Chemische Kring. Dr. W. de Groot, uit Eindhoven, zal op Vrijdag 6 Nov. a.s. des avonds te 8.15 uur in het gebouw van den Keuringsdienst van Waren, Keizersgracht 732-734, Amsterdam (C.), een voordracht houden over: „Optische bepaling van de Van der Waalskrachten” (met demonstratie).

* * *

Amsterdamsche Chemische Kring. In de vergadering van 16 October 1936 sprak Ir. Jan Straub, scheikundige-plaatsvervangend directeur van den Keuringsdienst van Waren, over *keuring van wijnen*.

De druif, zoo zeide spreker, is een vrucht met weinig geur en smaak. De wijn daarentegen heeft een krachtigen geur en smaak, waarvan het karakter voor een groot deel bepaald wordt door de wijze, waarop gisting en rijping worden geleid, door verdere bijzonderheden in de bereidingswijze en door onderscheid in plaatselijke omstandigheden.

Door al deze verschillen ontstaat niet alleen een groot verschil in kwaliteit der wijnen, dat voor velen gemakkelijk te proeven is, maar het is voor geoefende proevers zelfs mogelijk de herkomst van wijnen naar den smaak vast te stellen, niet alleen het land van oorsprong, maar veelal zelfs de landstreek. Naast zulk een, altijd eenigszins subjectief oordeel, levert het scheikundig onderzoek van wijnsorten objectieve gegevens, die over de herkomst van de wijnen, over versnijding, namaak, water-toevoeging inlichten. Op deze punten ging spreker nader in, ook in verband met in de laatste jaren ontwikkelde nieuwe methoden van chemisch onderzoek.

Door een en ander is nu de praktische mogelijkheid geschapen den eisch te handhaven, dat de aanduiding van wijnen op het etiket in overeenstemming is met den inhoud der flesschen. Deze eisch is belichaamd in een Koninklijk Besluit, „Het Wijnbesluit van 1929”, dat op aandringen van den gevestigden wijnhandel is uitgevaardigd, om den handel te beschermen tegen deloyale concurrentie. Sinds eenige jaren heeft Nederland zich bovendien internationaal verbonden, herkomstaanduidingen voor Portugeesche, Spaansche en Fransche wijnen te beschermen, zoodat ook uit dezen hoofde voortdurend toezicht op den wijnhandel moet worden uitgeoefend.

Het meeste profijt van dit alles heeft natuurlijk de consument; immers, de Keuringsdienst, ingesteld om behoorlijke handelskwaliteit van de voornaamste levensmiddelen te garandeeren, waarborgt hem nu ook, dat op het gebied van dit luxe-artikel geen knollen voor citroenen worden verkocht.

Ir. Straub besloot met er zijn voldoening over uit te spreken, dat zulk een goede vorm van samenwerking is tot stand gekomen tusschen den ambtenaar, die de wet heeft te handhaven en de deskundigen uit het bedrijfsleven, die hem bij de beoordeeling der proeven bijstaan. Zeer sprekend zijn reeds de resultaten van eenige jaren arbeid; de geconstateerde afwijkingen in smaak en analyse worden kleiner en zij worden geringer in aantal. Langzamerhand krijgen de beunhazen, die namaak offereeren, geen kans meer; de gevestigde handelaar kan zijn taak in de maatschappij naar eer en geweten vervullen, zonder slachtoffer te worden van eigen loyaliteit, een taak, die wellicht in geen branche met meer liefde en toewijding wordt uitgeoefend dan hier, waar het om een zoo mooi en zoo fijn gevarieerd product als wijn gaat.

Bossche Chemische Kring. Op Vrijdag 16 October sprak voor dezen kring Dr. W. de Groot (Eindhoven) over: „Het periodiek systeem der elementen van het standpunt der kernphysica”.

Het periodiek systeem, aanvankelijk berustende op een rangschikking der elementen naar hun atoomgewicht M, bleek logischer te moeten worden beschouwd als een rangschikking naar de atoomnummers Z. Door de ontdekking der isotopie bleek, dat alle atomen een M-waarde hebben, welke zeer weinig van een geheel getal (A) afwijkt. De gedachtengang van Prout volgende, beschouwt de kernphysica A als het aantal elementaire deeltjes in de kern. Volgens de hypothese van Iwanenko-Heisenberg is Z het aantal protonen, $A - Z = N$ het aantal neutronen in de kern. Verwaarloost men het massaverschil tusschen een neutron en een H-atom, dan kan men voor de bindingsenergie schrijven

$$E = AM_0 - M \quad (1)$$

waarin M_0 is de massa van het elementaire deeltje, M die van het beschouwde atoom. E is uitgedrukt in atoomgewichtseenheden. Uit de bekende relativistische betrekking (energie = massa $\times$ lichtsnelheid c) volgt, dat atoomgewicht $0.001 = 1.49 \cdot 10^{-6}$ erg = $0.93 \cdot 10^6$ Volt-elektron.

De semi-empirische theorie van Weissäcker—Bethe stelt

$$E = \alpha A - \beta(N-Z)^2/A - \gamma A^{2/3} - CZ^2/A^{1/3} \quad (2)$$

Achtereenvolgens stellen de termen voor: condensatie-energie, energie ten gevolge van verlies proton-neutron-paren, oppervlakte-energie, energie der Coulombiaansche krachten (protonen-afstooting). Hierin is C bekend, α , β en γ moeten uit empirische gegevens worden bepaald.

Uit de gelijkstelling van (1) en (2) en uit de empirische gegevens voor O^{16} en Hg^{200} volgt

$$\frac{A}{Z} = 2 + 0.015 A^{2/3} \quad (3)$$

$$\Delta = 1000 \frac{M - A}{A} = 14.0 + 14.4 A^{-1/3} + \frac{20.75}{1 + 0.0077 A^{2/3}} \quad (4)$$

De atomen met oneven A voldoen ten naastebij aan formule (3). Stelt men zich op het standpunt, dat oneven isobaren verboden zijn, dan is er geen plaats voor de elementen $43(Ma)$ en $61(Ir)$. De bestaande oneven, vrij zeldzame atomen $113 Sn$, $115 Te$, $123 Sb$, welke isobaar zijn met de minder zeldzame $113 Cd$, $115 In$ en $123 Sb$ zijn wellicht instabiel tegen β -absorptie.

Uit formule (4) laat zich een conditie van alpha-instabiliteit afleiden, nl.

$$\Delta + A \frac{\partial \Delta}{\partial A} > 1.5,$$

waaraan alle α -stralers (behalve Sa) voldoen.

Sinds 1934 zijn verschillende kernprocessen (transmutaties), bekend, welke aanleiding geven tot radio-actieve kernen (zoo genaamde kunstmatige radio-activiteit). Deze instabiele kernen zijn isobaren van bekende stabiele kernen, waarin zij door β -emissie of positron-emissie overgaan.

Langs dezen weg is het ook gelukt uit het element Uraan eenige kernen af te leiden met atoomnummer > 92 .

De transmutaties (kernreacties) zijn ook belangrijk in verband met het probleem van de genese der elementen (stercentra).

Aan het slot van zijn voordracht demonstreerde Dr. de Groot met behulp van Geiger-teller, versterker en luidspreker de vorming van kunstmatige radio-actieve kernen door beschieting met neutronen nl. $Ag + \text{neutron} \rightarrow \text{radio-actief Ag-isotoop} \rightarrow Cd$.

Op de voordracht, welke door een groot aantal leden en gasten met groote belangstelling werd gevolgd, volgde een levendige discussie, waarna de voorzitter Dr. de Groot zeer hartelijk dankte voor deze heldere voordracht op dit bij uitstek interessante en moderne gebied der physica.

PERSONALIA, ENZ.

Ir. J. E. F. de Kok. Over Ir. de Kok, die Sir Henry Deterding, als directeur-generaal van de Koninklijke zal opvolgen, schrijft de N. R. Ct.:

De heer de Kok is in 1882 te Maastricht geboren. Hij doorliep de Koninklijke Militaire Academie te Breda en trad in 1902 als tweede luitenant in dienst bij de infanterie van ons leger in Nederlandsch-Indië. In 1904 vertrok hij naar Delft om zich te wijden aan de studie der chemie. Het diploma voor scheikundig ingenieur verkreeg hij, onder vermelding met lof, in 1908. In hetzelfde jaar werd hij benoemd tot bedrijfsingenieur bij de Koninklijke en aan deze maatschappij heeft hij zijn verdere leven al zijn krachten gewijd. Zijn groote bekwaamheid, zijn energie en zijn toewijding hebben hem snel omhoog gebracht en hem geleid tot de hooge positie van directeur-generaal van het groote concern.

In 1921 werd de heer de Kok directeur van de Koninklijke en van de Bataafsche, en in den loop der jaren bekleedde hij verschillende commissariaten van buitenlandsche petroleummaatschappijen. Hij maakte enkele inspectiereizen naar Nederlandsch-Indië om zich op de hoogte te stellen van den gang van zaken daar te lande.

De nieuwe directeur-generaal van de Koninklijke heeft reeds groote belangstelling getoond voor de Nederlandsche luchtvaart. Hij is lid van den raad van commissarissen der K.L.M. en zeer onlangs werd hij, als opvolger van ir. J. F. de Vogel, gekozen tot voorzitter van de Koninklijke Nederlandsche Vereniging voor Luchtvaart. Ir. de Kok is zelf ook een ervaren sportvlieger. Nog slechts enkele weken geleden heeft hij in zijn eigen toestel een vliegtocht naar Egypte en Noord-Afrika gemaakt.

Het ligt in de bedoeling, dat de heer de Kok in den Haag gevestigd zal blijven.

Aan de Universiteit te Leiden zijn geslaagd: voor het doctoraal-examen wis- en natuurkunde, hoofdvak chemie, de heer E. J. Arlman; voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde L mejuffrouw J. E. Schouten.

Aan de Universiteit te Utrecht zijn geslaagd voor het doctoraal-examen wis- en natuurkunde, hoofdvak pharmacie, de dames C. B. M. Crebolder en E. M. M. A. van Nunen.

Bij beschikking van den minister van onderwijs, kunsten en wetenschappen is in vasten dienst benoemd tot hoofdassistent bij de anorganische scheikunde aan de Rijksuniversiteit te Leiden Dr. J. P. Werre.

Aan de Technische Hoogeschool te Delft waren op 15 October j.l. ingeschreven 1480 studenten (v. j. 1589) waarvan voor de studie van scheikundig ingenieur 271 (v. j. 299). Voor de eerste maal werden ingeschreven 311 studenten (v. j. 313), waarvan voor de studie van scheikundig ingenieur 46 (v. j. 57).

Bij de Algemeene Landsdrukkerij te 's-Gravenhage is verschenen: Chemische strijdmiddelen door Dr. A. P. J. Hoogveen.

CORRESPONDENTIE, ENZ.

Symposium voor sterinen en geslachtshormonen. De aandacht zij er op gevestigd, dat alle leden der Nederl. Chem. Vereniging toegang hebben tot de vergaderingen der Nederl. Ver. v. Biochemie (Sectie der Nederl. Chem. Ver.).

VERBETERING.

Op blz. 632, regel 41, staat: van algemeen nut, lees: instellingen van algemeen nut. Achter „instellingen” op regel 40 een komma te plaatsen.