

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. — Centrale Commissie voor het Analyst-examen. — Sectie voor kolloïdchemie. — Sectie voor fysische chemie. — Aangeboden betrekkingen, werk, subsidies, enz. — Gevraagde betrekkingen. — Plaatsing in werkverschaffing. — Volontairsplaatsen, enz. — Mededeelingen van de Redactie — Dr. G. Lob; De vorm der hoogpolymere moleculen in oplossing. — Ir. J. Bontebal, Oiticica-olie. — Boekaankondiging. — Chemische kringen. — Personalialia, enz. — Ter bespreking ontvangen boeken. — Correspondentie, enz. — Vraag en aanbod. — Snelle publicatie. — Tijdschriftenlijst. — Dr. Ir. S. H. Bertram, Rectificatie.

MEDEDEELINGEN VAN HET SECRETARIAAT DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING

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

Nieuw lid.

Het in het Chemisch Weekblad van 26 September 1936 onder 148 genoemde candidaat-lid is thans aangenomen als gewoon lid.

Candidaat-leden:

77. Alsche (W. J.), chem. cand., Utrecht, R. Schumannstraat 50; voorgesteld door Dr. Th. Strengers en Dr. R. C. Kanter, beiden te Utrecht.
78. Spier (H. L.), techn. stud., Delft, Oude Delft 21; voorgesteld door Dr. Ir. F. Ph. A. Tellegen en Ir. J. J. van der Spek, beiden te Delft.
79. Steenis (J. van), chem. stud., den Haag, Patrijslaan 30; voorgesteld door Dr. J. P. Werre en Dr. W. P. Jorissen, beiden te Leiden.
80. Oatfield (Dr. Harold), Wilmington, Delaware (U. S. A.), 410 W 9th Street, chemist E. I. du Pont de Nemours & Co.; voorgesteld door Dr. C. A. Lobry de Bruyn te Amsterdam en Dr. T. van der Linden te Hilversum.
81. Strobos (J. F.), chem. cand., Amsterdam-W., Admiraal de Ruiterweg 2041; voorgesteld door Dr. H. Gerding en drs. N. F. Moerman, beiden te Amsterdam.
82. Overbeek (Mej. A. W. C.), cand. scheik. ing., Rotterdam-C., Graaf Florisstraat 19 B; voorgesteld door drs. J. Th. G. Overbeek te Utrecht en Ir. P. M. Heertjes te Delft.

Veranderingen aan te brengen in de ledenlijst 1936.

- Blz. 40: Frahm (Ir. E. D. G.), Batavia-C., Java (N. O.-I.), Kebon Sirih 31.
 „ 42: Ghijsen (Ir. W. L.), Nijmegen, Weezenlaan 193, ing. b. Smit & Co.'s Transformatorenfabriek.
 „ 46: Hellemans (Dipl. Ing. R.), Nijmegen, Vondelstraat 27.
 „ 58: Leckie (Dr. A. J.), Emaney, Pully-Nord (près Lausanne), Zwitserland, Avenue de Bellevue (verlofadres).
 „ 81: Tamsma (drs. A. F.), Groningen, Moesstraat 70a.
 „ 86: Vrijling (Dr. J. J.), Venlo, Parade 64, leeraar R. H.B.S.
 „ 88: Weidinger (Dr. A.), Amsterdam-C., Amstel 244.
 „ 90: Witsenburg (Ir. A. J. E.), Hamburg 8 (Deutschland), Sandtorquai 10, c.o. Daarnhouwer & Co. G. M. B. H.

Dr. T. VAN DER LINDEN,

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

Centrale Commissie voor het Analyst-examen.

Ondergeteekende deelt mede, dat zijn adres thans is Adriana-laan 163, Schiebroek (Post Rotterdam-Noord).

In laboratoriumtijd is hij in den regel telefonisch te bereiken onder Nr. 35000 Rotterdam (Nederl. Handels-Hoogeschool).

J. VAN DER LEE,
Secr. Centr. Commissie v. h.
Analyst-examen.

Sectie voor kolloïdchemie.

Het bestuur stelt zich voor om op 29 Dec. a.s., ter gelegenheid van de Algemeene Vergadering der Nederlandsche Chemische Vereeniging, te Amsterdam, in samenwerking met de Sectie voor Fysische Chemie een gezamenlijke vergadering te beleggen.

Leden, die hier een voordracht wenschen te houden, worden uitgenoodigd zich vóór 7 Dec. a.s. bij ondergeteekende aan te melden onder opgave van titel en geschatten tijdsduur der voordracht.

De Secretaris, R. HOUWINK,
Uiverlaan 7, Eindhoven.

Sectie voor Fysische Chemie.

Het bestuur stelt zich voor, in December a.s., ter gelegenheid van de Algemeene Vergadering der Nederl. Chem. Ver., in samenwerking met de Sectie voor Kolloïdchemie een vergadering te beleggen.

Leden, die op deze bijeenkomst een voordracht wenschen te houden, worden uitgenoodigd zich bij ondergeteekende aan te melden onder opgave van den titel der mededeeling en den geschatten tijdsduur.

De Secretaris, J. P. WERRE,
Lammenschansweg 20, Leiden.

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

Jonge academisch gevormde scheikundige gezocht als technisch vertegenwoordiger voor een industriële onderneming: zoo mogelijk met eenige ervaring in het vervak. Brieven a. h. Secretariaat der Ned. Chem. Ver., Willem Witsenplein 6, 's-Gravenhage.

Klein laboratorium zoekt chemicus, bekend met bacteriologisch onderzoek. Brieven aan het Redactie-bureau, Zoeterwoudsche Singel 18, Leiden.

Gevraagde betrekkingen *) (plaatsing gratis voor le'en).

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

**) Men raadplege ook steeds de advertenties.

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

No. 94. Dr. in de scheikunde te Amsterdam is bereid lessen te geven in schei- en natuurkunde bij het gymnasium en middelbaar onderwijs en met studenten te repeteeren: anorg., organ., fysische en physiol. chemie.

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

No. 136. Chem. drs., physico-chemicus, kristallograaf, ook analytisch en anorganisch-chemisch goed onderlegd, met tweejarige ervaring in pharmaceutisch bedrijf, zoekt anderen werkkring.

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

No. 300. Scheik. ing., dipl. Zürich 1934, zoekt plaatsing bij chemisch bedrijf (lieft verkoop- of propaganda-afdeeling) of octrooibureau. Zeer goede talenkennis (Fr., D., Eng., Ital.). Ook Indië of buitenland.

No. 332. Vr. scheik. ing., diploma Delft 1926, ervaring organisch-synthetisch werk en fabriekslab., onderwijs, zoekt werkring, ook eventueel in meer administratieve richting.

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.

No. 451. Vrouw. scheik. ing., diploma 1927 (met lof), praktijk org. praep. werk, textielonderzoek, zoekt betrekking.

Plaatsing in werkverschaffing door bemiddeling der Commissie voor Tewerkstelling en Crisisfonds.

Voor werklooze chemici, die over eenige jaren ervaring na hun laatste examen beschikken, worden werkobjecten van technische strekking gezocht. Over organisatie en voorwaarden zie men het Chem. Weekblad van 21 Maart 1936, pag. 179.

Het werk kan beloond worden met f 1.300 à f 1.700 per jaar.

Aan verenigingen en industrieën, die in het algemeen bereid zouden zijn een chemicus onder nader te omschrijven voorwaarden te laten werken, wordt verzocht, zich aan de Commissie T. & C. voorloopig bekend te maken, terwijl ook werklooze chemici, afgestudeerd aan Universiteit of Hoogeschool, die meenen voor deze plaatsingen in aanmerking te kunnen komen, schriftelijk bericht kunnen inzenden aan het Bureau van genoemde Commissie, gevestigd Willem Witsenplein 6, den Haag.

VOLONTAIRSPLAATSEN DOOR BEMIDDELING DER COMMISSIE VOOR TEWERKSTELLING EN CRISISFONDS.

De Commissie voor Tewerkstelling en Crisisfonds, Willem Witsenplein 6, den Haag (spreekuur: ieders Donderdag van 1.30 tot 3 uur) maakt afgestudeerde 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 October onder de auspiciën der Commissie werkzaam 26 personen, van welke 20 in hoogeschoollaboratoria, 6 in practijk- of fabriekslaboratoria.

B. Anorg.-chem. lab. der Universiteit, Hugo de Grootstraat 27, Leiden. Directeur: Prof. Dr. A. E. van Arkel. Onderwerp: algemeene problemen, der ionentheorie, speciaal niet-waterige oplossingen. Afdeeling Dr. W. P. Jorissen; onderwerpen: explosieve reacties, autoxydatie, geïnduceerde oxydatie, uitdoovende atmosferen voor vlammen. Schriftelijke aanmelding bij Prof. van Arkel, resp. Dr. Jorissen en bij de Commissie T. & C.

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

H. Laboratorium voor technische botanie, Poortlandlaan 67, Delft. Onderwerp: Anisotrope zwelling. Schriftelijke aanmelding bij Prof. Dr. G. van Iterson Jr., Delft en bij de Commissie T. & C.

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

K. Scheikundig laboratorium der Koninklijke Militaire Academie, Singelstraat 10, Breda. Onderwerp in overleg te kiezen, betrekking hebbende op: explosieve stoffen, metaalligages, smeermiddelen, water, mortels, verfstoffen. Schriftelijke aanmelding bij Prof. Ir. W. Th. Clous en bij de Commissie T. & C.

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. Sjollema. Onderwerp: micro-analytische methoden in verband met biochemische onderzoekingen, keuze na overleg. Schriftelijke aanmelding bij Prof. Sjollema 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.

Mededeelingen van de Redactie.

Men wende zich tot het Redactie-bureau (Zoeterwoudsche Singel 18, Leiden) uitsluitend schriftelijk.

De hooftredacteur is telefonisch (No. 1449) het beste te bereiken des morgens tusschen 8 u. en 8 3/4 u. en 's namiddags tusschen 5 u. 30 en 7 u. 30.

Organisch-chemische nomenclatuur. De aandacht van hen, die een verhandeling voor het Chem. Weekblad willen inzenden, wordt gevestigd op de aanwijzingen, gegeven inzake de nomenclatuur van organische verbindingen in het ontwerp-normaalblad opgenomen in het Chem. Weekblad van 3 Februari 1934. Uitvoerijsere mededeelingen vindt men in het Chem. Weekblad van 6 Aug. 1932.

Men wordt dringend verzocht zich aan de daargenoemde regels te houden

541.182.02 DE VORM VAN HOOGPOLYMERE MOLECULEN IN OPLOSSING

door
G. LOB.

De bespreking van dit onderwerp kan het best geschieden aan de hand van het volgende schema: I. Het werk van Staudinger en zijn school; II. Het werk van Signer; III. Theoretische beschouwingen over de viscositeit van oplossingen; IV. Slotbeschouwingen.

I. -Het werk van Staudinger en zijn school¹⁾.

Van het enorm aantal experimenten en publicaties (circa 140 mededeelingen) van Staudinger en zijn leerlingen zijn verschillende van belang voor dit onderwerp. Zij zullen besproken worden in onderstaande volgorde:

1. De strijdvraag: macro-molecuul of micel?;
2. Indeeeling van de colloïden; 3. De viscositeits-wet;
4. Polystyrolen.

1. De strijdvraag: macromolecuul of micel?

Vóór 1920²⁾ werd algemeen aangenomen, voornamelijk op grond van osmotische bepalingen van het moleculair-gewicht, dat stoffen als caoutchouc, zetmeel, eiwit en cellulose een zeer hoog moleculair-gewicht bezaten.

Daarna is echter twijfel gerezen of deze gewichten werkelijk de moleculairgewichten waren, want bij de zeepen had men opgemerkt, dat betrekkelijk laag-moleculaire stoffen soms in oplossing groote colloïdale deeltjes vormden. Derhalve heeft men gezocht naar nieuwe onderzoeksmethoden, o. a. de röntgenografische³⁾. De elementair-cel van gekristalliseerde cellulose bleek klein te zijn⁴⁾, reden waarom men deze verbinding en eveneens andere, als laagmoleculair ging kwalificeeren (Karrer⁵⁾, Herzog⁶⁾). Door traliekrachten worden de kleine bouwstenen tezamen gehouden tot een kristalliet, terwijl zij in oplossing micellen vormen van dezelfde grootteorde als de kristallieten, hetgeen volgde uit experimenten respectievelijk over de interferentieverschijnselen in het röntgendiagram en over de diffusiecoëfficiënten (theorie van Herzog).

Echter bewees Staudinger⁷⁾ bij poly-oxy-methylenen, dat een kleine elementair-cel niets zegt, daar bij deze verbindingen, waarvan langs chemischen weg (afbraak met azijnzuuranhydride o. a.) aangetoond werd, dat zij uit een keten van formaldehyd-moleculen bestonden, eveneens een kleine elemen-

tair-cel gevonden werd. De elementair-cel is dus niet de begrenzing van een organisch molecuul, het is een zuiver geometrisch begrip, de kleinste zich herhalende bouwsteen van het molecuul.

W. Bragg⁸⁾, Müller en Shearer⁹⁾ toonden aan, dat moleculen van normale paraffinen en hun derivaten in gekristalliseerden toestand een langgerekten zigzag-vorm hebben. Hierop steunende ontwierpen Sponsler en Dore¹⁰⁾ een model voor cellulose, waarin lange ketens van glucose-moleculen (primaire valentieketens) door de secundaire valentiekrachten van de zuurstofatomen samengebundeld zijn tot kristallieten. Later is door Haworth¹¹⁾ aangetoond, dat men niet met glucose-, doch met cellobiose-resten te doen heeft.

Meyer en Mark¹²⁾ werkten dit model nader uit en verbeterden het aanzienlijk (o. a. vonden zij b.v., dat de cellobiose-rest in het centrum van elke elementair-cel verschoven is ten opzichte van de overige resten, waardoor de interferentieverschijnselen verklaard kunnen worden). Zij beschouwen cellulose te zijn opgebouwd uit 40—60 hoofd-valentieketens, ieder bestaande uit 60—100 glucose-resten. De hoofd-valentieketens zijn aan elkander gebonden door cohaesie-krachten (krachten van v. d. Waals), en blijven in oplossing aan elkaar verbonden, zoodoende een micel vormend (bij het oplossen heeft er eerst intra-micellaire zwelling plaats, daarna oplossing; de kristallijne micellen gaan dus niet als zoodanig, onveranderd, in oplossing).

De auteurs baseeren deze opvatting op de Wet van Dunkel¹³⁾ over de additiviteit van de moleculaire cohaesie, welke zegt, dat de energie, noodig om een vaste stof in dampvorm te brengen (mol. verdampingswarmte), additief uit de incrementen van de groepen te berekenen is. (B.v. —CH₃, 1790 cal.; —>CH₂, 990 cal.; —OH, 7250 cal., enz.).

Daar nu cellulose een zeer hoge mol. cohaesie heeft, kan het ondanks zijn kleine elementair-cel niet uit kleine bouwstenen zijn opgebouwd.

De micellaire kracht (moleculaire cohaesie) van een keten van 60 glucose-resten bedraagt 60 · 24.000 = circa 1.500.000 cal. en deze hoge waarde is volgens de opvatting van Meyer en Mark de oorzaak van de micel-vorming.

De Wet van Dunkel geldt echter alleen bij den overgang van vast naar damp, niet van vast naar oplossing en men mag er dus geen conclusies uit trekken omtrent het instandhouden van de micellen in oplossing, zooals Meyer en Mark hierboven ten onrechte doen.

In tegenstelling met deze opvattingen over den micellairen bouw van hun colloïd-deeltjes, analoog aan de zeepen, zegt Staudinger dat de hoogmoleculaire verbindingen zijn opgebouwd uit macromole-

¹⁾ 1—140, Mitteilungen über hochpolymere Verbindungen, vnl. gepubliceerd in de Ber. 1924—1936. Zie ook zijn boek: „Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Kautschuk und Cellulose“, Berlin, 1932.

²⁾ W. A. Caspari, J. Chem. Soc. 105, 2139 (1914); W. Biltz, Ber. 46, 1532 (1913).

³⁾ P. Scherrer, vgl. Zsigmondy, Kolloidchemie, 3 Aufl., S. 408 (1920); R. O. Herzog en W. Jancke, Ber. 53, 2162 (1920) en Z. physik. Chem. 139, 235 (1928).

⁴⁾ M. Polanyi, Naturwissenschaften 9, 228 (1921).

⁵⁾ P. Karrer, Polymere Kohlenhydrate, Leipzig, 1925.

⁶⁾ R. O. Herzog, Ber. 58, 1254 (1925).

⁷⁾ H. Staudinger, H. Johner, R. Signer, J. Hengstenberg en G. Mie, Polymere Formaldehyde, Z. physik. Chem. 126, 425 (1927).

⁸⁾ W. H. Bragg, Deuxième conseil de chimie (Inst. internat. de chimie Solvay), Bruxelles, 1925.

⁹⁾ A. Müller en G. Shearer, J. Chem. Soc. 123, 2043, 3152 (1923).

¹⁰⁾ O. L. Sponsler en W. H. Dore, Colloid Symposium Monograph 1926, 174.

¹¹⁾ W. N. Haworth, J. Soc. Chem. Ind. 1927, 299 T.

¹²⁾ K. H. Meyer en H. Mark, Ber. 61, 595, 1932 (1928); zie ook het boek van deze auteurs: „Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe“, Leipzig, 1930; K. H. Meyer, Z. angew. Chem. 41, 935 (1928) en Naturwissenschaften 16, 781 (1928); H. Mark, Physik und Chemie der Cellulose, Berlin, 1932.

¹³⁾ M. Dunkel, Z. physik. Chem. (A) 138, 42 (1928).

culen, de zgn. colloïd-moleculen. Een macromolecuul is een molecuul met hoog molecuulair-gewicht, waarin alle atomen door normale co-valenties gebonden zijn. Volgens Staudinger hebben wij dus te maken met lange, dunne ketting-moleculen en niet met meer of minder gesolvateerde micellen. Deze macromoleculen kunnen evengoed tot kristallisatie komen, daar zij dan parallel gaan liggen en een macromolecuul-tralie vormen, waarvan de bouw veel overeenkomst vertoont met de oudere kristallieten van Sponsler en Dore. Dat de macromoleculen ondanks de sterke intra-moleculaire krachten, welke verdamping verhinderen, afzonderlijk in oplossing gaan, komt door solvatatie, waardoor deze krachten overwonnen worden. Het bewijs voor dezen macromoleculair-bouw wordt geleverd door chemische methoden: syntheses van polymeerhomologe reeksen, overvoering in polymeer-analoge derivaten (b.v. zachte reductie, acetylering, nitreering), en de eindgroepbepalingen (niet zeer nauwkeurig). Een verdere groote steun voor den macromoleculair-bouw is de geringe temperatuur-afhankelijkheid van de viscositeit; bij een micellair-bouw moesten de micellaire krachten snel verbroken worden, zoodat η sterk af zou nemen. Ook het gelijkblijven van η in verschillende oplosmiddelen is een bewijs tegen sterke solvatatie van micellen, n.l. dan zou η grooter worden als de affiniteit van de stof tot het oplosmiddel grooter wordt.

Hiertegenover bestaan nog enkele bezwaren, zooals b.v. de twijfel of er bij de overvoering in polymeer-analoge derivaten geen nevenreacties optreden, die het beeld verduisteren. Verder is b.v. bekend, dat oliezuur micellen vormt, bij reductie echter ontstaat stearinezuur met micellen van ongeveer dezelfde grootte; dit zou een bewijs moeten zijn voor een macromoleculair-bouw?

Voor al bij stoffen met dipolen is er nog bezwarend materiaal tegen Staudinger's opvatting, doch algemeen wordt op het oogenblik toch wel bij homoeopolaire stoffen de macromoleculaire bouw aangenomen.

2. De indeeling van de colloïden.

Algemeen verdeelt men de colloïden in: *lyophile* colloïden of *emulsoiden* en *lyophobe* colloïden of *suspensoiden*. De hoogpolymere stoffen behooren tot de eerste groep.

Staudinger onderscheidt bij organische stoffen *micellair-* en *moleculair-colloïden*, waarbij het deeltje dus respectievelijk opgebouwd is uit micellen of uit macromoleculen. Een andere verdeling is: *sphero-colloïden*, bolvormige deeltjes, welke de wetten van Einstein en van Poiseuille volgen, geringe zwelling bij het oplossen; *lineaire colloïden*, meer langgestrekte deeltjes, met een hooge viscositeit, welke stijgt met de lengte van het molecuul; zij vertoonen afwijkingen van de wetten van Einstein en van Poiseuille, groote zwelling vóór het oplossen. Micellair-colloïden kunnen tot beide groepen behooren, molecuulair-colloïden echter meestal tot de laatste.

Men onderscheidt verder *homoeopolaire* en *heteropolaire* hoogmoleculaire verbindingen; tot de eerste behooren koolwaterstoffen, aethers, esters, tot de tweede zouten van organische zuren of basen, enz. Voorbeelden zijn resp. rubber en eiwit.

Staudinger verdeelt de hoogmoleculaire verbindingen verder naar hun grootte in: a. *hemicolloïden*,

mol.gew. circa 1000—10.000, polymerisatie-graad 20—100; lengte 50—250 Å; zij volgen de wet van Poiseuille en vertoonen geen zwelling en geen elasticiteit; b. *mesocolloïden*, tusschenverbindingen, polymerisatie-graad 100—1000, lengte 250—2500 Å; c. *eucolloïden*, polymerisatie-graad > 1000, lengte > 2500 Å (maximum tot nu toe $\pm 1 \mu$), afwijkingen van de wet van Poiseuille treden op, zwelling, elastisch.

De langgerekte macromoleculen zijn door hun geringe dikte ultra-microscopisch niet zichtbaar, ondanks hun groote afmetingen.

3. De viscositeitswet.

a. Noemt men de viscositeit van een oplossing met concentratie $c : \eta_c$, en de viscositeit van het oplosmiddel: η_0 , en heeft men te doen met oplossingen van stoffen, welke tennaastebij bolvormige deeltjes bezitten, dan geldt de wet van Einstein¹⁴):

$$\eta_c = \eta_0 (1 + aN\varphi/v) \text{ waarin } a = 5/2,$$

of in een anderen vorm geschreven :

$$\frac{\eta_c}{\eta_0} - 1 = 5/2 \varphi (\varphi = \text{eigenvolume der opgeloste deeltjes}).$$

Men noemt nu $\frac{\eta_c}{\eta_0} = \eta_r$ de *relatieve viscositeit*, en $\frac{\eta_c}{\eta_0} - 1 = \eta_{sp}$ de *specifieke viscositeit*, dit is dus de viscositeits-verhooging, welke het oplosmiddel verkrijgt, gedeeld door de viscositeit van het oplosmiddel.

Volgens deze wet is derhalve de spec. viscositeit van dergelijke oplossingen alleen afhankelijk van de concentratie (uitgedrukt in g/l) en niet van het mol.gew. en de grootte der deeltjes. Verschillende experimenten bewijzen de geldigheid van deze wet (Bancelin¹⁵), Odén¹⁶), b.v. bij suikers is het onverschillig of men een zeker aantal moleculen saccharose in water oplost of tweemaal zooveel moleculen glucose, de spec. visc. blijft gelijk.

Deze rechtevenredigheid tusschen viscositeit en concentratie geldt alleen bij groote verdunning, bij hogere concentraties gelden er andere betrekkingen, b.v. van Arrhenius¹⁷):

$$\eta_r = 10^{c \cdot K_r} \quad (K_r = \text{constante}),$$

welke wij echter verder buiten beschouwing zullen laten, daar wij steeds met verdunde oplossingen te doen hebben. In geconcentreerde oplossingen treden n.l. steeds verwikkelingen op, zooals associatie-verschijnselen of het optreden van gelen.

b. Heeft men nu echter een oplossing van ketting-moleculen, dan blijkt dat de spec. visc. niet onafhankelijk is van de deeltjes-grootte.

Dit is voor het eerst nader onderzocht in 1910 door Biltz¹⁸), die bij een rij zetmeel-, gelatine- en kleurstof-derivaten vond, dat de spec. visc. toenam met de deeltjesgrootte. Staudinger nu heeft aan de hand van talrijke experimenten (waarover later meer) dit verband nader onderzocht en kwam tot de betrekking:

$$\eta_{sp} = K \cdot M \cdot c \quad (1)$$

Dit is de viscositeitswet van Staudinger. Hij tracht het theoretisch begrijpelijk te maken door het par-

¹⁴) A. Einstein, Ann. Physik 19, 289 (1906).

¹⁵) M. Bancelin, Compt. rend. 152, 1382 (1911).

¹⁶) S. Odén, Z. physik. Chem. 80, 709 (1912).

¹⁷) S. Arrhenius, Z. physik. Chem. 1, 285 (1887).

¹⁸) W. Biltz, Z. physik. Chem. 73, 507 (1910).

tieel-volume van de deeltjes in de vergelijking van Einstein in te vullen:

$$\begin{aligned}\eta_{sp} &= K \cdot \frac{N \cdot v}{V} & (v &= \text{eigenvol. van de deeltjes,} \\ & & N &= \text{aantal deeltjes,} \\ & & V &= \text{vol. van de oplossing).} \\ &= K \cdot \frac{a \cdot N_L}{V \cdot M} \cdot v & (a &= \text{gew. van de opgeloste stof,} \\ & & M &= \text{mol. gew.,} \\ & & N_L &= \text{getal van Loschmidt).} \\ &= K \cdot c \cdot \frac{N_L}{M} \cdot v \dots \dots \dots (2)\end{aligned}$$

Indien men nu een kettingmolecuul beschouwt als een cylinder met lengte L en straal van het grondvlak $\frac{1}{2}d$, dan wordt $v = \pi \cdot (\frac{1}{2}d)^2 \cdot L$.

Ingevuld in (2):

$$\eta_{sp} = K \cdot c \cdot \frac{N_L}{M} \cdot \pi \cdot (\frac{1}{2}d)^2 \cdot L$$

In één polymeer-homologe rij is echter d constant en L is evenredig met M , dus:

$$\eta_{sp} = K' \cdot c$$

De wet van Einstein zou dus moeten gelden. Men moet echter volgens Staudinger het eigenvolume van een kettingmolecuul opvatten als een cylinder met hoogte d en straal van het grondvlak $\frac{1}{2}L$, dan is

$$v = \pi \cdot (\frac{1}{2}L)^2 \cdot d$$

Ingevuld in (2) krijgt men nu:

$$\eta_{sp} = K \cdot c \cdot \frac{N_L}{M} \cdot \pi \cdot (\frac{1}{2}L)^2 \cdot d \text{ en dus:}$$

$$\eta_{sp} = K'' \cdot c \cdot M, \text{ de wet van Staudinger.}$$

Hij neemt nu niet aan, dat een ketenmolecuul werkelijk het volume inneemt van een vlakke cylinder door een draaiing om zijn lengte-as, maar dat er, als resultante van de schommelingen, welke het molecuul uitvoert, een „werkingssfeer” van die grootte ontstaat. Of dit schommelingen zijn tengevolge van de vrije draaibaarheid van de C—C-binding (dergelijke schommelingen komen voor, b.v. langere moleculen onbestendiger tegen temp.-verhoogingen) of van het gehele molecuul, is niet bekend. De werkingssfeer is dus:

$$\varphi = \pi \cdot (\frac{1}{2}L)^2 \cdot d.$$

Een oplossing, waarbij de totale φ van alle moleculen kleiner is dan het volume van de oplossing, heet nu een verdunde oplossing of sol-oplossing. De concentratie, waarbij $\varphi = \text{vol. van de oplossing}$, heet de *grensconcentratie*, daarboven komt men in het gebied der gel-oplossingen, waarbij de moleculen elkan- der wederzijds hinderen. Men moet altijd werken in sol-oplossingen, liefst in concentraties ver beneden de grensconcentratie. Daarom waren vroeger veel metingen foutief.

Berekent men de grensconcentratie voor een oplossing van een polymeerhomoloog, dan kan men uit: $\eta_{sp} = K \cdot c \cdot M$ de η bepalen bij die conc. In één reeks zijn M en c bij gelijke η omgekeerd evenredig, dus deze *grensviscositeit* is onafhankelijk van M en geldt voor de gehele reeks. Bij polystyrolen is de grensviscositeit 0.42.

Tabel I.

Grenskonc. bij polystyrolen ($d = 1.5 \text{ \AA}$, $L = 2.5 \text{ \AA}$, van één molecuul, lengte v/d eindgroepen $= 7 \text{ \AA}$, dus totale lengte $= 2.5a + 7 \text{ \AA}$, $a = \text{polym. graad}$).							
Polym. graad	30	280	700	1400	170	1900	6000
Grenskonc. %	6.5	0.87	0.34	0.17	0.14	0.12	0.04

c. Staudinger voert nu in het begrip „grondmolecuul”. Bij hoogmoleculaire paraffinen is dit dus $-\text{CH}_2-$, bij polystyrolen $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5-$. Drukt men nu de concentratie uit in „grond-molariteiten” (1 grond-molaire oplossing bij paraffinen = 1 grond-molecuul per liter = 14 g per l = 1.4 %, ¹⁹⁾), dan heeft men de wet:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = K_m \cdot M \dots \dots \dots (3)$$

Hierin is K_m een constante voor een polymeer-homologe reeks, zij is van reeks tot reeks echter verschillend. Bij paraffinen (methyleen-polymeren) b.v. bedraagt zij 1.14×10^{-4} . Daar de eindstandige H-atomen te verwaarlozen zijn, kan men hieruit de bijdrage van 1 CH_2 -groep berekenen, want de specifieke viscositeit is additief opgebouwd uit de groepen, dus: $y = K_m \cdot 14 = 1.14 \times 10^{-4} \times 14 = 0.0016$ (in CCl_4). En nu geldt voor een paraffine met n C-atomen in de keten:

$$\eta_{sp}/c = n \cdot y \text{ of } \eta_{sp}(1.4 \%) = n \cdot y \dots \dots (4)$$

Deze betrekking geldt voor koolwaterstoffen en homoeopolaire C, H en O-houdende organische verbindingen met staafmoleculen; y is afhankelijk van het oplosmiddel (b.v. in benzol 1.2×10^{-3}), een verband tusschen y en oplosmiddel is echter niet gevonden. In het ideale geval moet de absolute viscositeit van het oplosmiddel oneindig klein zijn t.o.v. de viscositeit van de opgeloste stof, bovendien moeten de moleculen van het oplosmiddel tennaastebij bolvormig zijn en die van de opgeloste stof langgerekt.

Zijketens, welke gelijkmatig over het molecuul verdeeld zijn, hebben geen invloed op η_{sp} (wel echter 1 lange zijketen, b.v. 18-phenyl-pentatriacontaan). Zoo hebben $\text{C}_{24}\text{H}_{50}$, squalen ($\text{C}_{30}\text{H}_{50}$ met 24 keten-C-atomen en 6 CH_3 -zijketens), hydrosqualen en broomsqualen alle dezelfde η_{sp} , welke berekend kan worden uit formule (4):

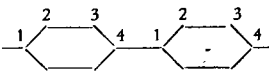
$$\eta_{sp}(1.4 \%) = 1.2 \times 10^{-3} \times 24 = 0.0286, \text{ dus}$$

$$\eta_{sp}(6.8 \% = \text{gr.mol.opl.}) = 6.8/1.4 \times 0.0286 = 0.139. \text{ Gevonden } 0.135.$$

Bij derivaten van paraffinen, bv. esters en ketonen, krijgt men:

$$\eta_{sp}/c = n \cdot y + x \quad (x = \text{factor voor de vreemde groep}).$$

Ringen, welke in de keten voorkomen, verhoogen de η_{sp} met een bepaald increment, bv. een benzol- of

een cyclohexyl-ring:  welke 4

keten-C-atomen bevat, draagt niet alleen $4 \times 1.2 \times 10^{-3}$ bij, maar dit bedrag wordt verhoogd met een increment van 4×10^{-3} (bij lage mol.gewichten) — 9×10^{-3} (bij hoogere mol.gewichten).

Zoo kan men bv. de K_m van cellulose berekenen uit viscositeitsmetingen met een paraffine en een cyclohexyl-derivaat, nl. een grondmolecuul van cellulose bevat 5 keten-atomen en een verzadigde ring, dus:

$$\eta_{sp}(1.4 \%) = 5 \times 1.2 \times 10^{-3} + 9 \times 10^{-3} = 1.5 \times 10^{-2}$$

$$\eta_{sp}(28.8 = \text{gr.mol.}) = 1.5 \times 10^{-2} \times 28.8/1.4 = 0.31.$$

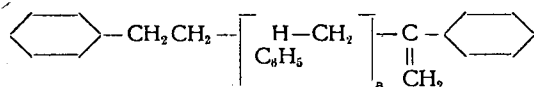
Nu is de K_m niets anders dan de spec. visc. voor mol.

¹⁹⁾ Hoewel een oplossing van 14 gram per liter organisch oplosmiddel niet hetzelfde is als een 1.4%-ige oplossing, gebruikt Staudinger deze getallen door elkaar voor dezelfde oplossing.

gewicht = 1, m.a.w. het wordt verkregen door de η_{sp} (gr.molair) te delen door het gewicht van een grondmolecuul:

$$K_m = 0.31/288 = 10.7 \times 10^{-4}, \text{ gevonden } 11.0 \times 10^{-4}.$$

Bij polystyrolen wordt de K_m dan pas constant, als men met relatief hoogmoleculaire verbindingen te doen heeft (m.g. ± 5000), want anders is de invloed van de eindgroepen te groot, zoodat bij lagere mol.gewichten de K_m grooter is naarmate het mol.gew. kleiner is. De moleculen zijn nl. 2 phenylgroepen langer, dan men op grond van den polymerisatiegraad a zou aannemen:



Hier moeten wij dus toepassen:

$$\eta_{sp}(1.4\%) = n \cdot y + x,$$

waarin n = aantal C-atomen in de keten, $y = 1.2 \times 10^{-3}$ (in benzol), x = increment van de 2 phenylgroepen.

d. Zooals reeds werd opgemerkt, zijn de K_m 's van verschillende reeksen ongelijk. Echter is ook het aantal keten-C-atomen in de verschillende grondmoleculen ongelijk. Nu voert Staudinger het begrip „keten-aequivalent-gewicht” in, dit is grooter naarmate er meer zijketens in een grondmolecuul voorkomen:

$$\text{keten-aequivalent-gewicht} = \frac{\text{mol.gew. van het grondmolecuul}}{\text{aantal keten-C's in grondmolecuul}}$$

Tegelijk hiermede ontstaat dan de grootheid $K_{aeq.}$ -constante:

$$K_{aeq.}\text{-constante} = \frac{K_m}{\text{aantal keten-C's in grondmolecuul}}$$

Deze $K_{aeq.}$ is een waarde, welke algemeen, voor alle polymeer-homologe reeksen, geldt en bedraagt circa 0.85×10^{-4} . De constantheid van deze waarde, berekend uit verscheidene reeksen, is een fraai steunpunt voor de viscositeitswet.

Een keten-aequivalente oplossing is een oplossing, welke het keten-aequivalent-gewicht in grammen per l oplossing bevat. De η_{sp} van een dergelijke oplossing kan men eenvoudig berekenen door $K_{aeq.}$ te vermenigvuldigen met het mol.gew.:

$$\eta_{sp}(\text{aeq.}) = K_{aeq.} \cdot M = 0.85 \times 10^{-4} \cdot M.$$

Dus een keten-aequivalente oplossing van squalen (derhalve $410/24 = 1.7\%$ -ig) heeft een $\eta_{sp} = 0.85 \times 10^{-4} \times 410 = 0.0349$, en derhalve: $\eta_{sp}(6.8\% = \text{gr.mol.}) = 6.8/1.7 \times 0.0349 = 0.139$. Gevonden 0.135.

e. Oplossingen van eucolloïden geven afwijkingen van de wet van Poiseuille: η afhankelijk van de stroomsnelheid, de zgn. „structuurviscositeit”. Dit vindt niet zijn oorzaak in de vaak zeer hoge η , want hemicolloïden met dezelfde viscositeit geven geen afwijking.

Bij hemicolloïden worden echter de deeltjes niet georiënteerd bij de strooming (zie II, 2) door een capillair, eucolloïden daarentegen wel: hoe sneller de stroom, des te meer oriëntatie, dus hoe kleiner η . Deze verschijnselen treden op bij meer dan 3000 keten-C-atomen, bij zeer verdunde oplossingen blijven de fouten echter meestal beneden 10 à 20 %.

4. Polystyrolen.

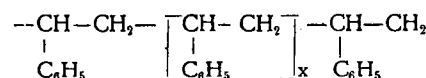
a. Aangezien deze verbindingen verreweg het meest onderzocht zijn, ook door andere onderzoekers, zal hier een kort overzicht gegeven worden van Staudinger's werk over deze stoffen, vooral daar de door hem aangegeven bereidingswijzen later zeer vaak gevolgd zijn, indien men polystyrolen in handen wenschte te krijgen.

Het zijn mengsels van polymere, verzadigde koolwaterstoffen met de formule $(C_6H_5CHCH_2)_x$. Hemicolloïden mol.gew. tot 10000 (nog kryoscopisch te bepalen), mesocolloïden mol.gew. 10000—150000, eucolloïden mol.gew. 150000—600000.

b. *Bereiding.* Bij deze verbindingen geldt de regel: hoe sneller polymerisatie, des te lager het mol.gewicht van het daarbij ontstaande polystyrol: Dus met katalysatoren (floridine, $SnCl_4$ o. a.) en hoogtemperatuur-polymerisatie ontstaan producten met lagere mol.gewichten, resp. 500—10000 (met katalysatoren) en 3000—10000 (200° — 130°). Hoe lager de temperatuur bij de polymerisatie in de warmte, des te hooger het mol.gew. van de ontstaande verbinding.

De producten zijn mengsels, zij worden eenigermate gescheiden door gefractionneerd oplossen of/en neerslaan. Als oplosmiddelen komen hiervoor in aanmerking: benzol, aceton, butanol en methanol, in deze volgorde daalt de oplosbaarheid.

De structuur van de hemicolloïde polystyrolen is:



c. *Eigenschappen.* De producten tot een polymerisatiegraad van 4 zijn vloeibaar, van 4—10 halfvaste massa's, van 10—100 witte, amorphe poeders. Er treedt geen kristallisatie op wegens asymmetrie (waarschijnlijk mengsels van diastereo-isomeren). De deeltjes in oplossing zijn macromoleculen, niet gesolvateerde micellen, want zij kunnen deelnemen aan chemische reacties zonder verandering in hun C-skelet. Zij zijn verder zeer stabiel, alleen verhitting op 150° — 200° , in oplossing met lucht-toevoer, geeft oxydatieve afbraak. De producten kunnen dus zeer geschikt in hoog-vacuüm bij 60° — 100° gedroogd worden.

De mol.gewichten zijn tot 10000 met 10 % nauwkeurigheid kryoscopisch te meten, waarbij in verschillende concentraties en oplosmiddelen dezelfde waarden gevonden zijn. De bepalingen geschieden echter het meest in benzol, in campher bv. treedt ontleding op door de hoge temperatuur.

d. *Viscositeit.* Daar kleine hoeveelheden van een product met lager mol.gewicht de mol.gewichtsbepaling zeer beïnvloeden, doch niet de viscositeit, terwijl daarentegen kleine bijmengsels van verbindingen met hooger mol.gewicht juist de viscositeit, doch niet het mol.gewicht sterk beïnvloeden, moet men zorg dragen voor een uiterst zorgvuldige fractionneering, indien men een verband wenscht op te sporen tusschen viscositeit en mol.gewicht.

Bij de hemicolloïde polystyrolen geldt in verdunde oplossing (grensviscositeit $\eta_{sp} = 0.42$, zie I, 3b) de wet van Poiseuille. Beneden de grensconcentratie is η_{sp}/c constant en onafhankelijk van het oplosmiddel (bij één stof). De K_m -constante bedraagt 1.8×10^{-4} , de $K_{aeq.}$ is dus 0.9×10^{-4} , hetgeen goed overeenkomt

met de waarde, welke men uit andere reeksen berekent. Echter is de K_m bij de verbindingen met een mol.gewicht kleiner dan 5000 allesbehalve constant door den invloed van de eindgroepen, welke een verlenging aan het molecuul geven (zie I, 3c); deze moeten in rekening gebracht worden.

De eucolloïden en mesocolloïden vertoonen afwijkingen van de wet van Poiseuille (zij vertoonen ook beide sterke zwellingsverschijnselen, elasticiteit en een stijgende gevoeligheid voor temperatuursverhogingen bij toenemend mol.gewicht). In een viscosimeter is het product van druk en uitlooptijd niet constant, men moet dus de metingen uitvoeren bij corresponderende snelheidsvervallen. Werkt men in zeer verdunde oplossingen en bij een snelheidsverval van minstens 500 (8v/3R, Kroepelin²⁰), dan blijven de fouten betrekkelijk klein.

e. *Latere experimenten.* Bij verbindingen met mol.-gewichten tot 10000 bleken de waarden, verkregen uit de viscositeitswet, goed overeen te komen met de waarden van Signer uit ultracentrifuge-metingen (zie II, 1a), daarboven echter in het geheel niet, want hoewel bij benadering η_{sp} ongeveer recht evenredig bleek met M , gaf de K_m volkomen foutieve waarden. Door uitwerking van een osmotische methode ter bepaling van het mol.-gewicht (Staudinger en Schulz²¹), welke ook bij zeer hoogmoleculaire verbindingen gebruikt kon worden, konden deze waarden aan het materiaal toegevoegd worden. Het bleek, dat zij overeen kwamen met de ultracentrifuge-waarden, waardoor het waarschijnlijk werd, dat deze het juiste mol.-gewicht gaven. De viscositeitsmetingen laten dus zien, dat men boven het mol.-gewicht 10000 geen rechte staafmoleculen heeft, maar iets anders. Het bleek nu verder, dat hoe hoger de polymerisatietemperatuur was, des te groter de verschillen waren tusschen osmotisch- en viscosimetrisch mol.-gewicht (hoewel dan juist het mol.-gewicht van de verbinding kleiner is). De verklaring, die Staudinger hiervoor geeft is: bij de viscositeitsmetingen bepaalt men de *lengte* van het molecuul en nu zijn er vertakkingen opgetreden, hoe hoger polymerisatie-temperatuur des te meer en des te groter vertakkingen (zijketens of hoogmoleculaire ringen). Dit is gemakkelijk in te zien als men de vormingswijze als een kettingreactie beschouwt met actieve radicalen als tusschenproducten.

Hierboven is een overzicht gegeven van Staudinger's arbeid op dit gebied en bij een kritische beschouwing moet men constataren, dat zijn groote verdienste is geweest het bewijs voor den macromoleculairen bouw der hoogmoleculaire stoffen, waarbij een eind gemaakt werd aan de periode van verwarring, veroorzaakt door de kleine elementaircel van deze verbindingen. En verder, wat betreft de viscositeitswet, is het van groot belang geweest, dat door het uitgebreid onderzoek van Staudinger dit probleem in het middelpunt der belangstelling getrokken is. Echter zijn de conclusies en experimenten van Staudinger aan zeer sterke bedenkingen onderhevig, waardoor de kwaliteit van zijn resultaten ongeschikt is aan de quantiteit. In de allereerste plaats moet in dit verband er op gewezen worden, dat men nooit zekerheid gehad heeft of de producten, waar-

mede men werkte wel voldoende zuiver waren, of wel dat er zich geen complicaties in de structuur daarvan voordeden. Dat zooiets lang niet uitgesloten is, blijkt al uit de latere experimenten met polystyrolen, waarover hierboven iets is medegedeeld (zie I, 4e), waarbij Staudinger zelf reeds zijn zienswijzen omtrent den vorm der polystyrolmoleculen heeft moeten herzien. Het is natuurlijk zeer moeilijk om aan bovengenoemde bezwaren bij hoogpolymere verbindingen tegemoet te treden, derhalve dient men voorzichtig te zijn met conclusies. Verder zijn in het geheele materiaal fouten van minstens 10 à 20 % aanwezig en heeft men over het algemeen zeer slordig en grof gewerkt; een nauwkeurige beschrijving der proeven ontbreekt meestal, daar de resultaten onmiddellijk in tabelvorm opgegeven worden. Zodoende kan men veelal moeilijk nagaan of b.v. de viscosimeters voldaan hebben aan de eischen voor betrouwbare resultaten (turbulentie, kinetische energiecorrectie), hetgeen bij sommige uitlooptijden ernstig betwijfeld moet worden. Ook het reeds genoemde (zie noot 19) door elkaar gebruiken van uitdrukkingen zooals „een oplossing welke 14 g per liter bevat” en „een 1.4 %-ige oplossing” sticht verwarring en wijst niet op een exacte werkmethode. Zoo is b.v. op bldz. 6, bij de berekening van de K_m van cellulose de zuurstof volkomen verwaarloosd. Het een en ander is oorzaak, dat men fraaie resultaten, zooals b.v. de overeenkomende grootte-orde van K_{aequ} bij verschillende reeksen en de gelijke η_{sp} van $C_{24}H_{50}$, squaleen, hydro-squaleen, enz. (zie resp. bldz. 7 en 6) toch nog niet als bewijs aan kan nemen voor een viscositeitswet in den vorm, zooals deze door Staudinger is gegeven. Jammer is het daarom, dat experimenten van andere onderzoekers hieromtrent ook nog geen uitsluitsel geven, hetgeen dan ook experimenteel uiterst lastig is. Verreweg het beste zijn de proeven van Meyer en v. d. Wijk²²) met normale paraffinen van C_{17} tot C_{34} , welke zeer nauwkeurig zijn uitgevoerd en resultaten leveren, welke in strijd zijn met de viscositeitswet. Men vindt hier de hyperbolische uitdrukking:

$$\eta_{sp} \times 10^6 = 145.5 M - 15981$$

Deze volkomen empirische uitdrukking geldt alléén in het gebied, waaruit ze is afgeleid, men mag niet extrapoleren. In zijn verweer wijst Staudinger er op, dat deze verbindingen te laag moleculair zijn, hetgeen inderdaad wel eenigszins het geval is. Het zou zeer interessant zijn om deze reeks verder voort te zetten, doch dit stuit op onoverkomelijke experimentele moeilijkheden, zoodat men met deze nauwkeurige proeven helaas ook nog niets bewijzen of verwerpen kan.

Carothers²³), Büchner²⁴) en van Natta²⁵) hebben alle resultaten gevonden, welke in strijd zijn met de viscositeitswet, doch na „omrekening” door Staudinger (temperatuur, concentratie) bleken hun waarden toch bij benadering de wet te volgen. Trouwens te vaak komen er feiten te voorschijn, welke tegen de wet spreken, en welke dan door een

²²) K. H. Meyer en A. v. d. Wijk, *Helv. Chim. Acta* 18, 1067 (1935); zie ook: *Z. Elektrochem.* 40, 434 (1934).

²³) W. H. Carothers, *J. Am. Chem. Soc.* 55, 4714 (1933).

²⁴) E. H. Büchner en J. P. J. Samwell, *Trans. Faraday Soc.* 29, 32 (1933).

²⁵) F. J. van Natta en E. O. Kramer, *J. Phys. Chem.* 36, 3175 (1932).

²⁰) H. Kroepelin, *Kolloid-Z.* 47, 294 (1929).

²¹) H. Staudinger en G. V. Schulz, *Ber.* 68, 2320 (1935).

verklaring van Staudinger worden achterhaald, dan dat men zich kan laten overtuigen, dat deze wet juist zou zijn.

Uit het één en ander kan men dus moeilijk conclusies trekken. Het eenige, dat vast staat, is, dat η stijgt met toenemend moleculair-gewicht, maar dit was reeds in 1910 door Biltz opgemerkt. Met zeer groote benadering kan men in het hemicolloïdale gebied wel een rechtevenredigheid tusschen η en M aannemen, hoewel solvatatie en vertakkingen uit den aard der zaak complicaties kunnen veroorzaken.

II. Het werk van Signer ²⁶⁾.

Signer, een leerling van Staudinger, is tenslotte een geheel anderen kant uitgegaan en heeft zeer belangrijke resultaten bereikt, die ons een grooten stap nader hebben gebracht tot de oplossing van het gehele probleem.

Signer nu heeft twee nieuwe grootheden in het onderzoek betrokken: 1°. De sedimentatie in een ultracentrifuge; 2°. De stroomings-dubbelbreking.

Deze verschijnselen en de bestudeering daarvan geven ook den weg aan, die mogelijk kan leiden tot eenige overeenstemming tusschen Staudinger's resultaten en de hydrodynamische berekeningen (zie III).

1°. De sedimentatie in een ultracentrifuge.

Hierbij moet men twee verschillende punten in het oog houden: a. *Het sedimentatie-evenwicht*, waarbij dus geen hydrodynamische beschouwingen meer te pas komen; b. *De sedimentatie-snelheid*.

a. *Het sedimentatie-evenwicht* ²⁷⁾. Zooals alle colloïdale dispersies, vertoonen polystyrol-oplossingen een sedimentatie-evenwicht in een ultracentrifugaal-veld. Er treedt een evenwicht op tusschen de krachten van het centrifugaal-veld en de osmotische krachten. Uit de concentratie-verdeeling kan men de osmotische krachten berekenen, en indien nu de wet van van 't Hoff geldt, welke een betrekking geeft tusschen osmotischen druk, mol.-gewicht en concentratie, dan kan men uit het sedimentatie-evenwicht de deeltjes-grootte vinden:

$$M = \frac{2 \cdot R \cdot T \ln \frac{c_2}{c_1}}{(1 - s v) \omega^2 (x_2^2 - x_1^2)}$$

s = s.g. oplosmiddel,

v = partieel specifiek vol. v/d opgeloste stof,

ω = hoeksnelheid,

x = afstanden tot de as bij conc. c .

Principieel is hierbij dus geen onderscheid met bepalingen van dampdrukverlagingen, kookpuntsverhoging en vriespuntsdaling of osmotischen druk. De drie eerste worden echter bij hoogmoleculaire stoffen onmeetbaar klein, terwijl de voordeelen van de ultracentrifuge-methode boven de osmotische druk-methode zijn: 1°. Grootter meetbereik: De benedengrens van de osmotische methode ligt bij mol.-gewicht 500, de membranen laten kleinere moleculen door. 2°. Bij de osmotische methode bepaalt men slechts een gemiddeld mol.-gewicht, indien men een polydisperse

stof heeft, met de ultracentrifuge bepaalt men de mol.-gewichten van de aparte deeltjes (polydispersiteits-analyse). 3°. In de ultracentrifuge kan men veel meer verdunde oplossingen onderzoeken dan in den osmometer; dit is van groot belang, want bij hogere concentraties geldt de wet van van 't Hoff niet streng meer.

De concentraties worden gemeten door de licht-absorptie- of refractometrische-methode, v door pyknometrische bepalingen, men bereikt een nauwkeurigheid van circa 10 %. Deze fout is nog zoo groot door de polydispersiteit van de oplossingen. Op deze wijze kan men dus de „werkelijke” moleculair-gewichten van stoffen bepalen en nu blijkt, dat bij 3 polystyrol-fracties (resp. mol.-gewicht 30.000, 80.000 en 300.000) er inderdaad ongeveer een rechtevenredigheid bestaat tusschen mol.-gewicht en η_{sp} , hoewel de K_m niet klopt met die welke berekend werd uit lagere fracties (hemicolloïden, zie I, 4). De hydrodynamische formules (Kuhn, Eisenschitz, zie III) eischen echter, dat η_{sp} bij staafmoleculen ongeveer evenredig met het kwadraat van het mol.-gewicht stijgt. Overeenstemming is hier nog niet bereikt.

b. *De sedimentatie-snelheid*. Vóór dat zich bovengenoemd evenwicht ingesteld heeft, kan men door metingen der sedimentatie-snelheid inzicht verkrijgen omtrent den vorm van de moleculen en hun wederzijdschen invloed op elkaar.

Het blijkt, dat evenals bij bolvormige deeltjes, de betrekkingen gelden:

$$s_t = \frac{dx}{dt} \cdot \frac{1}{\omega^2 x} \quad \text{en} \quad s_{20} = s_t \cdot \frac{\eta_t}{\eta_{20}}$$

x = afstand tot de as, t = tijd.

De sedimentatie-snelheid s is dus onafhankelijk van de snelheid van de centrifuge en blijft verder gedurende den geheelen duur van het centrifugeren dezelfde. De sedimentatie-constante s_{20} kunnen wij uitdrukken in de volgende vergelijking:

$$s_{20} = \frac{M(1 - s v)}{f} \quad \dots \quad (A)$$

s = dichtheid v/h oplosmiddel,

v = part. spec. vol. v/d opgeloste stof,

f = wrijvingscoëfficiënt,

M = mol.-gewicht v/d opgeloste stof.

Verder blijkt er, evenals bij bolvormige deeltjes, een verband te bestaan tusschen molecuul-grootte en sedimentatie-constante s , zelfs in zeer verdunde oplossingen, en wel is s grooter naarmate M grooter is; dit is eigenlijk niet te verwachten bij staafmoleculen.

Een groot onderscheid met bolvormige deeltjes, waar s onafhankelijk is van de concentratie, is, dat bij toenemende concentratie s sterk daalt (vooral in het begin). Tenslotte kunnen zelfs de verbindingen met hogere M bij hogere concentraties een kleinere s bezitten dan de stoffen met kleinere M .

Daar wij in sol-oplossingen werken, is deze afhankelijkheid van s met de concentratie c zeer vreemd. Pyknometrische proeven hebben laten zien, dat v bij polystyrolen onafhankelijk is van den polymerisatie-grad, de concentratie of het oplosmiddel, (het bedraagt 0.91, hetgeen ook klopt met het droge s.g.). Solvatatie is dus niet de oorzaak en daar uit chemische eigenschappen blijkt, dat M niet verandert met de concentratie, moet men aannemen, dat f toeneemt met c . Dit schrijft Signer nu toe aan een wederzijd-

²⁶⁾ R. Signer, Z. physik. Chem. (A) 150, 257 (1930); R. Signer en H. Gross, Z. physik. Chem. (A) 165, 161 (1933); R. Signer en H. Gross, Helv. Chim. Acta 17, 59, 335, 726 (1934); R. Signer, Ibid. 18, 701 (1935); zie ook: R. Signer, Trans. Faraday Soc. 32, 296 (1936).

²⁷⁾ Samenvatting ultracentrifuge: Th. Svedberg, Kolloid-Z. 67, 2 (1934).

schon invloed van de deeltjes op elkaar tengevolge van intensieve Brownsche beweging („werkings-bereik” van de moleculen daardoor zelfs evenredig met l^3). Om dit te verhinderen, zou men in nog véél meer verdunde oplossingen moeten werken, daár zou dan s onafhankelijk zijn van c ; dit is echter niet uitvoerbaar. Maar men kan uit formule (A) door meting van s de f 's berekenen bij verschillende c 's en nu blijkt f recht evenredig te zijn met c ; men kan nu zeer gemakkelijk extrapoleren op $c \rightarrow 0$ en zodoende de waarde van f en dus ook s berekenen in oneindige verdunning ²⁸⁾.

Een vergelijking van deze s met berekende waarden

²⁸⁾ Theoretisch is deze extrapolatie natuurlijk onjuist, daar de s , c -curve in het zéér verdunde gebied, waar de deeltjes elkaar niet meer wederzijds hinderen, waarschijnlijk horizontaal zal gaan lopen. En daar f omgekeerd evenredig is met s , zal de rechte f , c -lijn op dit punt eveneens horizontaal worden, aldus:

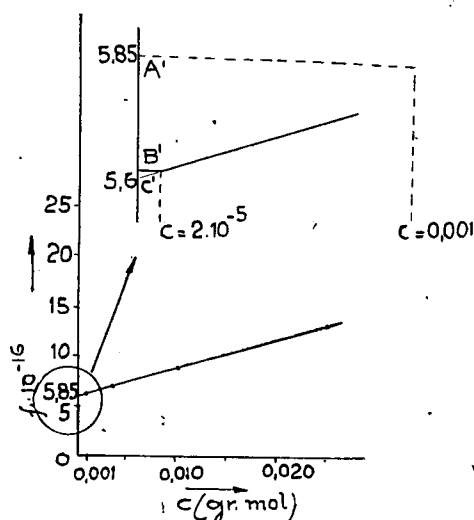
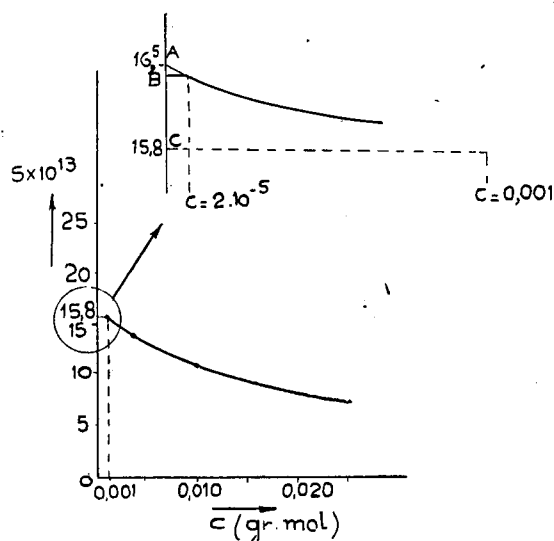


Fig. 1. Wrijvingsfactoren en sedimentatieconstanten van een polystyrol met een mol. gew. 270.000 bij verschillende concentraties in CHCl_3 .

Echter zal dit plaats hebben bij zulke enorme lage c 's (in dit voorbeeld bij $c = 0.00002$ gr.mol., indien men aanneemt, dat de „werkingsfeer” $= l^3$ is), dus zoo dicht bij de as $c = 0$, dat de geëxtrapoleerde s -waarden nooit veel van de juiste waarden kunnen afwijken, daar de afstand AB zeer klein zal zijn. In elk geval zal een dergelijke geëxtrapoleerde waarde veel dichter bij de juiste waarde liggen dan bij de laagst mogelijke concentratie (i.e. 0.001 gr.mol.) gemeten waarde (n.l. $BC > AB$).

uit hydrodynamische vergelijkingen (uit het mol.-gewicht) laat duidelijk de tekortkomingen van de hydrodynamische theorie zien. Ni. alleen als men bij de theorie ongeveer bolvormige draad-kluwens aanneemt, welke tezamen met veel oplosmiddel één of ander compacte kluit vormen, kan men overeenstemming bereiken met de gevonden waarde van s . En dat een dergelijk bolvormig deeltje *niet* aanwezig is, bewijst de afhankelijkheid van s met c , welke in dat geval niet zou mogen bestaan (dit laatste volgt zoowel uit experimenten, als uit de hydrodynamische overwegingen zelf).

Indien men de moleculen als lange staafmoleculen aanneemt, (op grond van de afhankelijkheid van s met c), dan moet men bij lage concentraties sterke glijding aannemen om het falen der hydrodynamica te verklaren; dit lijkt niet zó onwaarschijnlijk (zie III).

Een verder punt van overweging is dit: indien men bij een polydisperse stof met bollen van verschillende straal te doen heeft, dan is zelfs bij relatief hoge c 's geen onderlinge werking op elkaar te verwachten (dus een sedimentatie-curve met afzonderlijke stappen voor de verschillende grootten van bollen). Echter slepen bij polystyrolen reeds bij zeer lage c de deeltjes elkaar mede (reeds bij een c , waarin bollen zich vrij zouden kunnen bewegen); dus moet men mechanische verwarringen van de deeltjes aannemen, het kunnen geen compacte bollen, maar moeten min. of meer rechte draden zijn.

De sedimentatie-constante kan ook inzicht geven omtrent de solvatatie, als men de waarden van één polystyrol in verschillende oplosmiddelen vergelijkt. M en v blijven dan gelijk, dus bij eerste benadering is uit formule (A) te verwachten, dat de teller evenredig zal zijn met $(D_{\text{oplosmiddel}} - D_{\text{polystyrol}})$, terwijl de noemer evenredig zal zijn met $\eta_{\text{oplosmiddel}}$ (indien tenminste de solvatatie-toestand in diverse oplosmiddelen gelijk is, evenals de vorm van de moleculen in die oplosmiddelen). Dan moet dus $\frac{\eta \cdot s}{D_{\text{oplosmiddel}} - D_{\text{polystyrol}}}$ ongeveer constant zijn en dit is ook zoo voor vele oplosmiddelen. Bij afwijkingen zijn conclusies te trekken omtrent den solvatatie-toestand.

2°. De stroomings-dubbelbreking.

Deze grootheid wordt gemeten in het concentrisch-cylinder-apparaat van Couette. Ook nu weer worden de beste resultaten verkregen in verdunde oplossingen. Enkele nieuwe theorieën vormen de basis voor discussies over dit onderwerp. Boeder ²⁹⁾ beschouwt de oriëntatie van lange, starre, lineaire, anisotrope deeltjes in een stroomende vloeistof; de graad van oriëntatie is bepaald door het stroom-verval en een diffusieconstante (Brownsche beweging). De oriëntatie van de deeltjes bepaalt den uitdoovingshoek van het stelsel, de oriëntatie-graad en de eigen-anisotropie van de deeltjes bepaalt de intensiteit van de dubbele breking. Haller ³⁰⁾ neemt bolvormige deeltjes aan, welke eerst uitgerekte worden en daarna georiënteerd door de strooming, nu komt er dus een elasticiteitsfactor bij. Vergelijking van beide theorieën aan de hand van experimenten is moeilijk.

²⁹⁾ P. Boeder, Z. Physik 75, 258 (1932).

³⁰⁾ W. Haller, Kolloid-Z. 61, 26 (1932); zie ook: W. Kuhn, Kolloid-Z. 62, 269 (1933) en 68, 2 (1934). Verder: W. Guth en H. Mark, Monatsh. 65, 93 (1935).

a. *Het teeken van de stroomings-dubbelbreking.* Polystyrolen geven in vele oplosmiddelen een negatieve stroomings-dubbelbreking t.o.v. de lengte-as van het deeltje. Dit komt niet veel voor, maar dan ook altijd samen met een negatieve dubbelbreking in vasten toestand, b.v. bij rek (negatief t.o.v. de rek-richting). Daar de opgeloste deeltjes de draadmoleculen zelf zijn, moet het mogelijk zijn om uit het teeken van de stroomingsdubbelbreking te zien in welke richting (lengte- of korte as) de moleculen hun hoogste polariseerbaarheid bezitten:

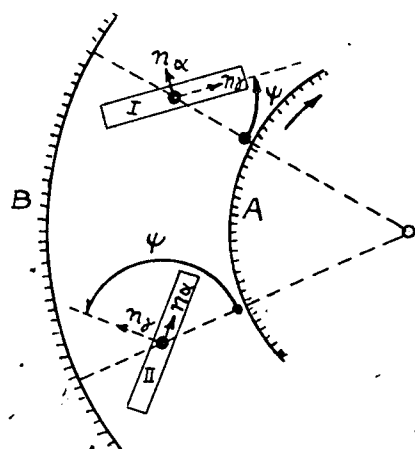


Fig. 2:

A = draaiende cylinder,
B = stilstaande "

I: deeltje met + dubbelbreking, $45^\circ \leq \psi \leq 90^\circ$.
II: " " - " " , $135^\circ \leq \psi \leq 180^\circ$.

In verband hiermede moet opgemerkt worden, dat de Boer³¹⁾ uit overwegingen omtrent den wederzijdsschen invloed van benzolringen op elkander tot de conclusie gekomen is, dat in elk geval de phenylkernen bij polystyrolen loodrecht staan op de richting van de keten (of althans om een dergelijken evenwichtsstand schommelen). Dit verklaart de sterk negatieve stroomings-dubbelbreking, want de polariseerbaarheid van benzol is in de richting loodrecht op den ring slechts half zoo groot als in de richting evenwijdig aan den ring.

b. *De intensiteit van de stroomings-dubbelbreking.*

1. Bij laagmoleculaire polystyrolen (mol.-gewicht 5000—50.000) vindt men steeds evenredigheid tusschen het stroomsnelheids-verval G en de intensiteit van de dubbelbreking $(n_\parallel - n_\perp)$, dus $(n_\parallel - n_\perp)/G = \text{constante}$ (optische anisotropie per eenheid van stroomsnelheids-verval). Deze constante stijgt met de concentratie (sneller dan rechtevenredig) en met het mol.-gewicht (ongeveer evenredig). Beneden een mol.-gewicht van 30.000 is de extinctiehoek steeds 135° , onafhankelijk van G en c , daarboven beginnen afwijkingen op te treden. Derhalve is de Brownsche beweging nog zeer effectief, in dit gebied eischt de oriëntatie-theorie, dat $n/G = \text{constant}$ en dat n stijgt met M , dit klopt dus met het experiment. De dubbelbreking van aethyloleaat, welke zeker berust op een oriëntatie van staafjes, is van dezelfde grootte-orde als van de overeenkomende polystyrol-fractie, dit is ook een steun voor de theorie van Boeder.

2. Bij hoogmoleculaire polystyrolen (mol.-gewicht 100.000—1.000.000) komen er andere dingen te voorschijn.

Hierbij krijgt men een stijging van den uitdoovings-hoek ψ zoowel met G , c en M (steeds twee van de drie constant). Dit is in overeenstemming met de oriëntatie-theorie: hoe sneller stroom, of hoe grooter deeltje of hoe meer verwarring der deeltjes (bij toenemende c), des te meer oriëntatie en dus toeneming van ψ .

Echter is bij verbindingen met een mol.-gewicht boven 300.000 n/G niet meer constant, maar n stijgt dan sneller dan G . Dit is tegen de verwachting van de oriëntatie-theorie, men zou juist een langzamer stijging van de anisotropie dan van de G verwachten. Deze afwijking van de theorie moet men volgens Signer wel als volgt verklaren: bij lagere mol.-gewichten heeft men min of meer rechte draden, dus hier heeft men met een zuiver oriëntatie-verschijnsel te doen. Echter bij hogere mol.-gewichten moet men ook de aanwezigheid aannemen van min of meer gekromde moleculen. Geometrische overwegingen verklaren, waarom de bijdrage van deze laatste tot de dubbelbreking zeer gering moet zijn; met stijgende G worden deze moleculen meer en meer recht; daarom treedt er een snelle stijging van de dubbelbreking met G op, „te snel” voor de oriëntatie-theorie.

De neiging van de moleculen om min of meer recht te worden berust waarschijnlijk deels op den weerstand tegen de vrije rotatie om de C—C-binding (b.v. bij aethaan gevonden, Eucken en Weigert³²⁾), maar verder ook op statistische gronden (analoge osmotische effecten als de fluctuaties in de concentratie van een oplossing; lang molecuul beschouwen als te zijn opgebouwd uit kleine kinetische eenheden³³⁾).

Men ziet dus, dat de oriëntatie-theorie nagenoeg alle experimenteele gegevens dekt. Een verdere controle zou kunnen geschieden door meting van het Kerr-effect (electrische dubbelbreking) en door de dichroïsme-proef van Ambronn³⁴⁾ (al of niet dichroïsme bij toevoeging van kleurstoffen). Ook het samen optreden van abnormale η met afwijkingen van ψ van 135° is een steun voor deze theorie (zie ook I, 3e).

c. *Stroomingsdubbelbreking in verschillende oplosmiddelen.* In een heele rij oplosmiddelen blijft de stroomingsdubbelbreking ongeveer gelijk, evenals η , s en de licht-strooiing.

Er zijn echter ook oplosmiddelen, waar men afwijkingen krijgt; η zeer laag, s zeer hoog, strooiing zeer sterk, dubbelbreking abnormaal klein (ψ ook zeer klein, teeken kan zelfs omkeeren).

³²⁾ A. Eucken en K. Weigert, Z. physik. Chem. (B) 23, 265 (1933).

³³⁾ Indien men een suikerkristal op den bodem van een beker-glas met water brengt, dan zullen na verloop van tijd de suikermoleculen alle door de oplossing verdeeld zijn, tengevolge van hun warmte-beweging.

Indien men nu een lang polystyrol-molecuul opvat als te zijn opgebouwd uit afzonderlijke kinetische eenheden (de grond-moleculen), welke betrekkelijk bewegelijk aan elkaar gebonden zijn (vrije rotatie om de C—C-binding), dan kan men hetzelfde effect verwachten.

Een evenveel krachtig ineengestrengeld kluitje zal dus veel losser worden en zich ontwarren, zoodat men min of meer gebogen figuren krijgt. Hoe men zich echter moet voorstellen, dat zich min of meer rechte moleculen vormen, is niet geheel duidelijk.

³⁴⁾ H. Ambronn, Ann. 34, 340 (1888).

³¹⁾ J. H. de Boer, Trans. Faraday Soc. 32, 30 (1936).

Men moet zich dit als volgt voorstellen: In de eerste plaats zou men twee soorten solvatatie kunnen onderscheiden, „sterke” en „zwakke” solvatatie. Onder „sterke” solvatatie verstaat men dan het vastbinden van oplosmiddelmoleculen aan het oppervlak van de opgeloste stof door sterke v. d. Waalsche krachten, dit verschijnsel moet gepaard gaan met volumeverandering en met vrij groote warmte-effecten bij het oplossen. Massa en wrijvingsweerstand van het deeltje worden beïnvloed, dus het specifiek volume v van de opgeloste stof moet verschillend zijn van het volume in drogen toestand, terwijl ook de s anders moet zijn dan indien het deeltje niet gesolvateerd was.

Onder „zwakke” solvatatie kan men nu verstaan een losse binding van oplosmiddelmoleculen, zoodat volumeverandering niet plaats heeft, doch alleen de hydrodynamische afmetingen van het deeltje iets groter worden. Hierbij moet men dus geen volumeverandering en slechts kleine warmte-effecten waarnemen bij het oplossen. Het specifiek volume v van de opgeloste stof blijft hetzelfde als in drogen toestand, maar de sedimentatie-snelheid s zal kleiner zijn dan men uit de afmetingen van het deeltje (zonder de solvatatiemantel) kan berekenen.

Nu is de v van polystyrolen in alle oplosmiddelen dezelfde, zoodat „sterke” solvatatie niet aanwezig is; de s blijkt groter te zijn dan uit de hydrodynamische vergelijkingen berekend kan worden, zoodat men kan zeggen, dat ook geen „zwakke” solvatatie optreedt. Hierbij moet men echter bedenken, dat, indien men het niet-overeenstemmen van theoretische en gevonden s (zie II, 1b) kan verklaren door in de theorie met een glijdingsfactor rekening te houden, de waarde van de berekende s dan misschien groter zal worden dan de gevonden waarde, zoodat men dan toch met de aanwezigheid van een „zwakke” solvatatie rekening zou moeten houden, hoewel dit toch ook uit molecuulair-kinetisch oogpunt niet te verwachten is.

Men kan nu verder drie gevallen onderscheiden:

Indien de v. d. Waalsche krachten tusschen de moleculen opgeloste stof en moleculen oplosmiddel groter zijn dan die tusschen de oplosmiddelmoleculen onderling, dan treedt „sterke” solvatatie op. Indien de v. d. Waalsche krachten tusschen de moleculen opgeloste stof en de moleculen oplosmiddel ongeveer even groot zijn als die tusschen de oplosmiddelmoleculen onderling, spreekt men van „fysisch gelijkende”, „normale” of „goede” oplosmiddelen. De moleculen van de opgeloste stof zijn in een dergelijk oplosmiddel min of meer gerekend en de oplossingen vertoonen een hooge η , sterke stroomingsdubbelbreking, betrekkelijk lage s en geringe licht-strooiing.

Zijn echter de v. d. Waalsche krachten tusschen de opgeloste moleculen onderling of tusschen hun verschillende deelen groter dan die tusschen oplosmiddel en opgeloste stof, dan spreekt men van een „abnormaal” of „slecht” oplosmiddel (hoewel de stof hierin in zeer behoorlijke quantiteit kan oplossen). In dergelijke oplossingen zijn de deeltjes van de opgeloste stof zeer sterk gekronkeld of zij vormen micellen, men vindt dan een lage η , hooge s , sterke licht-strooiing en zwakke stroomings-dubbelbreking.

Overziet men den arbeid van Signer, dan ziet men, dat men hier stappen in de goede richting gedaan heeft. De verschijnselen, welke zich voordoen in de

ultracentrifuge, zijn ongetwijfeld veel eenvoudiger en theoretisch gemakkelijker te verklaren dan de viscositeitsverschijnselen, terwijl hier ook véél nauwkeuriger werk verricht is. Jammer blijft het daarom, dat de eenige verbindingen, welke onderzocht zijn, de polystyrolen zijn, waarvan men niet weet of zij wel zuiver genoeg zijn en of zij geen gecompliceerde structuur bezitten. Deze overweging is oorzaak, dat men alle conclusies en vergelijkingen met de theorie met het noodige voorbehoud moet maken.

Samenvattend kan men volgens Signer aannemen, dat men in normale oplosmiddelen bij de kortere macromoleculen min of meer rechte draden heeft, terwijl de langere moleculen min of meer gebogen of zwak gekronkeld zijn; solvatatie treedt in geenerlei vorm op. In abnormale oplosmiddelen zijn de moleculen sterk inééngekronkeld of zij vormen micellen.

III. *Theoretische beschouwingen over de viscositeit van oplossingen.* De viscositeit van oplossingen is reeds lang het uitgangspunt geweest voor mathematische beschouwingen. De hydrodynamische bewegingsvergelijkingen beheerschen hierbij de geheele gangbare theorie der vloeistof-wrijving. Met behulp van deze vergelijkingen en van het dissipatie-theorema (dissipatie is de omzetting van den arbeid, noodig om de beweging op te wekken, in warmte) heeft Einstein den invloed nagegaan van bolvormige deeltjes op de η van een vloeistof: Hij vond:

$$\eta_{sp} = \frac{5}{2} \cdot \frac{v}{V}$$

v = partieel spec. vol. v/d deeltjes,

V = vol. v/d oplossing.

De verschillende voorwaarden die hierbij gesteld worden zijn:

1°. langzame bewegingen (turbulentie mag niet optreden, Reynold's getal $c\eta/r$ als criterium), 2°. niet te kleine wrijvingen, 3°. niet te veel deeltjes per volume-eenheid, 4°. de deeltjes mogen geen krachten op elkaar uitoefenen, 5°. de deeltjes mogen geen krachten uitoefenen op de moleculen van het oplosmiddel, 6°. geen glijding, dus volledige medesleeping aan het oppervlak der deeltjes, 7°. de deeltjes moeten groot zijn t.o.v. de moleculen van het oplosmiddel, doch klein t.o.v. de afmetingen van het apparaat, 8°. de deeltjes moeten bolvormig zijn. Hierbij moet men wel overwegen, dat het niet zeker is, dat het vervuld zijn van elk van deze voorwaarden een noodzakelijkheid is, wil de wet van Einstein gelden, terwijl bovendien wellicht een afwijking van de wet slechts klein zal zijn, indien een afwijking van één dezer voorwaarden klein is, in welk geval het misschien mogelijk zal zijn om een correctie aan te brengen.

Deze wet is door vele experimenten afdoende bewezen, zoodat de theorie op dit punt ten volle voldoet.

In het geval van langgerekte deeltjes (dus $l \gg d$ of zelfs $l \gg d$) zijn door een groot aantal onderzoekers (Jeffery³⁵), Onsager³⁶), Eizenschitz³⁷), Kuhn³⁸)) vergelijkingen opgesteld voor hun invloed op de viscositeit. Daarbij beschouwt men twee grensgevallen, n.l., die, waarbij er geen Brownsche beweging van de

³⁵) G. B. Jeffery, Proc. Roy. Soc. London 102, 161 (1923).

³⁶) L. Onsager, Phys. Rev. A 40, 1028 (1932).

³⁷) R. Eizenschitz, Z. physik. Chem. (A) 158, 78 (1932) en 163, 133 (1933).

³⁸) W. Kuhn, Z. physik. Chem. (A) 161, 1, 427 (1932); zie ook: Kolloid-Z. 68, 2 (1934).

opgeloste deeltjes zou optreden, en die, waarbij de Brownsche beweging zeer effectief is. In den laatsten tijd is men tot de conclusie gekomen, dat men bijna altijd met het laatste geval te doen heeft, waarbij er dus een groote warmte-beweging, zelfs van de groote macromoleculen, plaats heeft. Juist in dit geval echter, zijn de vergelijkingen, die verschillende onderzoekers vinden, — hoewel onderling t.o.v. enkele factoren afwijkend, — alle van dien aard, dat de η_{sp} ongeveer recht evenredig is met het kwadraat van de keten-lengte:

$$\eta_p^s = \frac{v}{V} \cdot \frac{l^2/d^2}{A(\ln l/d - B)}$$

l = lengte v/h molecuul,

d = dikte „

A en B zijn getallen.

Daartegen krijgt men juist bij de onderstelling, dat Brownsche beweging afwezig is, vergelijkingen, die er ongeveer als volgt uitzien:

$$\eta_{sp} = \frac{v}{V} \cdot \frac{l}{d(\ln 2 l/d - B)}$$

waarin dus η_{sp} circa evenredig met l stijgt.

Hieruit blijkt, dat men nog ver verwijderd is van een overeenstemming tusschen theorie en experimenten in dit probleem (zie II, 1a). Men denke ook o.a. aan de tegenstrijdigheid tusschen de hydrodynamische theorie en het experiment op het punt van sedimentatie-snelheden (zie II, 1b). Een enkele onderzoeker helt er dan ook tegenwoordig toe over, om de hydrodynamica te laten varen en daarvoor in de plaats te stellen een molecuulair-kinetische theorie (b.v. de Boeder'sche oriëntatie-theorie). De proeven, vooral die op het gebied van de viscositeit, zijn echter niet van een dergelijke nauwkeurigheid, dat men op grond daarvan de hydrodynamica als falende kan betitelen. Daartoe zou men eerst over kunnen gaan na grondige toetsing van de theorie aan zeer nauwkeurige en zeer verschillende proeven, terwijl men bovendien de theorie zelf misschien eenigszins zal moeten herzien met inachtneming van glijding.

IV. *Slotbeschouwingen.* Er bestaat, wat betreft den vorm van de hoogmoleculaire verbindingen in oplossing, nog lang geen zekerheid bij de heerschende opvattingen van de diverse onderzoekers, hoewel het probleem door de proeven van Signer en door de nieuwe ontwikkeling van de hydrodynamica op den goeden weg geholpen is.

Volgens Staudinger zijn de moleculen vrij starre, dunne elastische staafjes met oscillaties om een gemiddelden evenwichtstoestand, welke grooter worden bij verhoogde temperatuur en tenslotte tot ringvorming of afbraak kunnen leiden. Een steun voor deze opvattingen vindt Staudinger in de gemakkelijke kristalliseerbaarheid van de lange moleculen; hun lange vorm, welke in vasten toestand röntgenografisch is bewezen, blijft in oplossing bestaan, alleen de schommelingen worden grooter³⁹⁾. Bij het oplossen

³⁹⁾ Ook de weerstand tegen de vrije rotatie om een C-C-binding, zooals door Eucken en Weigert gevonden is bij aethaan („potentiaal-diepten”), beschouwt Staudinger als een steun voor zijn opvatting over de starheid van de moleculen, doch zijn interpretatie van deze proeven is niet juist. De auteurs zeggen n.l., dat bij gewone temperatuur ca. 50 % der aethaan-moleculen om een zekeren evenwichtstoestand schommelen, de andere 50 % roteert; bij iets hogere temperatuur roteeren bijna alle moleculen.

van homoeopolaire moleculen in homoeopolaire oplosmiddelen moet men rekening houden met de solvatatie (een monomoleculaire laag van oplosmiddel-moleculen wordt gebonden), een gevolg van de zwakke v. d. Waalsche krachten tusschen de verschillende moleculen; in slechte oplosmiddelen is echter zeer weinig solvatatie. Men kan Staudinger's opvattingen het beste samenvatten in dezen zin: de *lengte* is de doorslaggevende factor voor de colloïdale eigenschappen.

Echter moet men dit idee van starre staafmoleculen tegenwoordig loslaten, want de experimenten zijn hiermede te vaak in disharmonie.

De meest gangbare voorstelling momenteel is, dat men te doen heeft met buigbare ketens (Signer, Mark, Meyer, Kuhn), dus geen staafjes met elastische trillingen, noch inééngestrengelde draadkluwens. De betrekkelijk korte macromoleculen zijn min of meer rechte draden met een zeer intensieve Brownsche beweging waardoor zij elkaar bij lage concentraties reeds beïnvloeden (werkingssfeer = ca. evenredig



Fig. 3.

a = werkelijke lengte van een molecuul,
 b = afstand uiteinden van een deeltje.

met l^3). De grootere moleculen zijn min of meer gekromd en onregelmatig, losjes gestrengeld. Vaak kunnen zich dan dergelijke deeltjes onderling verwarren, zonder echter tot een vaste klujen ineen te strengelen. De bovenstaande overwegingen gelden voor „goede”, normale oplosmiddelen, bij „slechte” oplosmiddelen moet men aannemen, dat de polymeermoleculen zijn ineengekronkeld of wel micellen vormen.

De hypothese van dergelijke gekromde moleculen kan misschien ook leiden tot eenige betere overeenstemming tusschen experiment en hydrodynamische theorie door een goede interpretatie van de „lengte” van een deeltje, waarbij men scherp onderscheiden moet de werkelijke lengte van een molecuul en de afstand van de uiteinden van een deeltje (de hydrodynamisch werkzame lengte), welke twee grootheden totnogtoe nogal willekeurig door elkaar gebruikt zijn:

Echter zal men goed doen ook de hydrodynamische theorie grondig te herzien met inachtneming van een glijdingsfactor, misschien, dat men dan tot een vergelijk met het experiment komt. Mocht dit ook dan nog niet gelukken, dan zal men er toe moeten overgaan de experimenten van voren af aan zeer nauwkeurig te herhalen en daarbij zooveel mogelijk gebruik te maken van goed gedefinieerde stoffen, zoodat op dit punt de twijfel, welke nu nog in sterke mate bestaat, weggenomen wordt. Theoretisch is synthese hiervoor de eenig juiste weg, doch indien dit experimenteel niet uitvoerbaar is, kan een voorzichtige afbraak van stoffen, welker structuur onomstootelijk is vastgelegd (b.v. door röntgenografische experimenten), toch ook nog wel tot goede resultaten leiden.

Delft, Laboratorium voor Chemische Technologie.

665.345.1

OITICICA-OLIE

door

J. BONTENBAL.

De Oiticica-olie, sinds korte tijd een in de verf-industrie ook hier te lande gebruikt nieuw produkt, is afkomstig uit Brazilië. Zij wordt daar geperst of geëxtraheerd uit de zaden van *Licana rigida* Benth. 1, 2, 3, 3^a). Deze plant, die tot de familie der Rosaceae behoort, groeit in de Staten Ceará, Piahy, Parahyba, Rio Grande do Norte en Pernambuco, dus in N.O.-Brazilië, in het wild. Deze boom, welke vnl. langs de grote stromen en in de laagvlakten groeit, kan goed droogte verdragen, maar levert alleen op vochtige grond overvloedig vrucht. Zij bereikt een hoogte van 20—30 meter. De oiticica-boom groeit betrekkelijk langzaam en het duurt geruime tijd voor zij vrucht draagt. Het is dus te begrijpen, dat er nog geen plantages van deze boom bestaan. Bovendien is de opbrengst van de in het wild groeiende bomen meer dan voldoende 3, 3^a, 3^b).

De vrucht bevat een pit, welke ongeveer 50 % vet levert, en daar het gewicht van de pit ongeveer 60 % van het gewicht van de vrucht uitmaakt, bestaat deze voor ongeveer $\frac{1}{3}$ uit oiticicavet. De kleur van de vrucht is groen-bruin; ze is 3—6 cm lang en 1.2—2.8 cm dik 3^a).

Ook enige jaren geleden werd er reeds oiticica-olie op de markt gebracht, doch toen wist men niet met zekerheid uit welke zaden de olie bereid werd; als oorsprong van de olie golden, behalve de zaden van *Licana rigida* Benth., die van: *Couepia grandiflora* Benth., *Moquilea tomentosa*, *Pleragina umbrosissima*, *Arruda carama*, enz. 1, 4).

De eigenschappen van de olie wisselden zeer, daar men niet van één bepaalde soort zaden uitging, maar vermoedelijk alle bovengenoemde zaden in wisselende verhoudingen verwerkte. Men kon dan ook allerlei tegenstrijdige meningen vernemen ten aanzien van de vraag of er toepassingsmogelijkheden waren en welke, benevens de vraag naar de grootte der fysische konstanten. Tegenwoordig zijn de eigenschappen zeer konstant, dank zij de fabricatie op wetenschappelijke wijze en op grote schaal in enkele modern ingerichte fabrieken. Ook worden nu uitsluitend de zaden van *Licana rigida* verwerkt, terwijl vroeger in de vele kleine primitieve fabriekjes niet zo nauwlettend naar de soort zaden en de kwaliteit daarvan gekeken werd 5, 6).

De oiticicaolie is bij gewone temperatuur vast. Sommigen wensden deze olie om zijn boterachtige consistentie persé vet te noemen 4). Er wordt ook

een vloeibare vorm in de handel gebracht, de zgn. polymerizado, verkregen, door de ruwe olie gedurende een uur op 225° C te verhitten. 1) De oiticica-olie gelijkt in menig opzicht op de Chinese houtolie, bijv. wat betreft het hoge soortelijke gewicht, als hoge brekingsindex, de geur en het gedrag bij verwarming. Soms kan men zonder meer in recepten de Chinese houtolie door de oiticica-olie vervangen, dan weer moet men er wegens zijn eigen specifieke eigenschappen wijzigingen in aanbrengen.

Op dit ogenblik werken slechts de fabrieken van één maatschappij. De export van oiti-oil, zoals de oiticica-olie ook wel genoemd wordt, bedroeg in 1934 nihil, in 1935 ong. 4 à 5.000.000 lbs. en zal vermoedelijk in 1936 ong. 8 à 10.000.000 lbs. bedragen. De grootste hoeveelheid daarvan ging en gaat naar de Vereenigde Staten van Amerika 7).

Van Loon en Steger 8) zonderden uit de oiticica-olie een onverzadigd zuur af als met drie geconjugeerde dubbele bindingen, waarvan zij meenden, dat het een isomeer was van het elaeostearinezuur. Zij noemden het α -couepinezuur naar de vermeende oorsprong van de olie (*Couepia grandiflora*). Later 1, 9) zonderden Brown & Farmer 1) licaanzuur af, dat volgens deze laatste onderzoekers een ketozuur bleek te zijn, n.l.: 4-keto- $\Delta^{9:11:13}$ -octadecatrieenzuur, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{CH}:\text{CH})_3(\text{CH}_2)_4\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$.

Dit is het eerste in de natuur gevonden ketozuur met een geconjugeerd systeem. Met jodium en zonlicht kon men dit zuur overvoeren in een meer stabiele vorm, het isolicaanzuur, waarvan het smeltpunt veel hoger was dan van het β -elaestearinezuur. Volgens Kappelmeier 8) bevat de olie ook nog α -elaestearinezuur en zijn de esters van het licaanzuur weinig stabiel, welk laatste feit door Holdt bestreden wordt 5).

De gegevens van de oiticica-olie zijn de volgende: 2, 3, 4, 5, 10, 11) kleur, geel-wit; dichtheid 20/4, 0.966—0.968; brekingsindex 25°, 1.514; smeltpunt, ong. 30° C; zuurgetal, kleiner dan 10; verzepingsgetal, rond 190; joodgetal, rond 150; rhodaangetal, rond 75; gelatineertijd, ong. 18 min; verzadigde vetzuren volgens Bertram, 10.7 %; oliezuur 5.9 %; licaanzuur, 78.2 %; glyceriden verz. vetzuren, 11.2 %; glyceriden oliezuur, 6.2 %; glyceriden licaanzuur, 81.7 %.

De dichtheid en de brekingsindex zijn bepaald aan onderkoelde vloeistof.

Gezien het onverzadigd karakter van het hoofdbestanddeel van de oiticica-olie — 't licaanzuur — is het te verwachten, dat de oiticica-olie één uitstekende drogende olie zal zijn. Zij wordt dan ook gebruikt ter gehele of gedeeltelijke vervanging van de Chinese houtolie. Door het bezit van een reactieve ketogroep zijn het licaanzuur en de oiticica-olie zeer geschikt voor de bereiding van kunstharsen.

1) W. B. Brown en E. H. Farmer, *Biochem. J.* 29, 631 (1935).

2) R. S. Mc Kinney en G. S. Jamieson, *Oil & Soap* 13, 10 (1936).

3) Dr. Ch. Holdt, private mededeling.

3^a) R. Lüde, *Fettchem. Umschau* 42, 4 (1935).

3^b) Dr. H. A. Gardner, *Chem. Ind.* 35, 513 (1934).

4) Dr. C. P. A. Kappelmeier, *Drugs, Oils and Paints* 1936, 237; *Verfkroniek* 18, 279 (1935); *Fettchem. Umschau* 42, 145 (1935).

5) Dr. Ch. Holdt, *Drugs, Oils and Paints*, Juni 1936.

6) Dr. E. Fonrobert, *Verfkroniek*, Febr. 1936; *Farben-Chemiker*, Febr. 1936.

7) Dr. Ch. Holdt, *Drugs, Oils and Paints*, Febr. 1936.

8) Van Loon en Steger, *Rec. trav. chim.* 50, 936 (1930); 51, 345 ((1932); *Fettchem. Umschau* 37, 337 (1930).

9) Rossmander, *Rec. trav. chim.* 51, 248 (1932); *Fettchem. Umschau* 40, 96 (117).

10) Dr. Ch. Holdt, *Drugs, Oils and Paints*, Mei 1936.

11) Dr. H. A. Gardner, *Circ.* 470, *National Paint, Varnish and Lacquer Ass. Inc.*, Oct. 1934.

De oiticica-olie is visceuser dan enige andere in de handel zijnde drogende olie. Bij verhitting neemt de viscositeit, op dezelfde wijze als bij de Chinese houtolie, toe. Steeds echter blijft de viscositeit van de oiticica-olie groter. Zij gelatineert niet zo vlug en is daardoor gemakkelijker te verwerken.⁶⁾

Gaat men de verschillen na in eigenschappen van de verven en vernissen, bereid resp. met houtolie en oiticica-olie, dan vindt men, dat de houtolie-produkten iets sneller drogen. Vergroot men de hoeveelheid siccatief een weinig, dan droogt de oiticica-olie-vernis of -verf even snel. Op de houtolie-produkten vormt zich bij het laten staan in gedeeltelijk gevulde vaten gemakkelijk een vlies, hetgeen bij de oiti-produkten niet gebeurt. Het filmpje van de oiticica-vernis is harder, maar minder waterbestendig, terwijl het zeer goed „gas-proof” is.

Meestal past men 50/50-mengsels toe, hetzij om de recepten zo min mogelijk te behoeven te veranderen, hetzij om de voordelen van de houtolie- met die van de oitiprodukten te verenigen¹⁰⁾.

Door de grote reactiviteit van de oiticica-olie is men gedwongen het siccatief pas na het afdunnen toe te voegen.^{7,10)}

Ongetwijfeld zal in de naaste toekomst de oiticica-olie aan belang winnen, gezien de toenemende vraag naar drogende oliën voor de verfindustrie en de onregelmatige produktie in Oost-Azië, naast de sterk wisselende kwaliteit van de Chinese houtolie. De op de markt zijnde oiticica-olie daarentegen is van een uniforme kwaliteit.⁶⁾ De gedeeltelijke vervanging van houtolie door oiticica-olie wordt dan ook door Dr. H. A. Gardner¹¹⁾ en Dr. E. Fonrobert⁶⁾ aanbevolen.

A short review is given on the literature about oiticica-oil, a new tung-oil substitute.

Rotterdam, Laboratorium der N.V. „IGMY”,
Oct. 1936.

BOEKAANKONDIGING.

667.6(022)

Bücher der Anstrichtechnik. Erstes Buch, 21 × 29,5 cm, 99 pp. met 79 afbeeldingen. V.D.I. Verlag Chemie, Berlin, 1936, prijs RM. 7.50.

Een verzameling van 35 opstellen over verf-technische vraagstukken, afkomstig van 31 Duitsche onderzoekers. Deze opstellen zijn meestal resumé's van voordrachten en geven de algemeene inzichten weer, welke op het gebied van verf en de toepassing daarvan heerschen.

In het bijzonder wordt het vraagstuk der grondstoffen behandeld (67 pp.), waarbij veel aandacht wordt geschonken aan den thans voor Duitschland zoo belangrijken eisch om tot vermindering van den invoer te geraken. De beperking van het lijnoliegebruik en de vervanging van loodmenie door andere roestwerende pigmenten of combinaties daarvan wordt uitvoerig besproken.

Voorts treft men opstellen aan over de verwerking van verven, terwijl een tiental publicaties de bescherming van ijzerconstructies en bouwwerken tegen water behandelt.

Hoewel blijkens het voorwoord de opzet heeft voorgezet, om niet in herhalingen te vervallen, is men hierin niet geheel geslaagd, getuige de opneming van een drietal stukjes met nagenoeg gelijken inhoud van de hand van E. Meier.

Overigens een interessant werk, waaruit men een indruk krijgt van de geweldige verscheidenheid van grondstoffen, producten, werkwijzen en toepassingsmogelijkheden op verfg gebied.

De prijs van deze verzameling opstellen, welke meereendeels reeds elders gepubliceerd zijn, is hoog.

J. Rinse.

CHEMISCHE KRINGEN.

Amsterdamsche Chemische Kring. Op 6 Nov. j.l. hield Dr. W. de Groot (Eindhoven) een voordracht, getiteld „Optische bepaling van Van der Waalsk'achten”.

In de welbekende toestandsvergelijking van Van der Waals

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

hangt a met de potentieele energie der attractiekrachten samen door de formule

$$(1) \quad a = 2\pi N^2 \int_{\sigma}^{\infty} (-\epsilon) R^2 dR,$$

welke geldig is zoolang $\epsilon \ll kT$; σ = molecuuldiameter.

Ter verklaring van de attractie komen in aanmerking: vaste dipolen

$$(2) \quad \epsilon = \frac{\mu_1 \mu_2}{R^3} \times \text{orientatiefunctie}$$

($\mu_1 \mu_2$ dipoolmomenten),
geïnduceerde dipolen

$$(3) \quad \epsilon = \left(\mu \cdot \frac{\mu^{\alpha}}{R^3}\right) : R^3 = \frac{\mu^2 \alpha}{R^6}$$

(α = polariseerbaarheid).

en tenslotte snel bewegelijke geïnduceerde dipolen.

Voor deze geldt formule (3), waarbij inplaats van μ^2 een soort middelwaarde μ^2 optreedt, welke essentieel van nul verschilt. London leidde deze betrekking af uit quanten-theoretische beschouwingen. Men vindt hierbij, dat α ook van μ^2 afhangt en wel door de betrekking

$$(4) \quad \alpha = \frac{\mu^2}{V}$$

waarbij V is een energie gelegen tusschen ionisatieenergie en kleinste aanslagenergie. Hieruit volgt dan, dat

$$(5) \quad \epsilon = \frac{3}{2} \frac{\alpha^2 V}{R^6} = \frac{C}{R^8}$$

In 1930 heeft London laten zien, dat deze uitdrukking in (1) ingezet waarden voor a levert, die met de experimenteele waarden in overeenstemming zijn.

Belangrijk is de afstandswet in (5). Zij geldt zoowel voor de nadering van twee normale atomen a 's van een normaal en een aangeslagen atoom, maar met verschillende waarden van C . Dit heeft bij nadering van 2 atomen een roodverschuiving van de spectraallijnen tengevolge, volgens de formule

$$(6) \quad \Delta \nu = \frac{C_a - C_b}{R^8} : h$$

a = grondtoestand, b = aangeslagen toestand, ν = frequentie,
 h = constante van Planck.

Uit de statistische verdeling van het aantal atoomparen op bepaalde afstanden volgt voor de intensiteitsverdeling in de eenzijdig verbrede lijn

$$(7) \quad I(\nu) = \frac{\text{const.}}{(\Delta \nu)^{3/2}}$$

Deze wet werd door Minkowski, door spreker en laatstelijk door H. Kuhn bevestigd resp. voor de combinaties, Na—A, Hg—Hg en Hg—A. De waarde van de constante in (7) is eveneens in bevredigende overeenstemming met theoretische verwachtingen.

De voorzitter dankte den spreker namens de vele aanwezigen voor zijn duidelijke lezing, welke hij had toegelicht met projectie en een enkele demonstratie.

* * *

Arnhemsche Chemische Kring. Vergadering op Vrijdag 27 Nov. a.s., des avonds 8 uur in het Ontspanningsgebouw van de A.K.U., Velperweg (ingang villa „de Enk”). Spreker de heer

M. D. Rozenbroek*(Delden). Onderwerp: Enkele eigenschappen van cellulose in verband met den micellairen en capillairen bouw hiervan.

* * *

Leidsche Chemische Kring. Op Donderdag 12 November hield Dr. J. van Alphen een voordracht over: „Bijbel en Chemie”.

Na een korte inleiding over den bijbel, gaf spreker een overzicht over de bijna uitsluitend praktisch-chemische kennis, die in den bijbel te vinden is, waaruit bleek, dat de Joden als landbouwers en herdersvolk mer technische processen niet bijzonder op de hoogte waren. Hun kennis hierover kwam waarschijnlijk uit Egyptische, Babylonische en Phoenicische bron. Daarna werd een overzicht gegeven aan de hand van enkele voorbeelden, van wat men in vroegere eeuwen uit den bijbel meende te kunnen halen.

Ten slotte gaf de spreker nog een enkel voorbeeld, hoe men omgekeerd aan de chemie stof wist te ontleenen voor een stichtelijk woord.

Na een woord van hartelijken dank voor spr.'s interessante lezing sloot de voorzitter de vergadering.

* * *

Nijmegsche Chemische Kring. Op 20 November j.l. hield drs. M. van der Waarden een voordracht over: *Coacervatie*.

Een kolloid wordt gestabiliseerd door potentiaal of hydratatie. Het verschijnsel van de enkelvoudige coacervatie treedt op, als van een kolloidaal deeltje de potentiaal en de diffuse watermantel worden weggenomen, resp. door electrolyt en dehydrator.

De coacervatie vertoont groote analogie met ontmengingsverschijnselen en ontstaat doordat de gerichte watermantels van de micellen samenvloeien. De micellen handhaven hun individualiteit en de coacervatie is dus reversibel.

De enkelvoudige coacervatie is door Modderman uitgewerkt aan gelatine met alcohol, Na_2S_4 en resorcine. Uit de uitkomsten van de analyses van evenwichtsvloeistof en coacervaat is het begrip surplus ontstaan, dat naast het begrip solvaatvloeistof een hulpmiddel is geweest om een inzicht te verkrijgen in het verloop van het coacervatieverschijnsel. Dat de overgang van sol naar coacervaat geleidelijk is, deed optische waarneming reeds vermoeden. Het bewijs hiervoor werd op elegante wijze geleverd door de grootte van de micellen met hun watermantel te meten met behulp van de viscositeitsformule van Einstein en, waar deze niet meer toegepast kon worden, door analyse van het coacervaat.

De complex-coacervatie, die door Bungenberg de Jong en medewerkers is uitgewerkt, heeft plaats als twee tegengesteld geladen solen bij elkaar worden gevoegd. De aard van dit verschijnsel is grotendeels bestudeerd door de viscositeitsmetingen, die den onderlingen invloed van de solen weerspiegelen. Ladingstegenstelling en ladingstoichiometrie blijken voorwaarden voor complex-coacervatie te zijn; deze komt tot stand doordat de elkaar aantrekkende deeltjes bij de nadering een deel van het hydratatie-water verdringen.

Electrolyten heffen de c.-c. op, doordat zij de ladingstegenstelling wegnemen. Specifiek is, dat de Schulze-Hardy-regel tegelijkertijd voor kation en anion opgaat.

C.-c.-druppels vertoonen in een electrisch gelijkstroomveld elektroforese, Büchnereffect en desintegratie. Het laatste verschijnsel is karakteristiek en wordt met de voor de c.-c. opgestelde werkhypothesen verklaard. C.-c.-druppels nemen onoplosbare zwevende stoffen en bacteriën op, analoog aan phagocytose.

De auto-complex-coacervatie, die eveneens door Bungenberg de Jong en medewerkers uitgewerkt is, kan optreden als bij een hydrofiel sol polyvalente ionen in lage concentratie worden gevoegd. Het gedrag van auto-complex-coacervaten is analoog aan dat van complex-coacervaten.

Speciaal de invloed van electrolyten op de a.-c.-c. is door middel van lichtabsorptiemetingen uitvoerig bestudeerd. De hypothesen van Bungenberg de Jong verklaart het optreden van a.-c.-c. en den grooten invloed van de ladingsdichtheid van de micellen en in verband hiermee den invloed van wateronttrekkende of waterverdringende stoffen op dit verschijnsel.

Het eenigszins abnormale gedrag van lecithine a.-c.-c.-druppels vertoont groote analogie met het gedrag van het pantoffeldiertje onder gelijke omstandigheden.

De invloed van verschillende factoren op de doorlaatbaarheid van membranen, het eigenaardige gedrag van globulinen en collageen, de rol van phosphor in de zetmeelkorrel zouden alle met de theorie van de coacervatie verklaard kunnen worden.

Ten slotte kan de coacervatietheorie overgedragen worden op ionen, en inderdaad is het gelukt om coacervatie in electrolytoplossingen te constateeren.

Na een uitvoerige discussie, sloot de voorzitter de vergadering onder dankzegging voor de virtuose, heldere en intelligente wijze waarop de spreker dit belangwekkend onderwerp had behandeld.

PERSONALIA, ENZ.

Aan de Technische Hoogeschool te Delft zijn geslaagd voor het propaedeutisch examen voor scheikundig ingenieur de heeren T. F. Bastet en R. Wyatt.

* * *

Aan de Universiteit te Utrecht zijn geslaagd: voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde F de heeren W. Berends (met lof) en L. A. Petten, voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde L de heer J. F. C. de Witt Puyt en voor het doctoraal-examen wis- en natuurkunde, hoofdvak chemie, de heer H. L. van Nouhuys.

* * *

De huldiging van Prof. Dr. A. J. J. van de Velde te Gent zal plaats vinden op 30 November a.s. (in plaats van op 23 November). Voor zijn aandeel in de oprichting der Nederl. Chem. Vereeniging $\frac{1}{3}$ eeuw geleden zie men Chem. Weekblad 1928. blz. 345—348, waar ook zijn portret is opgenomen.

* * *

In de vergadering van 28 November van de afdeeling natuurkunde der Koninklijke Akademie van Wetenschappen spreekt Prof. Dr. Ir. J. Böeseken, mede namens Jhr. Ir. E. de Roy van Zuydewijn, over „Eigenschappen van onverzadigde sulfonen” en behandelt Prof. Dr. Ernst Cohen, mede namens Dr. A. L. Th. Moesveld, „Principieel foutieve methoden ter vaststelling van het niet bestaan van polymorphie”.

* * *

Van 25 November tot 1 December 1936, vindt te 's Gravenhage in de voormalige H.B.S. op het Bleijenburg een *psychotechnische tentoonstelling* plaats.

* * *

De afdeeling voor gezondheidstechniek van het Koninklijk Instituut van Ingenieurs heeft aan een commissie opgedragen de bestudeering van de regeling van *het klimaat in gebouwen*. Deze commissie is verdeeld in drie subcommissies: een medisch-fysiologische, een technische en een bouwkundige subcommissie.

* * *

Van 31 Dec. 1936 tot 2 Januari 1937 vindt aan de Princeton University een symposium plaats over moleculaire structuur. Deze bespreking gaat uit van de Sectie voor physische en anorganische chemie van de Amer. Chem. Society. Het programma treft men aan in de Newth Edition van Industrial and Engineering Chemistry van 10 Nov. 1936.

* * *

In voorbereiding is de uitgave van den derden tienjarigen index der Chemical Abstracts (1927—36); 530.000 referaten zullen daarin worden vermeld.

TER BESPREKING ONTVANGEN BOEKEN.

(aanvragen te richten tot de redactie).

- E. N. da Costa Andrade, The mechanism of nature. G. Bell & Sons Ltd., London, 1936 188 pp., 6/—.
- C. E. K. Mees, Photography. G. Bell & Sons Ltd., London, 1936, 214 pp., 7 s., 6 d.
- H. Remy, Grundriss der anorganischen Chemie. Akademische Verlagsgesellschaft m.b.H., Leipzig, 1937, 311 pp., RM. 6.80, geb. RM. 8.80.
- K. H. Saunders, The aromatic diazo-compounds and their technical applications. Edward Arnold & Co., London, 1936, 224 pp., 12/6.
- E. Edser, Heat for advanced students. Macmillan & Co., London, 1936. 487 pp., 6/—.

Max Born, Het rusteloos heelal. N.V. De Spiegel, Amsterdam, N.V. Het Kompas, Antwerpen, 315 pp., f 3.90.
 G. F. Hull, An elementary survey of modern physics. The Macmillan Co., New-York, 1936, 455 pp., 20/—.
 Statistical year-book of the World Power Conference No. 1, 1933 & 1934, London, Central Office of the World Power Conference, 1936; 111 pp., £ 1.—.
 Lijst der publicaties van het Laboratorium van Belgisch-Congo voor scheikundige en onialogische onderzoekingen te Tervuren, 1910—1935.

CORRESPONDENTIE, ENZ.

Men deelt ons mede, dat binnenkort verschijnt de „Annuaire de statistique des engrais et produits chimiques destinés à l'agriculture (années 1933—1934 et 1935), ancien Annuaire Lambert”. Deze 14^{de} uitgave verschijnt onder directie van het tijdschrift „L'Engrais” (adres van directie en redactie: 12, Rue Lepelletier, Lille).

* * *

Plaats steeds Uw naam en volledig adres op elk in te zenden handschrift, ook op boekbesprekingen.

* * *

Wordt gevraagd een middel om cellophaan te plakken, bestand tegen water en 20% waterige alcoholoplossing.

* * *

In welke bibliotheek is aanwezig: Walsh, 'Photometry, 1926?

* * *

Congressen en vergaderingen. Het zal zeer gewaardeerd worden, indien van congressen en vergaderingen, welke voor chemici van belang kunnen zijn, vooraf een mededeeling met programma of agenda aan het Redactie-bureau wordt gezonden. Ook verslagen zijn welkom.

* * *

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

* * *

Bibliographie néerlandaise. Hun, die chemische verhandelingen publiceerd in andere tijdschriften dan het Recueil, wordt verzocht na te zien, of in de lijsten, welke in genoemd tijdschrift werden opgenomen, ook hun publicaties voorkomen. Overdrukjes of een opgaaf van ontbrekende titels worden gaarne verwacht.

* * *

Overdrukjes. Het aantal der gewenste overdrukjes geve men aan op het handschrift boven den titel der verhandeling. Men ontvangt 25 overdrukjes gratis.

Prijsopgaaf van een grooter aantal, een bedrukt omslag, een ander formaat en ander papier wordt op verzoek gezonden.

* * *

Advertenties. Menige advertentie, die behoorde voor te komen in het Chem. Weekblad, treft men wel elders aan. Men wordt, in het belang van de Nederl. Chem. Vereeniging en haar leden, dringend verzocht, zulke advertenties uit te knippen en in te zenden.

VRAAG EN AANBOD.

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

Ter overneming gevraagd:

Analytische balans.
 Droogstoof voor verwarming met gas.
 Veiligheidswaterbad voor twee of drie vetextractietoestellen.
 Twee gewone waterbaden.
 Driepooten, statieven met klemmen, titreerstatief, Bunsenbranders.
 Soxhlettoestellen, koelers, Erlenmeyers van 250 cm³, maatkolven van 500 cm³, enz.
 Handboek ten dienste van de suikerrietcultuur en de rietsuiker-fabricage op Java, 1^e deel, 6^e of latere druk.
 H. de Vries. Leerboek der diff. en integr.rek., II.
 Chem. Weekblad 17 t/m 22 (1920 t/m 1925).

Rec. trav. chim. 1934, '35 en '36.

N. Semenov, Chemical kinetics and chain reactions.

C. N. Hinshelwood, Kinetics of chemical change in gaseous systems (3e druk).

Refiner and Natural Gasoline Manufacturer, Vol. 15, No. 15, Juni 1936.

Ter overneming aangeboden:

Weerstandsbrug v. Kohlrausch.

Chem. Weekblad 1929—1936. in afl.

Tammann, Heterogene Gleichgewichte, 1924.

de Haas, Thermodynamica, 1927.

Osgood, Differential and Integral Calculus, 1924.

Lorentz, Entropie en waarschijnlijkheid, 1923.

Meyer-Jacobson, B. 1, Deel I, 1 (2e druk).

Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorg. Chemie (1905).

Klockmann, Lehrbuch der Mineralogie (1923).

G. Temple, The general principles of quantum theory (1933).

J. J. van Laar, Die Zustandsgleichung von Gasen und Flüssigkeiten (1924).

G. Gamow, Der Bau des Atomkerns und die Radioaktivität (1932).

J. P. Kuenen, Zustandsgleichung und Kontinuitätstheorie (1907).

R. Lorenz, Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit (1922).

Weekblad voor Gymn. en Middelb. Onderwijs (1935—'36).

J. Perrin, Les atomes (1930).

J. Hoppe, Analytische Chemie I, II (1928).

H. Bauer, Geschichte der Chemie, I, II (1921).

W. C. McLewis, A system of physical chemistry I, II, III (1920).

Tabellarisch overzicht der belangrijkste mineralen en isomorfe reeksen (1926).

P. Karrer, Lehrb. d. organ. Chemie, 4^{de} druk.

Rec. trav. chim. 1931 tot en met 1936.

De opgaaf van het aangeboden en gevraagde wordt driemaal geplaatst. Wenscht men daarna nog plaatsing, dan is daarvoor een nieuwe opgaaf noodig. Men wordt dringend verzocht, dadelijk kennis te geven, indien plaatsing niet meer noodig is.

Snelle publicatie.

Dat het Chemisch Weekblad de gelegenheid biedt voor het zeer vlug publiceeren van een nieuwe vondst, is wel algemeen bekend. Een kort artikel, dat 's Maandags op het Redactie-bureau aankomt en geen figuren bevat, kan in de aflevering van den eerstvolgenden Zaterdag verschijnen.

Maar ook in het Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas kan men een beknopte verhandeling zeer snel opgenomen zien. Begrijpelijkerwijs moet zij dan geheel persklaar en in duplo (liefst in triplo) getypt inkomen. Hoe korter de mededeeling is en hoe eerder zij na de verschijning eener aflevering binnenkomt, des te grooter is de kans, dat zij in de eerstvolgende aflevering wordt opgenomen.

Tijdschriftenlijst.

Den gebruikers van deze lijst, waarvan een nieuwe uitgave in bewerking is, wordt dringend verzocht, de door hen in de oude lijst opgemerkte onjuistheden spoedig mede te deelen aan Ir. A. Slingervoet Ramondt, Laan 43, den Helder.

RECTIFICATIE.

Van mathematische zijde word ik er opmerkzaam op gemaakt, dat in de door mij gebruikte formule op pag. 701 van het Chem. Weekblad (No. 47) teller en noemer der breuk nog door den wortelvorm gedeeld kunnen worden en zoo voor $t = \infty$, $x = 100$ wordt. Aan het betoog, dat men niet te ver mag extrapolereen uit de verkregen curven, verandert dit echter niets.

's-Gravenhage, 24 Nov. 1936.

S. H. BERTRAM.