

CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING

Redactie-Commissie: Dr. C. A. Lobry de Bruyn, voorzitter, Dr. T. van der Linden, secretaris, Prof. Dr. J. A. A. Ketelaar, M. D. Rozenbroek, Prof. Dr. Jan Smit en Prof. Dr. J. P. Wibaut.

Verantwoordelijk Redacteur: Dr. T. VAN DER LINDEN, 's-Gravenhage, tel. 721636.

Redactiebureau: 's-Gravenhage, van Alkemadelaan 9, telefoon 776480.

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

INHOUD: Mededeelingen van het Secretariaat. — Agenda van Vergaderingen. — Analystexamen IIA en B. — 90ste Algemeene Vergadering. — Aanbodbetrekkingen, werk, subsidies, enz. — Gevraagde betrekkingen. — Prof. Dr. Ir. A. van Rossem, Methodes ter bepaling van de oxydatie van ge vulcaniseerde rubber. — Dr. A. J. Staverman, Over het begrip resonantie. — Prof. Dr. J. A. A. Ketelaar, Over het begrip resonantie. — Boekaankondigingen. — Chemische Kringen. — Personalialia. — Correspondentie. — Vraag en Aanbod. — Ingezonden.

MEDEDEELINGEN VAN HET SECRETARIAAT DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING

(Van Alkemadelaan 9, 's-Gravenhage, telefoon 776480, postrekening 7680).

Candidaat-leden.

155: Raat (A. J. G. de), Scheveningen, Nieuwe Parklaan 157, scheik. b. h. Rijksbureau voor Chemische Producten, Sectie teer; voorgesteld door Ir. H. J. Rijks te Amsterdam en Dr. Ir. P. L. Kooyman te Haarlem.

VERBETERINGEN EN AANVULLINGEN VAN DE LEDENLIJST 1941.

Blz. 56: Kaarsemaker (Sj.), chem. cand., Alkmaar, Stationsweg 33.

„ 89: Tielrooij (Drs. P. C.), Amsterdam-Z., Valeriusstraat 230b, leeraar Lorentz-lyceum.

* * *

De Secretaris is in den regel dagelijks op het Secretariaat van gemaakte afspraak, zoowel over Vereenigingszaken als over die, de Commissie T. en C. betreffende, te spreken. Het Bureau is in den regel geopend iederen werkdag van 9.30—12 en van 2—4.30, des Zaterdag van 9.30—12 uur.

Dr. T. VAN DER LINDEN,
den Haag, telefoon 721636 (na 6 u. n.m.).

Agenda van Vergaderingen.

- 27 Juni. Nederlandsch Congres voor Openbare Gezondheidsregeling ('s-Gravenhage): Voor volledig programma zie Chem. Weekblad, pg. 340.
- 29 „ Gooische Chemische Kring (Hilversum): Dr. U. J. Rutgers, De chemie der plantenziektenbestrijdingsmiddelen. Zie Chem. Weekblad, pg. 352.

Analystexamen II A en IIB.

Wij vestigen er de aandacht op dat de aanmeldingstermijn voor deze examens heden sluit. Voor den volledigen oproep zie Chem. Weekblad 6 Juni 1942.

90ste ALGEMEENE VERGADERING

op Donderdag en Vrijdag, 23 en 24 Juli a.s. te Utrecht.

Het volledige programma verschijnt in het Chem. Weekblad van 4 Juli a.s.

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

N.V. Organon te Oss vraagt een academisch gevormde kracht. Zie verder de advertentie in No. 23.

* * *

Aan het Histologisch laboratorium der Gemeente-Universiteit van Amsterdam, Sarphatistraat 108, kan voor direct een chemicus geplaatst worden. Zie verder de advertentie in No. 23.

* * *

Gevraagd: Scheikundig ingenieur of Dr. in de scheikunde, niet ouder dan 35 jaar. Zie verder de advertentie in No. 24.

* * *

De Burgemeester van 's-Gravenhage roept voor directe dienststreding sollicitanten op voor de betrekking van leiding-instructeur van den Gasverkenningdienst. Zie verder de advertentie in No. 24.

* * *

Rubber-instituut T.N.O. vraagt een scheikundig ingenieur of Dr. resp. Drs. in de chemie voor het verrichten van research-werk ten behoeve van de Rubber-industrie. Zie verder de advertentie in No. 25.

Gevraagde betrekkingen 1).

No. 697. Chem. dra., organisch-chemisch en pharmacologisch onderlegd, zoekt betrekking.

No. 688. Chemisch ingenieur, Dr. in de scheikunde, organiscus, met langjarige ervaring in de petroleumindustrie, goede talenkennis, zoekt voor tijdelijk of vast nieuwen werkring in industrie of laboratorium, researchwerk of adviesgeving.

No. 705. Chem. drs., door 5-jarige werkzaamheid grondig bekend met de industrie der aetherische oliën en reukstoffen, zoekt verbetering van positie. Uitstekend op de hoogte met de op dit vak betrekking hebbende literatuur.

No. 710. Scheikundig ingenieur, diploma Delft, leidende functie bekleedende in textielabriek, beschikkend over grondige laboratorium- en fabriekspractijk, goede talenkennis, zoekt ter uitbreiding zijner ervaring verandering van functie.

No. 714. Scheikundig ingenieur met practischen aanleg zoekt bijverdiensite in de avonduren (Delft en omgeving).

***) Men raadplege ook steeds de advertenties.

1) Plaatsing gratis voor leden.

Brieven te richten tot de Chem. Arbeidsbeurs, 's-Gravenhage, van Alkemadelaan 9 (met ingesloten porto voor doorzending).

Men wordt verzocht dadelijk bericht te zenden, indien de plaatsing niet meer noodig is.

678.028 : 678.012.3 : 543.844

METHODES TER BEPALING VAN DE OXYDATIE VAN GEVULCANISEERDE RUBBER *)

door

A. VAN ROSSEM.

Inleiding.

Het behoeft geen verwondering te wekken, dat de verouderingsverschijnselen van ge vulcaniseerde rubber reeds lang de aandacht hebben getrokken, want zij zijn de oorzaak, dat tal van rubberartikelen bij het opslaan in magazijnen en ook bij het practische gebruik in sterke mate in kwaliteit verminderen. Het belangrijkste verschijnsel daarbij — in het bijzonder in het donker — is het geleidelijk verharderen van de rubber met daarbij gepaard gaanden achteruitgang van mechanische eigenschappen, zooals trek vastheid, rek bij breuk en energie bij breuk.

Stevens¹⁾ was de eerste, die systematische bewaarproeven nam en aantoonde, dat de achteruitgang der genoemde mechanische eigenschappen in sterke mate verband houdt met den vulcanisatiegraad en dat bij voortschrijdenden vulcanisatie-coëfficiënt de achteruitgang steeds sneller plaats vindt. Hij sprak zich echter niet uit over de oorzaak van dit verschijnsel. Nadat Marzetti²⁾ reeds door eenige proeven het verband had aangetoond, dat bestaat tusschen den achteruitgang der mechanische eigenschappen en de oxydatie van de rubber, is dit verband zeer diepgaand bestudeerd door Kohmann³⁾. Hij bepaalde het verband van den achteruitgang der mechanische eigenschappen en de oxydatie en vond, dat de absorptie van relatief kleine hoeveelheden zuurstof, zooals 0.5 %, reeds gepaard gaat met een achteruitgang van de mechanische eigenschappen van ruim 50 % van hunne oorspronkelijke waarde.

Toen het nu positief was komen vast te staan, dat de achteruitgang der mechanische eigenschappen aan oxydatie moest worden toegeschreven, was het zeer begrijpelijk, dat men zich is gaan toeleggen op het meten van die oxydatie, resp. de neiging van een rubber om te gaan oxydeeren.

Wij beschikken op het oogenblik over 4 verschillende methodes voor de beoordeeling van dit voor de rubbertechniek zoo belangrijke vraagstuk, t.w.:

1. versnelde duurzaamheidsproeven;
2. de bepaling van oxydatieproducten;
3. de directe zuurstofbepaling in rubber;
4. de directe meting van de zuurstofabsorptie van de rubber.

Het is de bedoeling van deze voordracht deze methodes in het kort — het tijdsbestek laat geen uitvoerige behandeling toe — te bespreken, waarbij vooral aandacht zal worden besteed aan de methode 2.

I. Versnelde duurzaamheidsproeven.

De belangrijkste, in de rubbertechniek gebruikelijke versnelde duurzaamheidsproeven zijn nog altijd:

- a. de proef van Geer-Evans⁴⁾, waarbij de ge vulcaniseerde rubber wordt bewaard in langzaam ververschte lucht bij een temperatuur van 70° C;
- b. de proef volgens Bierer-Davis⁵⁾, waarbij de rubber in een bom bij een temperatuur van meestal 70° C. wordt blootgesteld aan een zuurstofdruk van ongeveer 20 atm. Men zet die proeven gedurende een zekeren tijd voort en meet den achteruitgang van de mechanische eigenschappen in % van hunne oorspronkelijke waarde.

Nu men weet, dat de oxydatie oorzaak is van den achteruitgang der mechanische eigenschappen, ligt aan deze beide proeven een logisch beginsel ten grondslag. Immers, men kan de oxydatie van de rubber versnellen door verhooging van de temperatuur, hetgeen bij beide proeven het geval is (temp. 70° C); men kan ook nog de concentratie door den zuurstofdruk verhoo gen, hetgeen bij de Bierer-Davisproef het geval is. Door Naunton en Morgan⁶⁾ is wel is waar betoogd, dat de drukverhoging geen invloed heeft op de oxydatie doch anderzijds hebben Milligan en Shaw⁶⁾ het waarschijnlijk gemaakt, dat de snelheid van absorptie, evenredig is met den wortel van de concentratie.

Op de beteekenis van deze versnelde duurzaamheidsproeven voor de keuring van ge vulcaniseerde rubberartikelen, alsmede in de literatuur der laatste jaren daarop voorgestelde modificaties kan hier niet nader worden ingegaan, daar zij zich voor een behandeling voor de Sectie voor Organische Chemie niet leenen. Opgemerkt zij, dat deze methodes een oordeel geven over de duurzaamheid, dus ook indirect over de mate van oxydatie, doch dat zij niet kunnen worden beschouwd als directe bepalingen der oxydatie van ge vulcaniseerde rubber.

II. De bepaling van oxydatieproducten in ge vulcaniseerde rubber.

Het ligt voor de hand bij een voortschrijden der oxydatie van de ge vulcaniseerde rubber te trachten de oxydatieproducten te bepalen. Bij vroegere onderzoekingen heeft men dat ook wel gedaan, doch de oxydatie van de rubber was dermate voortgeschreden, dat het resultaat wellicht van een organisch chemisch standpunt van beteekenis was, doch voor den rubbertechnicus alle belang had verloren. Men heeft bijv. het gehalte aan acetoneextract, resp. waterextract van de geoxydeerde rubber bepaald en vond daarvoor wel een toeneming, doch dit had alleen resultaat als de rubber reeds ver geoxydeerd was. Het gaat hier echter om een methode, waarmede men een *aanvangende* oxydatie vermag aan te toonen. Hiervoor is bij den Rijksrubberdienst een methode uitgewerkt, welke in den loop der jaren nog wat verscherpt is en nu reeds

*) Naar een lezing door Prof. Dr. Ir. A. van Rossem, gehouden te Amsterdam op 3 October 1941 voor het symposium over organische chemie; wegens plaatsgebrek sterk bekort.

¹⁾ H. P. Stevens, J. Soc. Chem. Ind. 35, 872 (1916); 37, 280 T, 305 T, 340 T (1918), 38, 192 T (1919).

²⁾ Marzetti, Rubber Age (N.Y.) 13, 433 (1923).

³⁾ G. T. Kohmann, J. Phys. Chem. 33, 226 (1929).

⁴⁾ W. C. Geer, India Rubber World 55, 127 (1916), zie ook: W. C. Geer and Evans, India Rubber World 64, 887 (1921).

⁵⁾ J. M. Bierer and C. C. Davis, Ind. Eng. Chem. 16, 711 (1924); 17, 860 (1925).

⁶⁾ L. B. Morgan and W. J. S. Naunton, Proc. Rubber Techn. Conference (London, 1938), p. 599; A. G. Milligan and J. E. Shaw, dito, p. 537.

meer dan 15 jaar bij de keuring hare beteekenis heeft bewezen⁷⁾.

Methodiek.

5 g van de te onderzoeken, ge vulcaniseerde rubber worden gedurende 8 uur op de normale wijze met aceton geëxtraheerd. De met aceton geëxtraheerde rubber wordt gedurende één nacht opgezwollen in 50 cm³ benzeen. Vervolgens wordt 50 cm³ $\frac{1}{2}$ n alcoholische kaliloog toegevoegd en gedurende 4 uur gekookt met behulp van een terugvloeikoeler. De vloeistof wordt afgeschonken en de rubber twee maal gewasschen met 50 cm³ kokenden alcohol (96 %) en nog één keer met kokend gedestilleerd water, welke wasch-vloeistoffen aan het alcoholische loogextract worden toegevoegd. Deze vloeistof wordt ingedampt tot 3—5 cm³, opgenomen in 50 cm³ gedestilleerd water, aangezuurd met 10 cm³ zoutzuur van 25 % en vervolgens in een scheitrichter 3 maal uitgeschud met 40 cm³ zuiveren (peroxyd-vrijen) aether. De gecombineerde aetherextracten worden 2 à 3 maal met gedestilleerd water uitgewasschen en vervolgens gedroogd over watervrij Na₂SO₄. Dit gedroogde aetherextract wordt in een Berntröp-kolfje gebracht, de aether afgedestilleerd en het residu gedroogd bij 105° C. Dit residu is het z.g. alcoholische loogextract.

Dit alcoholische loogextract wordt gedurende 1 uur gekookt met 15 cm³ alcoholische kaliloog ($\frac{1}{2}$ n) op het waterbad met een terugvloeikoeler. De vloeistof wordt voorzichtig afgeschonken en het kolfje met water nagespoeld, waarbij zorg wordt gedragen, dat geen residu wordt meegespoeld. Dit residu, in den vorm van velletjes, wordt nu door schudden met water, eventueel door wat verhitten met water losgemaakt, afgefiltreerd op een Gooch'sche kroes met water en alcohol nagewasschen en gedroogd bij 105° C. Dit residu wordt gevormd door de zgn. oxydatieproducten van de ge vulcaniseerde rubber.

Uit een speciaal onderzoek is gebleken, dat benzeen zich het beste leent als opzwellmiddel voor de met aceton geëxtraheerde rubber. Verder bleek, dat de aether bepaald peroxyd-vrij moet zijn, hetgeen men gemakkelijk kan bereiken door den aether vóór het gebruik te schudden met een 5 %-ige oplossing van FeSO₄ in 2½ %-ig zoutzuur. Uitvoerig onderzoek werd nu verricht over de stijging van het gehalte der oxydatieproducten bij het bewaren van ge vulcaniseerde rubber met opklimmenden vulcanisatiecoëfficiënt. Het bleek, dat een ge vulcaniseerde rubber, welke onderhevig is aan oxydatie, een geleidelijke stijging van het gehalte aan oxydatieproducten vertoont bij bewaren, terwijl het acetonextract practisch constant blijft. Ook bleek, dat een rubbermengsel, dat onderhevig is aan overvulcanisatie, tijdeñs de vulcanisatie reeds een stijgend gehalte aan oxydatieproducten vertoonde, terwijl het acetonextract minus het vrije zwavelgehalte practisch constant bleef⁸⁾.

Deze methode heeft bij de keuring van rubberartikelen talrijke toepassingen gevonden, waarvan spreker voorbeelden gaf. In het bijzonder is deze methode zeer belangrijk om reeds een aanvankelijke

oxydatie van de ge vulcaniseerde rubber aan te toonen en in het bijzonder bij die artikelen, zooals hospitaal-linnen, met rubber bestreken weefsels (regenjassen-goed e.d.), slangen en gelaatstukken van gasmaskers e.d. Hier is de bepaling der oxydatieproducten van zeer bijzonder belang. Men kan deze methode tevens nog koppelen aan de onder I genoemde versnelde duurzaamheidsproeven. Er zijn nl. nog diverse mogelijkheden:

- de bepaling van de oxydatieproducten in een rubberartikel levert reeds direct te hooge cijfers. Dan kan men met zekerheid concludeeren, dat de oxydatie heeft ingezet en de veroudering slecht zal zijn.
- het gehalte aan oxydatieproducten voldoet aan den gestelden eisch. Nu wordt het artikel nog blootgesteld aan de versnelde duurzaamheidsproeven van Geer-Evans en Bierer-Davis en bepaalt men opnieuw het gehalte aan oxydatieproducten na deze proeven. Vertoont het cijfer der oxydatieproducten thans een te groote stijging, dan kan daaruit ook worden geconcludeerd, dat het artikel neiging tot oxydatie zal vertoonen, m.a.w. de duurzaamheid onvoldoende is te achten⁹⁾.

Aangezien de bepaling der oxydatieproducten een tamelijk bewerkelijke methode is, lag het voor de hand te trachten eenvoudiger methodes voor het verkrijgen van aanwijzingen op oxydatie uit te werken. In 1930 hebben Temple, Cadwell en Mead¹⁰⁾ een kwantitatieve pyrrol-proef gepubliceerd ter bepaling van de oxydatie van ge vulcaniseerde rubber. Bekend was reeds lang, dat bij de verdere oxydatie van rubber laevuline-aldehyd ontstaat, dat met ammoniak een pyrrol levert, dat kan worden aangetoond met een dennenhoutspaander, gedoopt in HCl. Deze methode werd door genoemde onderzoekers uitgewerkt tot een kwantitatieve methode, waarbij de roode verkleuring kwantitatief werd gemeten en uitgedrukt in een zgn. pyrrolgetal. Deze methode is zeer uitvoerig nagewerkt bij den Rijksrubberdienst, waarbij bleek, dat deze methode bij zeer geringe oxydatie minder gevoelig was dan de bepaling der oxydatieproducten. Voorts bleek, dat het pyrrolcijfer vooral onder invloed van de Bierer-Davis-proef zeer groote stijgingen vertoont¹¹⁾.

Samenvattend kan dus worden betoogd, dat op grond van de rijke ervaring daarmede verkregen, de bepaling der oxydatieproducten een zeer belangrijke methode is voor de beoordeeling van de beginnende oxydatie van ge vulcaniseerde rubber. Een nader minutieus wetenschappelijk onderzoek dezer producten zou waarschijnlijk nog meer inzicht in het chemisme van de oxydatie verschaffen.

III. Directe zuurstofbepaling in ge vulcaniseerde rubber.

Wanneer de ge vulcaniseerde rubber oxydeert, zal het zuurstofgehalte stijgen en kan een zoodanige

⁷⁾ A. van Rossem en P. Dekker, Kautschuk 5, 13 (1929). Zie ook: Proc. Rubber Techn. Conference (London 1938), p. 587.

⁸⁾ Voor cijfermateriaal over deze punten zij verwezen naar de gepubliceerde onderzoekingen van A. van Rossem en P. Dekker, l.c.

⁹⁾ Voor de bij de voordracht gegeven tabellen zij verwezen naar de geciteerde literatuur; zie ook D. J. van Wijk, Chem. Weekblad 34, 163 (1937).

¹⁰⁾ J. W. Temple, S. M. Cadwell and M. W. Mead Jr., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 2, 377 (1930).

¹¹⁾ A. van Rossem en P. Dekker, l.c. Proceedings.

oxydatie worden geconstateerd door een directe bepaling van de zuurstof. Deze methode is mogelijk geworden door de methode van *ter Meulen*¹²⁾ voor de directe zuurstofbepaling, welke in den loop der jaren het onderwerp is geweest van talrijke onderzoekingen, die het principe niet hebben aangetast, doch hare bruikbaarheid in onderdeelen hebben verhoogd. In 1938 hebben *Cramer*, *Sjothun* en *Oneacre*¹³⁾ een uitvoerig onderzoek verricht over de directe zuurstofbepaling in rubber, waarbij zij naast eenige analytische bijzonderheden, deze methode hebben toegepast op de oxydatie van ge vulcaniseerde rubber. Aangezien ook ruwe rubber zuurstofhoudende niet-rubberbestanddeelen bevat, meten zij een toeneming van het zuurstofgehalte onder diverse omstandigheden, bijv. bij de versnelde duurzaamheidsproeven.

Ook hebben zij den invloed van oxydanten op de oxydatie van ge vulcaniseerde rubber uitvoerig nagegaan. Door dit onderzoek is de indruk gevestigd, dat men langs dezen weg tot een bruikbare bepaling van de oxydatie van ge vulcaniseerde rubber komt.

IV. Directe bepaling van de zuurstofabsorptie van ge vulcaniseerde rubber.

Aanvankelijk was men geneigd door gewichtstoeneming de zuurstofabsorptie te meten. Bij gewone temperatuur is echter deze toeneming veel te langzaam en bij verhoogde temperatuur krijgt men verlies van vluchtige oxydatieproducten, waardoor de gravimetrische methode onbruikbaar wordt.

Men heeft dan ook de directe zuurstofabsorptie van rubber in latere jaren vooral voluminometrisch trachten te bepalen. In 1933 werd door *Ir. J. W. van Dalfsen* bij den Rijksrubberdienst een (niet gepubliceerd) onderzoek verricht, waarbij de in de biologie gebruikelijke voluminometrische methode van *Warburg*¹⁴⁾ op ge vulcaniseerde rubber werd toegepast. Spreker gaf een korte beschrijving van de apparatuur, waarvoor moet worden verwezen naar de geciteerde literatuur. De bepaling geschiedt in een zeer nauwkeurige thermostaat bij 30° C. De methode bleek beperkt bruikbaar. Bij goede rubbermengsels bleek bij die temperatuur de oxydatie te gering om bij 30° C langs dezen weg betrouwbaar te meten, doch voor bijzondere gevallen bleek zij bruikbaar. Zoo kon bijv. de invloed van koperbindingen op de oxydatie langs dezen weg zeer fraai worden gemeten en evenzoo de invloed van antioxydanten, waarvoor men dan als grondmengsel gebruik maakt van een ge vulcaniseerde rubber, welke op zichzelf tamelijk oxydabel is.

De voluminometrische methode is de laatste jaren vooral het onderwerp van onderzoek geweest van *Dufraisse* en zijn medewerkers. *Dufraisse* ontwikkelde een apparatuur, welke bij hoge temperatuur bruikbaar is¹⁵⁾.

De meeste door hem verrichte metingen worden uitgevoerd bij een temperatuur van 80° C, doch men kan ook nog hooger gaan. Aangezien bij deze be-

palingen de O₂ of luchtabsorptie gemeten wordt door de stijging van een kwikkolom, werkt dit apparaat niet bij constanten druk, zooals destijds de door *Kohmann* ontwikkelde methode, doch *Dufraisse* stelde zich op het standpunt, dat het niet om de absolute hoeveelheden gaat, doch veelal om *vergelijking* van de oxydabiliteit van diverse rubbers. Hij heeft met zijn medewerkers talrijke onderzoekingen op dit gebied verricht, waardoor de bruikbaarheid van deze methode voor tal van vraagstukken op het gebied van de oxydabiliteit van ge vulcaniseerde rubber, zooals bijv. de invloed van de hoeveelheid zwavel, de invloed van versnellers, antioxydanten, vulstoffen e.d. kwam vast te staan.

Mede dank zij de vele publicaties¹⁶⁾ van deze Fransche onderzoekers is op deze methode de laatste jaren wel de meeste aandacht gevallen.

Discussie.

Ir. J. A. de Bruijn Jr. vraagt: In hoeverre zou men een snelle methode van onderzoek kunnen baseeren op de inwerking van zuurstof bij zeer hoge drukkingen en kamertemperatuur? Spreker antwoordt: Door een onderzoek van *Nauton* en *Morgen* is komen vast te staan, dat de verhooging van druk geen invloed heeft op de oxydatie.

Drs. J. van Dijk zegt, dat de proef van *Biere-Davis* hoge pyrooolgetallen geeft. Spreker antwoordt, dat inderdaad na de *Biere-Davis*-proef het pyrooolgetal is gestegen. Ongetwijfeld zou het interessant zijn dit verschijnsel nader te bestudeeren.

Ir. C. E. Klamer informeert naar den invloed van het licht. Antwoord: Deze is gecompliceerd, doch het licht bevordert in het algemeen oxydatie. De proeven zijn meestal in donker gedaan. De onder II, III en IV beschreven methodes kunnen echter ook na lichtproeven worden gebruikt.

Dr. Ing. H. Mendel vraagt of de samenstelling der oxydatieproducten bekend is. Het antwoord luidt: De oxydatieproducten bevatten naast C, H, S, en sporen asch ongeveer 4—6 % zuurstof. Bij sterke oxydatie neemt dit zuurstofgehalte toe tot omstreeks 10 %. Dit is langs indirecten weg bepaald.

530.145.6 : 541.57

OVER HET BEGRIP RESONANTIE *)

door

A. J. STAVERMAN.

In het boek van *Pauling*, "The Nature of the Chemical Bond", New York 1939, wordt een poging gedaan een schema te construeren, met behulp waarvan de niet in de golf-mechanica geschoolde chemicus begrip kan krijgen voor en gebruik kan maken van de resultaten, die door toepassing van de golf-mechanica op chemische problemen de laatste 15 jaar zijn bereikt. Door invoering van het elastische begrip resonantie bereikt *Pauling* inderdaad het gestelde doel, maar om het gevaar te bezweren, dat zich in

¹²⁾ *H. ter Meulen*, Rec. trav. chim. 41, 509 (1922); 43, 899 (1924).

¹³⁾ *H. J. Cramer*, *J. Sjothun* and *L. E. Oneacre*, Proc. Rubber Techn. Conference (London 1938), p. 572.

¹⁴⁾ *O. Warburg*, Biochem. Z. 119, 134 (1921). *H. A. Krebs* in *C. Oppenheimers Handbuch: Die Fermente und ihre Wirkungen*, Bd. 3, p. 635, zie ook: *M. Dixon*, Manometric Methods, Cambridge 1934.

¹⁵⁾ *C. Dufraisse*, Rubber Chem. Tech. 11, 268 (1938). Ook: Rev. gén. caoutchouc 18, 185 (1941).

¹⁶⁾ Zie talrijke publicaties van *Dufraisse* en medewerkers in Rev. gén. caoutchouc der laatste jaren, vgl. ook *C. Dufraisse* and *J. Le Bras* in Proc. Rubber Techn. Conference (London 1938), p. 555.

*) Figuren verstrekt door den schrijver.

plaats van werkelijk begrip van de zaak een soort jargon ontwikkelt zonder diepere betekenis, wordt in het volgende aangegeven, hoe men langs een andere weg soortgelijke resultaten zou kunnen bereiken.

§ 1. Het begrip resonantie is ingevoerd, omdat het associaties wekt, die, aan macroscopisch bekende verschijnselen aanknappend, kunnen dienen om het microscopische begrijpelijk te maken. De gebruikers van het begrip zijn zich er wel van bewust, dat het beschouwen van een samengestelde trilling als resonantie tussen twee eenvoudige willekeur inhoudt; men kan in alle gevallen, ook in de macroscopische, het begrip missen door de juiste keuze van coördinaten en het begrip wordt dus ingevoerd om didactische redenen.

Nu worden didactische argumenten alleen gerechtvaardigd door het succes, dat ze hebben, en aangezien het mijn indruk is, dat het werken met het begrip resonantie in de meeste gevallen, waarin dat gedaan wordt, geen vereenvoudiging betekent voor den discipel, doch integendeel een nieuwe moeilijkheid op zichzelf, wil ik trachten aan te geven, welke begripsoemoeilijkheden moeten worden overwonnen bij het gebruik van het resonantiebeeld en hoe deze wellicht bij het gebruik van andere beelden zouden kunnen worden verminderd.

Het begrip resonantie is vastgekoppeld aan de oscillator. Ter invoering van dit begrip in de quantummechanica gaat men dus het beste uit van het model van twee oscillatoren met frequentie ν_0 , verbonden door een slappe veer of een slap touw. De klassieke berekening levert het bekende resonantieverschijnsel; de golfmechanische levert een beschrijving van het systeem op, die voor een som der quantumgetallen > 0 overeenkomt met het klassieke resultaat, maar het resultaat, dat niet met de klassieke theorie overeenkomt en dat nu juist voor toepassing op chemische problemen zo belangrijk is, betreft de energiewaarden; klassiek kan het systeem alle waarden aannemen en er kan dus van een energieverschil met en zonder resonantie geen sprake zijn; golfmechanisch zijn echter alleen bepaalde energiewaarden toegestaan en nu blijkt uit de berekening, dat de energiewaarden veranderen door de koppeling tussen de oscillatoren, en wel wordt ieder energieniveau gesplitst in $(n + 1)$ trappen, waarvan de helft lager is gelegen dan het oorspronkelijke niveau, wanneer n het totale quantum getal is ($= n_1 + n_2$). Deze trappen liggen op afstanden $h\nu_{\text{res}}$ van elkaar, waarbij ν_{res} de frequentie is, waarmee volgens de klassieke theorie de energie van de ene oscillator op de andere overgaat. Men maakt naar aanleiding van dit resultaat dan generalisaties, die op verschillende manieren geformuleerd kunnen worden, maar op het volgende neerkomen:

Wanneer een systeem in twee stabiele toestanden kan verkeren met energieën W_1 en W_2 , dan zal de toestand met de laagste energie er één zijn, die tussen deze beide in ligt en die een lagere energie heeft dan de laagste van de waarden W_1 en W_2 . De energiewinst vergeleken bij de laagste van de twee niveaus heet resonantie-energie.

Aangezien bij chemische problemen meestal alleen met het laagste energieniveau hoeft te worden gerekend, zal de resonantie-energie bij chemische verbindingen leiden tot stabilisatie. Om te begrijpen,

waarom sommige verbindingen zo „onverwacht” stabiel zijn als bijv. het H_2 -molecuul, het benzeenmolecuul, chinonen e.d. moet men overwegen, of het misschien ook gestabiliseerd wordt door resonantie tussen verschillende toestanden.

Zo dankt het waterstofmolecuul zijn stabiliteit aan resonantie tussen een toestand I, waarbij electron 1 zich bevindt bij waterstofatoom A en electron 2 bij waterstofatoom B en een toestand II waarbij deze electronen zijn verwisseld; het benzeenmolecuul resonanceert tussen de verschillende Kékulé-structuren enz.

Om met deze beschrijving iets te kunnen doen, moet men nader vaststellen, welke „toestanden” aanleiding kunnen geven tot resonantie. We voegen daarom nog enige postulaten toe:

1. Resonantie levert des te meer energiewinst naarmate het energieverschil tussen de bijdragende toestanden kleiner is. Het is dus speciaal belangrijk bij toestanden van gelijke energie.
2. De energiewinst is des te groter naarmate de potentiaalberg tussen beide toestanden lager is.

De bedoeling van deze omschrijvingen is dat een chemicus ook zonder exacte kennis van het mathematische apparaat van de golfmechanica in staat zal zijn aan te geven, in welke richting de uitkomst van een meer exacte berekening gezocht zal moeten worden. Ik meen nu, dat deze wijze van populariseren van de golfmechanica ten eerste niet een benaderd, maar een verkeerd beeld geeft van de correcte theorie en ten tweede ook niet voert tot het beoogde doel.

Immers, voor de volkomen leek bestaat het op deze wijze toepassen van de resultaten van de golfmechanica in het critiekloos toepassen van de bovenstaande postulaten. Wanneer men nu toch critiekloos postulaten invoert, is het beter om dan maar postulaten in te voeren, die essentieel en karakteristiek zijn voor de golfmechanica, dan om deze aan te passen aan het resonantiebeeld, dat niet essentieel is voor de beschouwingen en dat geheel gemist kan worden, zonder dat de resultaten van de golfmechanica er door veranderen. De invoering van de resonantie zou nog te verdedigen zijn, wanneer de ingevoerde postulaten en de resultaten, die men er mee heeft, zodanige typische aspecten van het macroscopische resonantieverschijnsel vertoonden, dat deze daardoor doorzichtiger werden. Dit is echter niet het geval; typisch voor de macroscopische resonantie is de koppeling en de karakteristieke tijdsafhankelijkheid van de coördinaten van de twee systemen. Bij de golfmechanische berekeningen interesseert ons echter juist de energiewinst, die klassiek helemaal niet optreedt. Behalve dus, dat we met de moeilijkheid deze energiewinst begrijpelijker te maken niets zijn opgeschoten (deze wordt eenvoudig gepostuleerd), moet de leek ook nog de nieuwe en geheel onnodige moeilijkheden verwerken: wat fungeert hier nu als de koppeling tussen de systemen en waarom komt hier de tijdsafhankelijkheid van de toestand niet als belangrijk aspect te voorschijn? Voor het begrijpen van de stabiliteit van benzeen worden we helemaal niet geholpen door ons daarbij een oscillatie voor te stellen en het hinderlijkste is nog wel, dat het klassieke geval van resonantie tussen harmonische

oscillatoren volgens de golfmechanica helemaal niet gestabiliseerd wordt door resonantie-energie, daar deze juist voor het chemisch alleen belangrijke grondniveau verdwijnt.

Inderdaad zijn er wel gevallen, waarin de resonantie zijn typisch karakter heeft bewaard, bijv. worden in de spectra soms lage frequenties gevonden van een oscillatie tussen twee toestanden, maar dit zijn gevallen, waarin de storing klein is en dus ook de resonantie-energie klein. Deze gevallen zijn even bijzonder als de klassieke gevallen, waarin het invoeren van resonantie verhelderend werkt, nl. bij de bestudering van oscillaties en dan nog alleen van op bijzondere wijze gekoppelde oscillaties. Voor het verklaren van stabiliteiten door resonantie is essentieel, dat de resonantie-energie groot is, dus dat de koppeling sterk is, dus dat de resonantie-energie geen resonantie-energie meer is.

Er zit inderdaad niets verhelderends in de uitleg: het waterstofmolecuul is stabiel, doordat nu eens het electron 1 bij atoom A en 2 bij atoom B is en dan weer electron 2 bij atoom A en 1 bij atoom B is en door deze resonantie wordt energie, resonantie-energie, uitwisselingsenergie gewonnen".

§ 2. Op de volgende wijze kan men wellicht postulaten invoeren, die wel essentiële aspecten van de golfmechanica belichten en tevens verhelderend werken voor het begrijpen van de stabiliteit van verbindingen.

Postulaat I:

Uit de golfmechanica volgt, dat een systeem, dat kinetische energie kan opnemen in zijn laagste energieniveau niet een energie = 0 heeft, maar een eindige nulpuntsenergie. Bij een bepaalde constante potentiaal is deze energie des te groter, naarmate de ruimte, waarin die potentiaal heerst, kleiner is.

Er wordt dus energie gewonnen, wanneer het systeem van een kleine ruimte met een bepaalde potentiaal komt in een grotere met dezelfde potentiaal. Deze energiewinst noemen we: *verruimingsenergie*.

Voorbeeld: Nemen we het ééndimensionale geval van een electron in een doos met lengte a . Een toestand van dit systeem wordt gekarakteriseerd door een golf functie ψ , waarvan het kwadraat in elk punt aangeeft de kans het electron daar aan te treffen. Uit de berekening blijkt nu, dat de volgende toestanden mogelijk zijn:

$$\psi_1 = c \sin \frac{\pi x}{a} \quad \text{met de energie } W_1 = \frac{h^2}{8ma^2}$$

$$\psi_2 = c \sin \frac{2\pi x}{a} \quad \text{" " " } W_2 = 4 \frac{h^2}{8ma^2}$$

algemeen

$$\psi_n = c \sin \frac{n\pi x}{a} \quad \text{" " " } W_n = n^2 \frac{h^2}{8ma^2}$$

Fig. 1a geeft het potentiaalverloop in de doos, 1b geeft de verschillende ψ 's en 1c de waarschijnlijkheidsverdelingen voor het electron ¹⁾.

Uit de formule voor de energie is te zien, dat, als we de doos p maal zo groot maken, de energie van het laagste niveau een factor p^2 lager komt te liggen. Hebben we dus een electron in de grondtoestand in de ene helft van een doos met lengte $2a$, die door een schot in twee gelijke delen is verdeeld, dan winnen we een energie

$$\frac{h^2}{8ma^2} - \frac{h^2}{8m(2a)^2} = \frac{3h^2}{32ma^2}$$

wanneer we het schot wegnemen. Deze energie is de *verruimingsenergie*. Het is niet verhelderend om hier te zeggen, dat er energie gewonnen wordt, doordat het electron resonanceert tussen de twee helften van de doos.

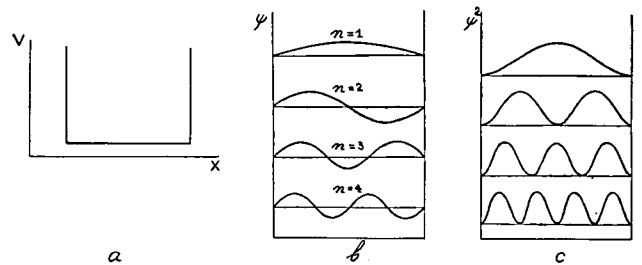


Fig. 1.

Postulaat IIa.

Wanneer in een ruimte geen constante potentiaal heerst, dan zal in de toestand met de laagste energie het systeem meer verkeren in de ruimten met lage potentiaal, dan in andere even grote ruimten met hogere potentiaal. Wanneer echter de ruimte met lage potentiaal klein is, zodat het systeem een grote nulpuntsenergie zou hebben als het uitsluitend in die ruimte was, dan zal het systeem ook nog verkeren in de ruimten met hogere potentiaal en wel des te meer, naarmate deze ruimten groter zijn en naarmate de potentiaal er lager is; de verdeling over de verschillende ruimten zal zodanig zijn, dat het systeem een lagere energie als nulpuntsenergie heeft, dan wanneer het zich alleen in de ruimte met de lage potentiaal zou bevinden.

Voorbeeld: Maken we in het geval van het electron in een doos het potentiaal verloop in de doos zoals in fig. 2a, dan zal de grondtoestand niet meer gegeven worden door fig. 2b, omdat het nu voordeliger voor het electron is, om vaker in de linkerhelft te zitten. Het zal echter ook niet uitsluitend in de linkerhelft gaan zitten, omdat daarmee een te grote nulpuntsenergie gepaard zou gaan; de werkelijke toestand, als in fig. 2c, met laagste energie zal tussen b en c in liggen (fig. 2d) met de waarschijnlijkheidsverdeling van fig. 2e. Dus ook wanneer men in de halve doos van fig. 2a door het wegnemen van een schot de rechter helft openstelt voor het electron, wordt er verruimingsenergie gewonnen. Uit het bovenstaande is het duidelijk, dat deze energiewinst des te groter is 1°. naarmate die ruimte groter is, 2°. naarmate er een lagere potentiaal heerst.

Postulaat IIa heeft nog een belangrijk gevolg: Wanneer in de ruimte, waarin het systeem zich kan bewegen, een potentiaalberg optreedt, dan zal zich een zodanige toestand instellen, dat het systeem weinig is op de plaatsen, waar de berg hoog is; is

¹⁾ Zie Pauling and Wilson, An Introduction to Quantum Mechanics.

de berg over een klein gebiedje zeer hoog, dan zal het systeem praktisch nooit in dat punt komen. Wanneer dus het potentiaalverloop is als in fig. 3a, dan zal de grondtoestand niet zijn fig. 3b, maar

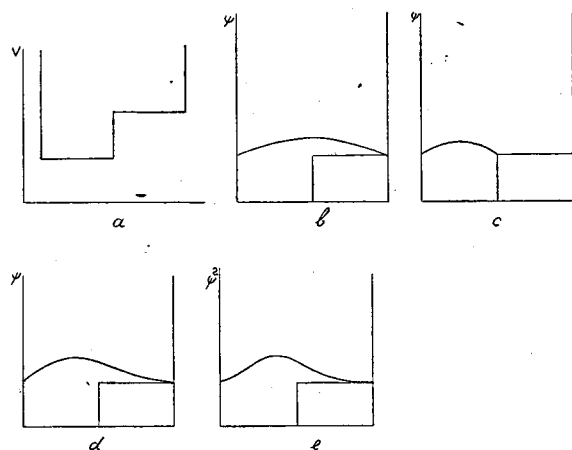


Fig. 2.

fig. 3c, zeer ten naaste bij het tweede energieniveau volgens fig. 1b, omdat dit voldoet aan de eis, dat $\psi = 0$ voor $x = a$. Maar uit de formule van de energie blijkt, dat de energie van dit niveau $4 \times$ zo groot is, als die van het laagste niveau zonder potentiaalberg, dus even groot als die van het grondniveau in de halve doos. Wanneer men dus het schot van het voorbeeld bij postulaat I vervangt door een zeer hoge potentiaalberg, wordt er zeer weinig verrui-

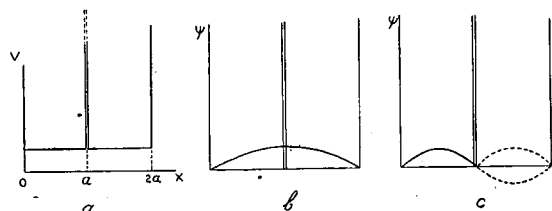


Fig. 3.

mingsenergie gewonnen, hoewel het systeem wel meer ruimte heeft gekregen. Wordt de potentiaalberg lager en lager, dan wordt er steeds meer verruimingsenergie gewonnen. Wanneer de berg hoog is, gaat het systeem zeer zelden van de ene helft naar de andere over. We krijgen hier een oscillatie, die herinnert aan het klassieke verschijnsel van resonantie; de verruimingsenergie, die hier dus zeer gering is, kan men in dit geval resonantie-energie noemen en deze hangt als volgt met de oscillatie-frequentie samen:

$$W_{\text{res}} = h \nu_{\text{res}}$$

Postulaat IIb luidt, dus:

Een toegevoegde ruimte met lage potentiaal draagt des te minder bij tot de verruimingsenergie, naarmate zij door een hogere potentiaalberg van de overige ruimte is gescheiden.

Postulaat III.

Volgens het Pauli-verbod kunnen twee identieke systemen (bijv. twee electronen) niet alle coördinaten gelijk hebben. Een electron heeft behalve zijn plaatscoördinaten een spincoördinaat,

die twee waarden kan hebben; dus in elk van de „toestanden” zoals getekend in fig. 1, 2 en 3, die de ruimtecoördinaten aangeven kunnen niet meer dan 2 electronen tegelijk verkeren. Voegt men een derde electron toe, dan moet dit in een hogere toestand overgaan.

Met deze 3 postulaten kan men nu een even bevredigende beschrijving van stabiliteiten verkrijgen, als met het resonantie-begrip. Weliswaar is er tussen de postulaten door een grote hoeveelheid golfmechanica naar binnen gesmookeld, maar dat dient slechts om moeilijkheden weg te nemen, die volgens de resonantie-methode ook rijzen en die op deze wijze bepaald gemakkelijker worden weggenomen, dan via de ondoorzichtige resonantie. Deze moeilijkheden zijn bijv. de vragen: „Wat is een „toestand” van het systeem?” „Waaraan kan men zien of een toestand veel energie zal hebben?” „Wanneer ligt een toestand tussen twee andere toestanden in?” „Waar komt de potentiaalberg tussen twee toestanden vandaan?” enz. Toepassing van deze postulaten op concrete gevallen zal in de volgende paragraaf behandeld worden.

§ 3. Toepassingen:

a. Het H^+_2 -molecuul-ion.

De stabiliteit van de verbinding H^+_2 is zonder meer begrijpelijk op grond van de ingevoerde postulaten: Wanneer een H^+ -ion in de buurt komt van een H-atoom, zal het electron van het H-atoom verruimingsenergie winnen door de nabijheid van de potentiaalput, die het H^+ -ion voorstelt. Naarmate de protonen dichter bij elkaar komen, zal de berg tussen de twee putten lager worden en dus zal de verruimingsenergie toenemen (aantrekking).

Wanneer de berg echter laag is geworden, vergeleken bij de nulpuntsenergie van het electron, zal deze energiewinst niet meer opwegen tegen het verlies door afstoting der protonen en door de vernauwing der totale kuil. Zonder meer is zo te zien, dat er op grote afstand aantrekking en op zeer kleine afstand afstoting is, dus dat er een energiminimum bestaat, overeenkomend met een stabiel molecuul H^+_2 .

b. Het H_2 -molecuul.

Deze verbinding dankt zijn stabiliteit aan dezelfde energie als het H^+_2 -ion, nu echter afkomstig van 2 electronen en daardoor dus groter. Daar volgens postulaat III niet meer dan 2 electronen in éénzelfde toestand kunnen verkeren, zal een eventueel derde electron op een hoger energie-niveau moeten komen, zodat een HeH molecuul weer minder stabiel is en een He_2 molecuul (vier electronen, twee met energiewinst, „bindende”, twee met energieverlies, „losmakende”) zelfs onbestaanbaar. De voorkeur voor de twee-electronen-band boven de drie- of één-electronenband, en in het algemeen het veelvuldig optreden van electronenparen in de chemie (Lewis), is volgens deze beschouwing (de methode der „molecular orbitals” genaamd), dus het directe gevolg van het Pauli-verbod.

c. Chemische binding in het algemeen.

Het bovenstaande resultaat bij het waterstofmolecuul kan zonder meer ggeneraliseerd worden: wan-

neer twee atoomkernen elk met een electron elkaar naderen, zal er bij niet te kleine afstand energie gewonnen worden, doordat beide electronen zich over beide kernen verdelen en daarbij verruimingsenergie winnen. Nadere beschouwing leert, dat de electronen aanvankelijk, d.w.z. vóór de binding ongepaard moeten zijn of althans zonder groot energieverlies dit moeten kunnen worden. Daardoor kan er bijv. tussen twee He-atomen met elk twee gepaarde electronen geen dubbele band optreden en tussen twee koolstofatomen wel, daar de koolstofatomen vier electronen hebben in de buitenste schaal, terwijl daarin plaats is voor acht. Het is duidelijk, dat wegens het Pauli-verbod van de vier electronen, die een dubbele band vormen, er twee zijn op het laagste energieniveau, de „gewone” valentieband, terwijl de andere twee losser gebonden zijn. Daardoor is een dubbele band niet tweemaal zo sterk als een enkele.

d. Geconjugeerde dubbele banden.

Wanneer we de dubbele band beschouwen als een gewone band plus twee extra-electronen, dan is het duidelijk, dat in een geconjugerd systeem deze extra-electronen (π electronen genaamd) meer ruimte van lage potentiaal hebben, dan in een gewone dubbele band. Dit verklaart de extra-stabiliteit van het geconjugeerde systeem en ook het feit, dat een geconjugerd systeem als één geheel werkt. Bij een systeem van meer niet-geconjugeerde dubbele banden is de verruimingsenergie gering, daar de tussengelegen, niet dubbel gebonden, C-atomen als potentiaalberg fungeren.

e. Aromatische verbindingen.

Voor het benzeen geldt hetzelfde als voor de geconjugeerde dubbele bindingen in sterkere mate: het dankt zijn stabiliteit aan de verruimingsenergie van de zes π -electronen, die de gehele ruimte van de benzeenkern tot hun beschikking hebben. Hückel heeft begrijpelijk gemaakt, waarom juist het getal zes zo bijzonder gunstig is, doch uit postulaat III volgt reeds, dat een even aantal electronen gunstiger is dan een oneven. Zo zal het cyclopentadien extra-stabiel worden na afsplitsing van een H^+ -ion van de methyleengroep, daar dan de CH_2 -potentiaalberg verdwijnt en er een ion overblijft, het $C_5H_5^-$ -ion met 6 electronen. Volgens Hückel's beschouwingen zou op dezelfde wijze het cyclo-heptadien graag een positief ion moeten vormen, $C_7H_7^+$; dit is echter niet gevonden.

f. Polycyclische verbindingen.

In gecondenseerde aromatische verbindingen zoals anthraceen, phenanthreen enz. krijgen de electronen steeds meer ruimte en dus steeds meer extra-stabiliteit (extra vergeleken bij de stabiliteit, die men zou verwachten op grond van de som van de bindings-energieën der samenstellende bindingen en kernen). De reeks van steeds grotere moleculen loopt ten slotte uit op het grafiet, waar de electronen het gehele kristal tot hun beschikking hebben als in een metaal. We zien hier een tamelijk continue overgang van de homiopolaire chemische binding in bijv. hexaan en diamant, via de dubbele band, het geconjugeerde systeem, het benzeen en de gecondenseerde aromaatkernen naar de metallische binding.

Ook de porphyrienen, haemoglobine, chlorophyl e.d. horen in deze reeks en het is de moeite waard op te merken, dat vergroting van de ruimte niet alleen verlaging van de laagste energie-niveaux tot gevolg heeft, maar ook het dichter opeenschuiven ervan, waardoor deze verbindingen steeds gemakkelijker energie op kunnen nemen, d.w.z. licht van steeds kleinere frequentie absorberen. Hierdoor begrijpen we al dadelijk kwalitatief het steeds donkerder worden van de kleur in deze reeks en ook de lichtgevoeligheid van chlorophyl en het oxydatie-reductieproces, wat immers ook een opnemen en afstaan van electronen is, bij haemoglobine.

Conclusie.

Bij het beschouwen van stabiliteiten schijnt het gebruik van het begrip verruimingsenergie voordelen te hebben boven dat van resonantie-energie. Dit laatste begrip kan beter alleen gebruikt worden voor het verklaren van trillingen zoals die volgen uit absorptie- en emissiespectra of desnoods kwalitatief uit de kleur.

Leiden, Laboratorium voor Anorganische en Fysische Chemie. Februari 1942.

530.145.6 : 541.57

OVER HET BEGRIP RESONANTIE

door

J. A. A. KETELAAR.

Bijschrift bij het artikel van A. J. Staverman.

Het is noodzakelijk bij de toepassing van de golfmechanica op de problemen van de chemische binding, ook reeds bij het waterstofmoleculen, benaderingsmethodes toe te passen.

Als zodanig zijn er twee methodes in het bijzonder van belang:

- 1°. De „valence-bond” methode (ook H L S P, Heitler, London, Slater, Pauling).
- 2°. De „molecular orbital” methode of H M H (Hund, Mulliken, Hückel).

Bij beide tracht men een benaderde uitdrukking voor de golf functie te vinden door deze met nader te bepalen coëfficiënten op te bouwen als som van golf functies, betrekking hebbend op de onderdelen, waaruit de gehele electronenconfiguratie kan opgebouwd worden gedacht. Deze ontleding is echter een benadering, daar slechts bij zeer grote interatomaire afstanden deze onderdelen een wezenlijke betekenis hebben. Het onderscheid tussen beide methodes is nu gelegen in de keuze der onderdelen. Bij de eerste methode beschouwt men als onderdelen een aantal electronenconfiguraties, dus een aantal toestanden, voor te stellen door structuurformules. Hierbij neemt men door de ervaring gesteund in het algemeen slechts die structuren in aanmerking, waarbij de electronen zoveel mogelijk tot paren met tegengesteld spinmoment zijn samengevat. Het aantal dergelijke onafhankelijke structuren (canonical structures) is beperkt:

Voorbeelden: Waterstof: 1°. kern A electron 1, kern B electron 2 en 2°. kern A electron 2, kern B met electron 1, $a\varphi_A(1)\varphi_B(2) + b\varphi_B(1)\varphi_A(2)$.

Benzeen: Twee Kékulé en drie Dewar-structuren.

Bij de tweede methode worden de electronen individueel beschouwd en wordt eveneens als een benadering de golf functie van het gehele molecule opgebouwd uit onafhankelijke bijdragen van de afzonderlijke electronen en deze één-electron-functies worden geschreven als een som van termen met nog te bepalen coëfficiënten, betrekking hebbende op ieder atoom.

Voorbeeld: Waterstof:

$$\{a\varphi_A(1) + b\varphi_B(1)\}\{a\varphi_A(2) + b\varphi_B(2)\} = a^2\varphi_A(1)\varphi_A(2) + b^2\varphi_B(1)\varphi_B(2) + ab\varphi_A(1)\varphi_B(2) + ab\varphi_B(1)\varphi_A(2)$$

In dit voorbeeld met gelijke kernen is $a = b$.

De quadraten van de coëfficiënten in het eerste geval hebben de betekenis van de fractie waarmede iedere toestand tot het geheel bijdraagt; bij de tweede methode betekenen deze de fractie van de electronenlading die zich gemiddeld bij het desbetreffende atoom bevindt, ofwel de fractie van de tijd, die het electron bij ieder atoom verblijft. Beide methodes zijn ongetwijfeld grove benaderingen, beide hebben hun voor- en nadelen. Van Vleck¹⁾ heeft aangetoond, dat in laatste instantie beide in opvolgende benaderingen convergeren tot éénzelfde resultaat; welke echter de beste is laat zich moeilijk zeggen, waarschijnlijk is dit ook van geval tot geval verschillend²⁾. Het is dus zaak zoveel mogelijk beide methodes toe te passen; lopen de uitkomsten parallel, dan geeft dit vertrouwen in de juistheid³⁾.

Het ligt voor de hand, dat ook voor de „populaire” illustraties van beide methodes een voorkeur voor de ene boven de andere moeilijk te verantwoorden is.

De eerste methode is in zijn behandeling volkomen analoog aan die van het probleem der gekoppelde slingers. Ook daar heeft het alleen zin nog van de enkelvoudige slinger te spreken, zo de koppeling zeer zwak is; als eerste benadering is dit geoorloofd ook voor het geval van sterkere koppeling. Dat er een essentieel verschil tussen klassiek analogon en resonant molecule zou bestaan, zoals Staverman zegt, is onjuist. Ook in de quantummechanica leidt de resonantie als zodanig evenmin tot energiewinst als bij de slingers. Essentieel is in beide gevallen het optreden van twee mogelijke frequenties $\nu + \delta$ en $\nu - \delta$, dus van twee energieniveaux. Is nu, en daar komt het op aan, het energieverval $2h\delta$ groot ten opzichte van kT dan zullen ten gevolge van de klassieke verdelingswet volgens Boltzmann vrijwel alle moleculen in de laagste toestand vertoeven en is de energie van het systeem practisch $h(\nu - \delta)$, d.w.z. er is een winst $h\delta$, vergeleken met de ge-

isoleerde slinger. De uitdrukking: de „resonantie geeft energie winst”, is dus slechts indirect juist. Speelt de temperatuur geen rol, d.w.z. bij zeer hoge temperaturen, dan is de analogie met het klassieke analogon volkomen. Zou men het slingerstel verbinden met een klankbodem van lage eigenfrequentie, welke aldus de lagere frequentie meer zou versterken, dan ware dit analoog aan een resonerend molecule bij normale temperatuur.

Het analogon van het electron in de doos, waaraan Staverman de voorkeur geeft, is een illustratie van de tweede methode.

De keuze kan er dus geen zijn betreffende de juistheid, maar betreffende een voorkeur voor de ene of andere benaderingsmethode. Bij de eerste methode lijkt mij een voordeel, dat de chemicus kan gebruik maken van de taal der structuurformules, die hem nu eenmaal zo vertrouwd is. Het is dan ook geen wonder, dat men algemeen bij de bespreking van de verschijnselen in de koolstofchemie de resonantie of mesomerie-voorstelling bezigt.

De tweede methode heeft eveneens zijn voordelen, maar ook nadelen, o.ä. dat, tenminste in de eenvoudige voorbeelden van Staverman, de verhoging van de energie voor de ene toestand naast de verlaging niet ontstaat; deze eerste toestand levert echter een afstoting. Beide, aantrekking en afstoting, zijn noodzakelijk voor het begrip der binding. Het is niet alleen nodig te weten, dat natrium en chloor elkaar aantrekken, maar evenzeer, dat ze elkaar afstoten op kleine afstand, anders was er evenmin een NaCl-kristal.

Bij niet-electrostatiche krachten zijn ook de bijdragen van afstoting en aantrekking bijv. tot de cohaesie-energie van organische verbindingen van dezelfde orde.

Bij de eerste methode wordt angstvallig gewaakt voor een gelijkmatige verdeling der electronen, bij waterstof komen in de eerste benadering de ionenstructuren niet voor, de tweede methode geeft belangrijke bijdragen van de ionogene structuren, bij waterstof voor 50 % en houdt ook niet, zoals bij de eerste methode, automatisch rekening met het Pauli-principe.

De waarheid ligt in dit geval zeker dicht bij het eerste (namelijk 6 % bijdrage⁴⁾ in de ladingsverdeling).

De tweede methode leidt tot de stabiliteit van moleculen als H_3 en H_6 , die in werkelijkheid niet stabiel zijn. In verschillende gevallen echter is de toepassing van de tweede methode eenvoudiger.

De conclusie moet luiden, dat geen van beide illustraties, als vertegenwoordigende twee benaderingsmethodes, aanspraak op volstrekte juistheid kan doen gelden. Er is echter geen reden de beperkte waarde van de ene veel hoger aan te slaan dan van de andere; beide illustreren een zijde van het probleem, beide zijn dus van belang. De voorkeur kan zich ten hoogste richten naar de aard van het probleem.

Antwoord van A. J. Staverman.

Het bijschrift van Prof. Ketelaar belicht een belangwekkende kwestie: de voor- en nadelen van H L S P tegenover H M H bij het streven naar een

⁴⁾ S. Weinbaum, J. Chem. Phys. 1, 593 (1933).

¹⁾ J. H. van Vleck, J. Chem. Phys. 1, 177 (1933).

²⁾ Uitvoerige discussie bij: J. H. van Vleck en A. Sherman, Rev. Modern Phys. 7, 167 (1934); J. C. Slater, Phys. Rev. 35, 509 (1930) en G. W. Wheland, J. Chem. Phys. 2, 474 (1934).

³⁾ Bijv. J. A. A. Ketelaar, Rec. trav. chim. 58, 266, 311 (1939), met J. Sherman, Physica 6, 572 (1939).

exacte beschrijving van de chemische band. Ik deel zijn standpunt niet, maar acht de discussie daarover hier niet wel mogelijk. Mijn bedoeling was echter het didactische voordeel van H M H te belichten; men kan het licht beschouwen als stralen, golven of deeltjes en van deze drie is de beschouwing als stralen het slechtst voor een exacte beschrijving, maar om didactische redenen begint men toch in het onderwijs het licht als stralen op te vatten. In ons geval meen ik dan nog, dat H M H ook voor een exacte beschrijving op den duur de voorkeur zal verdienen.

BOEKAANKONDIGINGEN.

545.81 (022)

Kolorimetrische Analyse, mit besonderer Berücksichtigung der lichtelectrischen Kolorimetrie, von Dr. Bruno Lange. Mit einem Geleitwort von Professor Dr. Fritz Eisenlohr, Königsberg. Verlag Chemie G.m.b.H., Berlin, 1941, 15,5 × 22 cm, 448 pp., 76 Abb., 21 Tab., geb. RM. 14.—

Een uitvoerig handboek over de colorimetrische analyse, hetwelk achtereenvolgens de theorie, de apparatuur en de analytische methodes behandelt. Analyses op vrijwel ieder gebied der chemie worden behandeld. Het boek mag dan ook aanspraak maken op de belangstelling van iederen chemicus daar het bovendien zeer volledig is. Literatuurbronnen worden bij ieder onderwerp aangegeven, doch deze bevatten niet steeds alle gegevens der laatste jaren. Veel aandacht is geschonken aan den photoelectrischen colorimeter van den schrijver. Dit is terecht geschied daar het apparaat blijkens de ervaring van ondergeteekende een uitstekend toestel is, hetgeen hem gedurende een gebruik van ca. 9 jaar is gebleken.

S. H. Bertram.

* * *

667.244 (083)

Dr. E. Herzog, Reactionstabelle der Küpenfarbstoffe, herausgegeben mit Unterstützung der Section Schweiz des Internationalen Vereins der Chemiker-Koloristen, 2. Auflage. Basel, B. Wepf & Cie, 1941, 41 pp., 20 × 14 cm, geb. Schweiz. Fr. 5.—

De tweede sterk verbeterde en uitgebreide druk van dit werkje, zoover mogelijk geheel bijgewerkt, geeft aan de hand van een viertal reacties het onderzoek van de vele in den handel zijnde kuipkleurstoffen. De prijs is niet laag, maar voor den textielchemicus is het onmisbaar. Druk en uitvoering zijn uitstekend. T. W. A. Borgesius.

* * *

669.5 (022)

Zinktaschenbuch. Herausgegeben von der Zinkberatungsstelle G.m.b.H., Berlin. W. Knapp, Halle (Saale), 1941, 12 × 17 cm, VII + 373 pp., geb. RM. 8.50.

Het werkje dankt zijn ontstaan aan de bijzondere omstandigheden waarin we momenteel leven. Dit laatste brengt o.a. met zich mede, dat voor zeer veel metalen naar een vervangingsstof moet worden uitgezien. Het boekje bevat daartoe een uitgebreide lijst waarin wordt aangegeven, waar en op welke wijze zink en zijn legeringen ter vervanging van andere metalen alzo kunnen worden toegepast. Om hierbij aan de wenschen van alle belanghebbenden te voldoen, vindt men in beknopten doch overzichtelijken vorm o.a. de volgende onderdeelen besproken.

De winning van zink; De mechanische en physische eigenschappen van zink en zinklegeringen; De chemische bestendigheid, het gieten, walsen, pletten en lasschen van

zink en zinklegeringen; De methodes ter verbetering van de chemische bestendigheid; Het verzinken; De chemische en metallographische analyse.

Elk onderdeel wordt besloten met vele verwijzingen naar de oorspronkelijke literatuur, hetgeen de waarde van het geheel zeer ten goede komt.

Bij de beoordeeling van de gegevens welke men in het „Taschenbuch“ vindt, dient men zich wel voor oogen te houden, dat bij de samenstelling het propageeren van de toepassingen van zink en zijn legeringen heeft voorgezeten. Zoo trof het recensent, dat, van de methodes om langs chemischen of electrochemischen weg de bestendigheid van zink en zinklegeringen te verhoogen, de methodes, die eerder de aantasting bevorderen, als bijzonder nuttig worden aanbevolen. Metallurgie en chemie kunnen daarom nog naar hartelust wedijveren bij het zoeken naar de verbetering van de corrosiebestendigheid van zink en zijn legeringen.

Wil men zich snel oriënteren over een onderwerp dat verband houdt met zink, dan zal men met profijt van dit „Taschenbuch“ gebruik maken.

A. Slooff.

* * *

66.02 (023)

Bildwort Deutsch. Technische Sprachhefte no. 4: Chemische Technik, Verfahrenstechnik. VDI-Verlag, Berlin, 1940, 15 × 21 cm, 32 pp., RM. 1:50.

Op 32 bladzijden text en aan de hand van 36 duidelijke schematische figuren worden de volgende processen kort en in een gemakkelijk begrijpelijk Duitsch beschreven: Zerkleinern, Sichten, Sieben, Scheiden und Filtern, Schleudern, Trocknen, Eindicken und Verdampfen, Kristallisieren, Destillieren, Kühlen und Erwärmen, Mischen und Kneten, Lösen und Extrahieren.

Aan den opzet om aan niet-Duitsche ingenieurs een leerboekje in handen te geven, waaruit zij de Duitsche vaktaal kunnen leeren, is m.i. voldaan. Toch is recensent van oordeel, dat dit boekje voor Nederlandsche ingenieurs onnoodig is; aan technische studenten beveelt hij het gaarne aan.

Joh. Mayer.

* * *

544.1 (023)

Dr. N. Schoorl, Qualitative analyse der metalen zonder toepassing van zwavelwaterstof (het „Aluminium-systeem“). N.V. D. B. Centen's Uitgevers Mij., Amsterdam, 1941, 16 × 24 cm, 31 pp., f 0,90.

Aan niet veel chemici zal het bekend zijn, dat ook zonder gebruik te maken van zwavelwaterstof of natriumsulfide een kwalitatieve analyse der metalen mogelijk is. Met recht kan dus gezegd worden, dat dit werkje in een leemte voorziet. De persoon van den schrijver is borg voor een degelijke behandeling.

G. Carrière.

* * *

544 (076.5)

Anleitung zum Praktikum der analytischen Chemie in drei Teilen, von Dozent Dr. S. W. Souci unter Mitwirkung von Professor Dr. Dr. F. Fischler und Dr. H. Thies, 2. Teil, Ausführung qualitativer Analysen; 2. Auflage. Berlin, Springer Verlag, 1941, 128 pp., 15 × 21 cm, RM. 5.40.

In het eerste deel (zie Chem. Weekblad 39, 154, 1942) zijn reacties met zouten behandeld, in dit deel volgen de voorschriften der analyse. De indeling in hoofdstukken komt overeen met die van het eerste deel. Zodra de student de reacties met eenvoudige zouten van de één- en tweewaardige lichte metalen heeft doorgewerkt (ste deel, hoofdstuk I), kan hij beginnen aan de analyse van mengsels van die zouten, waaronder ook de onoplosbare zoals bariumsulfaat (2de deel, hoofdstuk I). In hoofdstuk II komen hier dan de metalen van de zwavelammoniumgroep

en wat moeilijker anionen bij, ook de z.g. storende. In hoofdstuk III zijn de metalen van de zoutzuur- en zwavelwaterstofgroep er bij gekomen en in het laatste hoofdstuk nog een aantal anionen, zodat er tenslotte voor de mengsels een keuze gedaan kan worden uit 24 metalen en 27 anionen. Het boek sluit met een lijst van stoffen en oplossingen, die men bij de analyse nodig heeft.

De wijze van behandeling is uitstekend. Ik kan het dan ook iedereen aanbevelen, die de analytische chemie moet leren. Aan de hand van deze twee delen kan hij in korte tijd zijn weg in de kwalitatieve analyse vinden

H. J. Edelman

* * *

668.1(023)

Hermann Liebe, Siedemeister in Berlin, Die Selbstherstellung von Seife im Haushalt, in ländlichen Betrieben und in den Kolonien. Verlag von Bernh. Friedr. Voigt in Leipzig, 1941, 38 pp. mit 9 Textabbildungen und vielen Rezepten, 23,4 × 16 cm, RM. 1,95.

Deze kleine brochure behandelt op eenvoudige wijze het onderwerp genoemd in de titel.

Zij bevat geen onjuistheden, doch om de „Selbsterstellung von Seife“ te kunnen uitvoeren is zij te beknopt en heeft de belangstellende zeker nog meer aanwijzingen nodig.

Het brochuretje voorziet niet in de behoefte om zeepvervangende wasmiddelen te maken in tijden van vetnood. Integendeel, het gaat uit van de gedachte, dat in huishouding of landelijk bedrijf vetten over zijn.

Bespreker betwijfelt dan ook of in Nederland interesse voor dit werkje bestaan zal.

P. Dobbmann.

* * *

536.483 : 621.59(022)

Technik der tiefen Temperaturen, von Dr. J. A. van Lammeren, Eindhoven. Verlag von Julius Springer, Berlin, 1941, VIII + 256 pp., 116 fig., 16 × 24 cm, RM. 18.—, geb. RM. 19.80 (Ausl. —25 %).

Dit boek geeft een samenvattend overzicht van de resultaten, die op het gebied van het bereiken en in stand houden van zeer lage temperaturen zijn verkregen. Blijkt het voorwoord is het echter tevens de bedoeling van den schrijver geweest, een inleiding te geven voor degenen, die met de bestudeering van het desbetreffende onderwerp een begin willen maken. Over het algemeen zijn deze twee doelstellingen moeilijk met elkaar in overeenstemming te brengen, maar in dit geval is de schrijver hierin volkomen geslaagd. Zoowel de aan een overzicht te stellen eischen van beknoptheid en volledigheid als de voor een inleiding gewenschte duidelijkheid en het elementaire karakter komen in het geheele boek tot hun recht. Een uitzondering moet hier misschien gemaakt worden voor het eerste hoofdstuk, dat de thermodynamische grondslagen behandelt, en waaraan wat al te zeer het voor een inleiding minder gewenschte schematische karakter van een repetitorium werd gegeven.

De titel van het werk kan aanleiding tot misverstand geven. De behandelde stof behoort nl. niet tot het terrein van de techniek, maar tot dat van de experimenteele physica. Het woord „Technik“ moet hier dus verstaan worden in den zin van experimenteertechniek, waarop ook door den schrijver zelf reeds in het voorwoord wordt gewezen.

Een kort overzicht van den inhoud moge hier volgen. In de eerste twee hoofdstukken (1. Kap. Thermodynamik en 2. Kap. Der Gegenströmer) worden de grondslagen van het vloeibaar maken van gassen behandeld. In de daarop volgende hoofdstukken worden achtereenvolgens het vloeibaar maken van lucht (3. Kap. Die Luftverflüssigung), waterstof (4. Kap. Flüssiger Wasserstoff) en helium (5. Kap. Flüssiges Helium) besproken. Vervolgens komen de

nieuwere methoden voor het bereiken van steeds lagere temperaturen ter sprake (6. Kap. Desorption als kälteerzeugender Vorgang; 7. Kap. Adiabatische Entmagnetisierung). Ten slotte geeft het laatste hoofdstuk (8. Kap. Kryostatentechnik) een inzicht in de moeilijkheden van het experimenteren bij deze zeer lage temperaturen.

Aan het eind van het boek is een uitvoerig literatuuroverzicht opgenomen, dat de verdere bestudeering van de verschillende onderwerpen zeer veel vergemakkelijkt. Alles bijeen: een zeer bruikbaar boek, dat voor den belangstellende aanbevelenswaardig en voor ieder, die wat meer bij het onderwerp betrokken is, een onmisbaar boek genoemd moet worden.

J. J. Bezem.

* * *

541.18.02(05)

XIII. Verhandlungsbericht der Kolloid-Gesellschaft. Struktur Kolloider Systeme. Sonderheft der Kolloid-Zeitschrift, Band 96, Heft 2/3. Vorträge, gehalten auf der Arbeitstagung (13. Versammlung) der Kolloid-Gesellschaft in Dresden vom 20.—21. Juni 1941, mit Diskussionsbemerkungen. Herausgegeben von Wolfgang Ostwald, Leipzig. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig, 1941; 358 pp., 230 Abb., 20 × 27 cm, geheftet RM. 11,25.

In dit speciale nummer van het „Kolloid-Zeitschrift“ zijn de voordrachten en discussies samengevat, die gehouden werden op de XIIIe grote vergadering van het „Kolloid-Gesellschaft“. Het „Leitmotiv“ van de voordrachten was het structuurprobleem van kolloïdale systemen. Dit probleem wordt door een reeks, voor het merendeel uit publicaties in het Kolloid-Zeitschrift bekende auteurs, van vele zijden belicht. Men wordt door deze gebundelde voordrachten weer eens geattendeerd op de grote verscheidenheid van methodes, waarop men kolloïdale structuren kan benaderen. Ter sprake komen o.a. microscopie, dubbele breking, Raman effect, Röntgenografie, electronenbuiging, electronenmicroscopie, adsorptie, zwelling en rheologie, toegepast bij het onderzoek van de meest uiteenlopende structuren.

Voorts wordt, in het bijzonder in een voordracht van Manegold, aandacht besteed aan de systematiek van gelen.

H. van Olphen.

CHEMISCHE KRINGEN.

Gooische Chemische Kring. Op Vrijdag 29 Mei j.l. sprak Prof. Dr. A. H. W. A ten over: „Demonstratie van eenige katalytische reacties“.

Katalytische reacties in de analytische chemie vinden een steeds uitgebreidere toepassing, zoowel in de kwalitatieve als in de kwantitatieve analyse. Bij de eerste past men de katalytische werking toe om door de versnelling van het verloop van een reactie de aanwezigheid van den katalysator aan te toonen. Men heeft daarbij een zekere keus, wat de reagerende bestanddeelen betreft. Van een dergelijke reactie moet verlangd worden, dat zij met een duidelijk waarneembaar effect verloopt, een kleursverandering, het ontstaan van een neerslag, een gasontwikkeling en dergl. en de reactie moet zonder katalysator niet of zeer langzaam verlopen, en met een kleine hoeveelheid van den katalysator erbij veel sneller. Dit laatste kan men binnen zekere grenzen regelen door de concentratie van de reagerende bestanddeelen en de temperatuur te regelen. Om voor de analytische chemie van belang te zijn moet de reactie zooveel mogelijk specifiek voor den aan te toonen katalysator zijn en gevoelig zijn voor kleine hoeveelheden van den katalysator.

Uit de snelheid waarmee een reactie, die bijv. een kleursverandering tengevolge heeft, verloopt, kan men in de eerste plaats tot de aanwezigheid van den katalysator besluiten, maar verder ook door een meer kwantitatieve meting van de ontkleuringssnelheid de hoeveelheid van den aanwezigen katalysator bepalen.

Deze reacties zijn niet alleen van belang voor de anorganische analyse, ook in de organische chemie vinden ze toepassing, doordat men soms de aanwezigheid van bepaalde groepen in organische verbindingen kan aantoonen.

In de kwantitatieve analyse worden deze katalysatoren gebruikt om reacties, die uit zichzelf niet snel genoeg verlopen, om gebruikt te worden voor een titratie, zoodanig te versnellen, dat men met het normale tempo kan titreeren.

Spreekdemonstreerde de katalytische versnelling door koperionen van de ontkleuring van ferrirhodanide door thiosulfaat, de versnelling van de reactie tusschen arseen-trioxyde en cer-nitraat door osmiumzuur, de katalytische ontleding van cerichloride door zilverzuur, de katalytische werking die bismuth-zouten hebben op de snelheid van reductie van een alkalische loodoplossing door natriumstanniet, en de katalytische ontleding van een natriumazide-jodium oplossing door verschillende zwavelverbindingen.

De volgende bijeenkomst zal worden gehouden op Maandag 29 Juni des avonds om 7.45 uur in de R.K.H.B.S., Emmastraat 56, te Hilversum. Dr. U. J. R u t g e r s zal spreken over: „*De chemie der plantenziektenbestrijdingsmiddelen*”.

PERSONALIA. ENZ.

Aan de Universiteit te Utrecht zijn geslaagd voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde, letter f, de heeren S. W. Atkins en E. J. Luytelaar.

* * *

Aan de Universiteit te Groningen is geslaagd voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde, letter l, de heer J. de Jonge.

CORRESPONDENTIE.

Een onzer lezers vraagt welke Nederlandsche firma's specialiteit zijn op het gebied van de fabricage van zuurkasten, laboratoriumtafels e.d., kortom op het gebied van het inrichten van laboratoria.

VRAAG EN AANBOD.

Plaatsing geschiedt alleen voor leden der Nederl. Chem. Vereeniging.

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

Ter overneming gevraagd:

- Starkenstein, Lehrbuch der Pharmakologie, 1938.
- R. S. Morrel, Synthetic resins and allied plastics.
- R. Becker, Theorie der Elektrizität, dl. I.
- Guggenheim, Modern thermodynamics.
- Bremekamp, Partieele diff.-vergelijkingen.
- Chem. Ztg. no. 97/98 van 1941.
- Pharm. Ind. no. 24 van 1941.
- Karrer, 1941.

Ter overneming aangeboden:

- Microscop „Winkel” met 2 oc., 3 obj. „Leitz” tot 680 X.
- Chem Abstracts, vol. 10 beh. no. 1 en 2.
- J. Chem. Soc., jg. 1910.
- Cumming and Kay, Quant. chem. analysis.
- Chem. Weekblad, jg. 1941.
- Meded. v. h. Ned. Inst. v. Efficiency, jg. 1941.
- Chem. Rev., jg. 1926, 1934, 1935 en 1936.
- Gratis (tegen inzending van f 0.25 portokosten per exempl.) de volgende dissertaties:
- L. Theunissen—v. Zijp, Invloed v. anorg. en org. ionen op de lading van biokolloïden, 1938.
- H. Bruining, Emissie v. secund. electronen door vaste stoffen, 1938.
- H. J. C. Tendeloo, Lading en hydratatie, 1926.
- P. Koets, Eenige toepass. v. h. koll. gedrag v. amylose, etc., 1935.
- G. E. v. Gils, Electrophoretische metingen, 1936.
- H. G. de Jong, Het agarsol, 1921.
- J. Hoekstra, Aard der electronen bij electrolyse, etc., 1932.
- J. R. de Jong, Stremming v. ovalbumine, etc., 1933.
- W. F. Brandsma, Reactiesnelheden, 1925.
- P. H. Theunissen, Lyophile niet-amphotere biokolloïden, 1936.
- W. G. Burgers, Röntgenographisch structuuronderzoek, etc., 1928.
- J. J. A. Blekking, Invloed der fijnheid v. verdeling op de stabiliteit v. gekrist. stoffen.
- P. C. v. d. Willigen, Lading en uitvlokking v. suspensoiden, 1927.

- L. Cassuto, Der kolloide Zustand der Materie, 1933.
- J. Walker, Einf. in die phys. Chemie, 1921.
- C. v. Honorst, Lab.-buch für die anorg. Grosindustrie, 1911.
- W. Ostwald, Anal. Chemie, 1901.
- W. Moldenhauer, Chem.-techn. Praktikum, 1911.
- L. Medicus, Qual. Analyse.
- C. Winkler, Prakt. Uebungen in der Massanalyse, 1902.
- A. F. Holleman, Anorg. Chemie, 1915.
- K. A. Hofmann, Lehrb. der anorg. Chemie, 1920.
- A. Bernthsen, Kurzes Lehrb. der anorg. Chemie, 1902 en 1921.
- Meyer—Jacobson, Lehrb. der org. Chemie, Bd. II, dl. 2, 1903.
- E. v. Lommel, Experimentalphysik, 1899.
- B. Bavink, Grundriss der neueren Atomistik, 1922.
- A. Skrabal, Das Atom, 1926.
- L. Graetz, Die Atomlehre, 1925.
- P. v. Capelle, De electriciteit, 1893.
- A. Schäffer, Einrichtung u. Betrieb eines Gaswerkes, 1910.
- R. Schwarz, Anorg. Chemie, 1927.
- Chem. Jaarboekje, 1908/1909, 1910/1911, 1939 (IA).
- Rec. trav. chim. 1920, 1921, 1922 (geb.).
- v. Arkel c.s., Reine Metalle.

INGEZONDEN.

Röntgenografisch materiaalonderzoek met interferentiemethodes.

Het verslag van een lezing van Dr. H. C. J. de Decker (C.I.M.O. Delft) over: „*Röntgeninterferentiemethodes in natuurwetenschap en techniek*”, Chem. Weekblad 39, 311 (1942), geeft ons aanleiding tot eenige opmerkingen.

Lit een (o.i. juiste) zinsnede aan het begin van het verslag over de *in het algemeen* nog te geringe waardeering der techniek voor deze methodes en een opmerking aan het slot over „de lacune, die in Nederland bestaat door het ontbreken van een centrale Röntgeninterferentie-instantie, die in nauwe samenwerking met het „klassieke” materiaal-onderzoek en met de industrie de ontelbare technische problemen kan helpen oplossen, zooals dat in het buitenland gebeurt” zou men den indruk krijgen, dat in Nederland in het geheel niets op dit gebied gepresteerd wordt.

Dit is zeker niet juist. Allereerst werden Röntgeninterferentiemethodes door verschillende groote industrieën (bijv. N.V. Philips' en onze eigen firma, de N.V. de B.P.M.) wel degelijk toegepast als hulpmiddel voor materiaalonderzoek en eigen physisch-chemische research.

Sedert eind 1940 verricht het laboratorium van de N.V. de B.P.M. daarenboven onderzoekingen ten behoeve van de Nederlandsche industrie en overheidsinstanties, waardoor dus ook de mogelijkheid geschapen is aldaar problemen van zeer uiteenlopenden aard met behulp van Röntgeninterferentiemethodes te laten onderzoeken; van deze gelegenheid werd meermalen gebruik gemaakt.

Tenslotte meenen wij te moeten wijzen op het bestaan van een uitstekend geoutilleerd Röntgeninstituut in het laboratorium voor technische physica van de Technische Hoogeschool te Delft, dat op initiatief van de hoogleeraren G. van Iterson en H. B. Dorgelo werd gesticht en waar in samenwerking met de organisatie T.N.O. werkzaamheden voor de industrie worden uitgevoerd.

Wij gelooven dan ook niet, dat Nederland, wat de mogelijkheden op het gebied van onderzoek met Röntgeninterferentiemethodes betreft in een zoo ongunstige positie verkeert als het verslag van de lezing van Dr. de Decker zou doen vermoeden.

Laboratorium N.V. de Bataafsche Petroleum
Maatschappij, Röntgenafdeeling.

G. H. VISSER.
J. J. DE LANGE.

Naschrift.

De in het stuk van de heeren Visser en de Lange uiteengezette situatie was mij, mede door de samenwerking van het C.I.M.O. met de beide genoemde instanties (B.P.M. en Physica-C), ten volle bekend.

Ik heb dan ook niet nagelaten de feiten, precies zooals zij zijn, te vermelden zoowel in de desbetreffende voordracht zelve als in een artikel in het Chemisch Weekblad, dat inmiddels reeds ter perse was.

Ik moge dan ook de heeren Visser en de Lange naar dit artikel, dat binnenkort zal verschijnen, verwijzen.

H. J. C. DE DECKER.