

CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING

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

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

Redactie-bureau: 's-Gravenhage, van Alkemadeaan 9, telefoon 776480.

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

INHOUD: Mededeeling van het Algemeen Bestuur. — Mededeelingen van het Secretariaat. — Agenda van Vergaderingen. — Nederlandsche Astronomenclub. — Dr. W. Gaade, Superpolyamiden. I. — Dr. A. H. W. Aten Jr., Kaliumbepalingen met de electronen-teller. — Chemische Kringen. — Personalialia. — Correspondentie. — Sectie voor Kolloïdchemie. — Negen en twintigste Nederlandsche Natuur- en Geneeskundig Congres. — Gevraagde betrekkingen. — Vraag en Aanbod.

MEDEDEELING VAN HET ALGEMEEN BESTUUR.

De Nederlandsche Chemische Vereeniging 40 jaar.

15 April 1903—15 April 1943.

Op 15 April was het veertig jaar geleden, dat te 's-Gravenhage het besluit tot oprichting der Nederlandsche Chemische Vereeniging werd genomen. In normale omstandigheden zou het Algemeen Bestuur het als een voorrecht beschouwd hebben de leden ter herdenking van dit verheugende feit in feestelijke vergadering bijeen te mogen roepen. Onder de huidige omstandigheden meent het Algemeen Bestuur iedere herdenking achterwege te moeten doen blijven. Het volstaat met hier op de meest eenvoudige wijze aan dezen mijlpaal in het bestaan der Vereeniging te herinneren en te constateeren, dat ondanks de benarde tijden het leven en de werkzaamheid in de Vereeniging en hare onderdeelen op zoo krachtig mogelijke wijze voortgang vinden. Moge de tijd niet ver meer zijn, dat de herdenking van de stichting der Vereeniging weer in vrede en voorspoed de leden tezamen moge brengen.

Namens het Algemeen Bestuur,
De voorzitter, J. ALINGH PRINS.
De secretaris, T. VAN DER LINDEN.

MEDEDEELINGEN VAN HET SECRETARIAAT DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING

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

Nieuwe leden.

Het in het Chemisch Weekblad van 13 Februari j.l. onder 100 genoemde candidaat-lid is thans aangenomen als gewoon lid.

VERBETERINGEN EN AANVULLINGEN VAN DE LEDENLIJST 1941.

- Blz. 27: Berger (Drs. F. J.), Delft, Nieuwe Plantage 80.
„ 30: Bommel (A. J. van), chem. cand., Hedikhuizen C 75.
„ 39: Dorleyn (J.), cand. scheik. ing., Middelburg, Koudekerkscheweg 15.
„ 49: Haven (IJ.), chem. cand., Groningen, Bloemstraat 14a.

- Blz. 50: Herder (Drs. J. P. den), Delft, H. de Grootplein 4.
„ 63: Leeuwen (Ir. J. W. W. van), Rhenen, Heerenstraat 10.
„ 79: Robaard (Drs. F. H.), Wageningen, Lawicksche allee 20.
„ 80: Rooyen (Ir. J. M. van), Oosterbeek, Cronjéweg 24.
„ 82: Scholten (Dr. W.), den Haag, Roelofsstraat 136.
„ 84: Seijerling (Ir. W. F.), Delft, Corn. Trompstraat 35.
„ 87: Stadig (C. J.), chem. cand., Dordrecht, Singel 324.
„ 88: Stutterheim (Ir. F. F.), Soest, Ossendamweg 59.
„ 97: Weide (B. M. van der), chem. cand., Breda, Baronieaan 120.

* * *

Het Secretariaat en het Redactie-bureau zijn gesloten van Vrijdag 23 April t.m. Maandag 26 April a.s.

Dr. T. VAN DER LINDEN,
den Haag, telefoon 721636 (na 5 uur n.m.).

Agenda van Vergaderingen.

- 22 April. Utrechtsche Chemische Kring (Utrecht): Dr. C. J. F. Böttcher, Dipoolmoment en polariseerbaarheid. Zie Chem. Weekblad, pg. 191.
1 Mei. Interacademiaal Sterrekundig Colloquium en Vergadering van de Astronomenclub. Voor het volledige programma zie Chem. Weekblad, pg. 181.
21 „ Gooische Chemische Kring (Hilversum): Dr. R. Schmidt, Spectrochemische analyse; moeilijkheden en mogelijkheden. Zie Chem. Weekblad, pg. 191.
27 } Het 29e Natuur- en Geneeskundig Congres (Amsterdam). Zie Chem. Weekblad, pg. 192.
28 }
29 }

Nederlandsche Astronomenclub.

Vergadering op Zaterdag 1 Mei 1943, in de sterrewacht te Leiden.

- 10.30 uur: Interacademiaal Sterrekundig Colloquium.
Onderwerp: „Elementaire kernprocessen en de energiebron en ontwikkeling der sterren”.
Sprekers: Prof. Dr. L. J. H. C. Rosenfeld en de heer G. B. van Albada.
12.30 uur: Gemeenschappelijke koffietaart (Brood meenemen).
14.00 uur: Vergadering van de Astronomenclub.
Na behandeling der huishoudelijke zaken de volgende voordrachten:
Dr. A. J. Wesselink: „Problemen bij eclipsvariabelen”.
W. J. Claas: „Photometrie van maansverduisteringen”.
16.30 uur: Einde van de vergadering.

Leden der Ned. Chem. Vereeniging hebben toegang tot de wetenschappelijke vergaderingen der Ned. Astronomenclub. Men richt zich hiertoe tot den heer A. Blaauw, Oosterhamrikade 50, Groningen.

677.474.772 : 679.577.2

SUPERPOLYAMIDEN *)

Mededeeling No. 40 van de Rubber-Stichting, Delft

door

W. GAADE.

Inhoud:

1. Inleiding
2. De reactie tussen diaminen en dicarbonsuren
3. De reactie tussen aethaandiamine en oxaalester
4. Superpolyamiden:
 41. Principe
 42. Bereiding
 43. Structuur
 44. Eigenschappen
 45. Toepassingen
 46. Economische aspecten
5. Terugblik

1. Inleiding.

Eenige jaren geleden heeft wijlen Prof. Ouborg in dit weekblad¹⁾ voor het eerst de aandacht gevestigd op de toen kort te voren in de U.S.A. op de markt gekomen Nylonvezel, een product van Dupont de Nemours en een vertegenwoordiger van een door Carothers ontdekte klasse verbindingen, de superpolyamiden. Sindsdien hebben deze verbindingen dermate aan belangrjkheid gewonnen en zijn zij het onderwerp van zoovele onderzoeken geweest, dat het moment gekomen lijkt, nogmaals de opmerkzaamheid op deze interessante groep van hoogpolymeren te richten, hetgeen dan ook het doel van dit samenvattende overzicht is.

Hoever men echter ook tegenwoordig over de superpolyamiden hoort spreken en ziet gepubliceerd, weinig zal het bekend zijn, dat de voorgeschiedenis van de chemische synthese van de polyamiden — en gezien den tijdsduur die sindsdien verstreken is mag men zelfs van „praehistorie” spreken — zich gedeeltelijk in de kolven van Nederlandsche chemici heeft afgespeeld. Immers superpolyamiden of kortweg polyamiden, zijn polycondensatieproducten van diaminen en dicarbonsuren, beide met alifatische ketens tusschen de functionele groepen, en de vroegere onderzoeken over de reacties tusschen alifatische diaminen en dicarbonsuren zijn voor een belangrijk deel door Nederlanders verricht. Alvorens tot de bespreking van de polyamiden zelf over te gaan, zal ik dan ook van deze oudere onderzoeken eerst een kort overzicht geven.

2. De reactie tussen diaminen en dicarbonsuren.

De dicarbonsuren werden hierbij steeds in den vorm van hun esters gebruikt, meestal de aethyl-, soms de methylester. Wij zullen hier uitsluitend de alifatische verbindingen beschouwen en daarbij zien dat niet veel werk op dit gebied verricht is. Meer is bekend over de aromatische diaminen (men denke bijv. aan de phenyleendiaminen) en dicarbonsuren (bijv. de phtaalzuren), ik ga hier echter niet verder op in.

Chronologisch gerangschikt zijn de volgende reacties onderzocht:

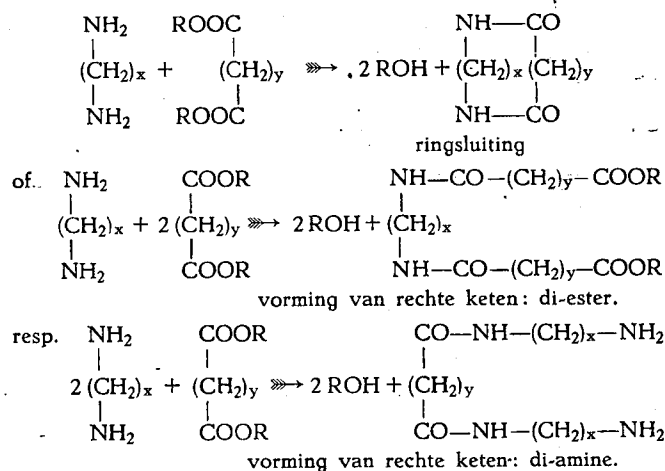
- 1°. Aethaandiamine + diaethyloxalaat (het eerst in 1872), hierop kom ik nog uitvoerig terug.

*) Figuren verstrekt door den schrijver.

1) A. C. Ouborg, Chem. Weekblad 36, 167 (1939).

- 2°. Aethaandiamine + koolzure diaethylester, door Fischer en Koch²⁾ en door Franchimont en Klobbie³⁾.
- 3°. Aethaandiamine + koolzure dimethylester, door Franchimont en Klobbie⁴⁾.
- 4°. Cadaverine + koolzure dimethylester, eveneens door Franchimont en Klobbie⁵⁾.
- 5°. 1,2-diaminopropaan + dimethyloxalaat, door Strache⁶⁾.
- 6°. Putrescine + koolzure dimethylester, door Dekkers⁷⁾.
- 7°. Aethaandiamine + α,α' -dibroombarbsteenzure diaethylester, door Forsell⁸⁾.

Principieel zijn er bij de inwerking tusschen een diamine en een di-ester twee mogelijkheden: ringsluiting of vorming van rechte ketens, als volgt:



De ontstane rechte ketens kunnen dan weer reageeren met een der uitgangsc componenten. De praktijk heeft nu uitgewezen, dat de vorming van rechte ketens verre overheerscht boven de ringsluiting. Van bovengenoemde 7 reacties is ringsluiting slechts waargenomen bij de nos. 1 (zeer moeilijk), 2 (moeilijk) en 5.

Het verder reageeren van een gevormde rechte keten met een der uitgangsc producten is alleen beschreven bij reactie No. 1 (zie beneden). De hierbij verkregen verbindingen zijn echter alle nog laagmoleculair te noemen, voor een werkelijke hoogpolymer-vorming zijn andere reactieomstandigheden dan door bovengenoemde onderzoekers werden gebruikt, noodzakelijk. Dan ontstaan de superpolyamiden, waarvan een der belangrijkste, de Nylonvezel van Dupont de Nemours, een hoogpolymeer is, opgebouwd uit hexamethyleen-diamine ($x=6$) en adipinezuur ($y=4$).

3. De reactie tussen aethaandiamine en oxaalester.

Chronologisch het eerst, en later het uitvoerigst, is onderzocht de reactie tussen aethaandiamine (1,2-

2) E. Fischer en H. Koch, Ann. 232, 227 (1885).

3) A. P. N. Franchimont en E. A. Klobbie, Rec. trav. chim. 7, 260 (1888).

4) A. P. N. Franchimont en E. A. Klobbie, Rec. trav. chim. 7, 258 (1888).

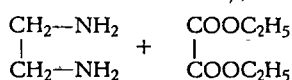
5) A. P. N. Franchimont en E. A. Klobbie, Rec. trav. chim. 7, 350 (1888).

6) H. Strache, Ber. 21, 2360 (1888).

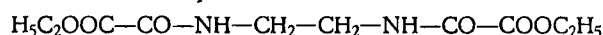
7) P. J. Dekkers, Rec. trav. chim. 9, 95. (1890).

8) G. Forsell, Ber. 24, 1848 (1891).

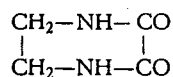
diaminoethaan) en diaethyloxalaat. Het oudste onderzoek is van Hofmann⁹⁾, die uit de reactie



naast een lineair product



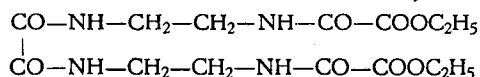
een stof verkreeg, waaraan hij op grond van een C—H-analyse de formule



toekende, „aethyleenoxamide” of 2,3-diketo-piperazine. Ook van Alphen¹⁰⁾ verkreeg deze beide stoffen.

Bij een later onderzoek van deze reactie¹¹⁾ bleek, dat laatstgenoemde formule onjuist was. Een stikstofanalyse leverde nl. een waarde die 10 % lager was dan de voor „aethyleenoxamide” berekende, terwijl de C—H-analyse klopte met de door Hofmann gevonden cijfers. Door het toeval, dat de hier verkregen stof en het aethyleenoxamide vrijwel hetzelfde gehalte aan C en H hebben, is de stof als „aethyleenoxamide” in de literatuur terecht gekomen, dat eerst later¹²⁾ in zuiveren vorm verkregen is, na vele vergeefsche pogingen (Bornwater, Franchimont en Dubsky, Gaade).

Van de ten onrechte als aethyleenoxamide beschouwde stof kon ik aantoonen, dat zij de formule



heeft, dus opgebouwd is uit 2 mol. aethaandiamine en 3 mol. oxaalester, en dit was de eerste keer dat op het gebied der diaminen-dicarbonzuren een dergelijke verbinding, opgebouwd uit meer bouwstenen dan 1 op 2, werd beschreven.

Door verdere variatie van de reactieomstandigheden konden tenslotte nog verscheidene producten verkregen worden, waarin de bouwstenen van het amine en de oxaalester in verschillende verhoudingen aanwezig zijn. Bekend zijn momenteel de in Tabel 1 opgesomde verbindingen.

Tabel 1. Laagmoleculaire verbindingen uit aethaan-diamine en oxaalester.

Verhouding diamine : di-ester	Aard der stof	Sm.p.	Auteur
3 : 4	di-ester	345°	Gaade 1936
2 : 3	di-ester	± 400°	Gaade 1936
1 : 2	di-ester	129°	Hofmann 1872
1 : 2 + 1 H ₂ O	zout	207°	v. Alphen 1935
1 : 1	diketopiperaz.	285°	v. Alphen 1935
1 : 1	zout	320°	v. Alphen 1935
2 : 1 + H ₂ CO ₃	diamine	375°	Gaade 1936
3 : 2 + H ₂ CO ₃	diamine	300°	Gaade 1936

Vorming van grootere moleculen dan 3 : 4, dat theoretisch met 2 mol. diamine de 5 : 4-verbinding zou moeten geven, werd niet waargenomen. De onoplosbaarheid der producten is bij de hier gevolgde methodiek de remmende factor.

⁹⁾ A. W. Hofmann, Ber. 5, 247 (1872).

¹⁰⁾ J. van Alphen, Rec. trav. chim. 53, 1159 (1934).

¹¹⁾ W. Gaade, Rec. trav. chim. 55, 325 (1936).

¹²⁾ J. van Alphen, Rec. trav. chim. 54, 937 (1935).

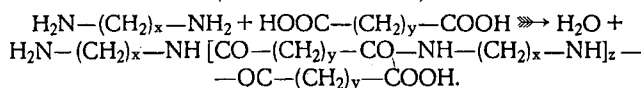
Merkwaardig blijft de zeer geringe neiging tot ringvorming, hoewel juist de hier onderzochte combinatie aanleiding tot de vorming van een 6-ring geeft. Terwijl 7 andere, lineaire verbindingen vrij gemakkelijk geïsoleerd konden worden, werd deze 6-ring slechts in gering rendement na vele mislukkingen en een moeizame bereiding verkregen. Wanneer dan ook de vorming van lineaire producten blijkbaar zoo sterk preferent is, dat zelfs een zesring nauwelijks gevormd wordt, zal deze bij hooger moleculaire bouwstenen, waar ringen van veel grooter aantal C-atomen zouden moeten ontstaan, geheel overheerschen. Ook in een recente publicatie van Scheele¹³⁾ wordt hierop nog eens gewezen. Hierdoor wordt de vorming van lineaire hoogpolymere principieel mogelijk, en ik ben dan ook hier iets dieper op de „laagmoleculaire” reactie tussen een dicarbonzuur en een diamine ingegaan om deze dominerende neiging tot vorming van lineaire producten te onderstrepen. Voor de vorming van de thans te bespreken superpolyamiden is deze van doorslaggevende betekenis.

4. Superpolyamiden.

41. Principe. De superpolyamiden (in het vervolg aangeduid als polyamiden) zijn de vruchten van jarenlang researchwerk, voornamelijk door Carothers en medewerkers (o.a. Hill) in Amerika verricht¹⁴⁾. Zij zijn sinds 1938 in verscheidene vormen op de markt. Een van de interessantste hiervan is de Nylon-vezel, de eerste werkelijk geheel synthetische vezel. Immers melkwol en kunstzijde zijn wel kunstmatig verkregen vezels, doch uit natuurstoffen gemaakt, resp. uit caseïne (uit ondermelk) en uit cellulose (uit hout of katoen). De polyamide-vezels zijn echter geheel synthetisch uit kleine moleculen opgebouwd — om in propaganda-termen te spreken: uit kool, lucht en water.

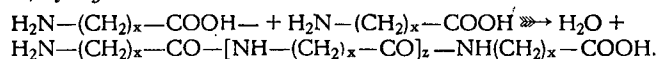
Het kenmerkende van het polyamide-molecuul is de regelmatige terugkeer van de NH—CO-groep, de carbonamidegroep, gescheiden door een aantal C-atomen. Er zijn principieel drie verschillende wegen om tot de polyamiden te komen:

a) *polycondensatie van ω,ω'-diaminen met ω,ω'-dicarbonzuren (of hunne esters):*



Hierin moet x op zijn minst 1 en y op zijn minst 2 zijn, terwijl z tusschen 20 en 200 varieert. Bij hogere waarden van x kan y ook < 2 zijn. Zoo zijn polyamiden bekend uit malonzuur (y = 1) met cadaverine (x = 5) en uit oxaalzuur (y = 0) met decamethyleendiamine (x = 10).

b) *polycondensatie van ω-aminocarbonzuren:*



In dit geval moet x op zijn minst 2 zijn. Daardoor zijn de α-aminozuren niet bruikbaar. Het in zijde

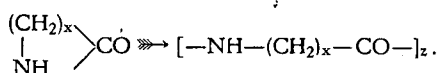
¹³⁾ W. Scheele, Kolloid-Z. 98, 222 (1942).

¹⁴⁾ W. H. Carothers c.s., vele publicaties in J. Am. Chem. Soc. van 1929—1935; U.S. Patents 2.071.250—2.071.253, 2.130.523, 2.130.947, 2.130.948, 2.137.235, 2.163.584, 2.174.619, 2.212.770 e.a. Br. Pat. 461.236, 461.237, 474.999, 487.734, 495.790, 498.790 e.a.

voorkomende fibroïne en de keratine uit de wol, die beide uit α -aminozuren bestaan, kunnen dan ook niet tot vezels versponnen worden.

Bij deze groep van polyamiden is x weer 20 tot 200.

c) polymerisatie van lactamen van ω -aminocarbonzuren.



Hier moet x ten minste 5 zijn (ω -amino-caprolactam).

Bij de onder a. verkregen polyamiden liggen de $\text{NH}-\text{CO}$ -groepen in de ketens onderling telkens in omgekeerde richting, zooals dit ook het geval was met de lager moleculaire verbindingen, beschreven in § 2 en 3. Bij de volgens b. en c. verkregen polyamiden liggen de $\text{NH}-\text{CO}$ -groepen daarentegen steeds in dezelfde richting, evenals bij de eiwitten. De C-ketens behoeven niet zuiver recht en alifatisch te zijn, zij mogen ook vertakkingen dragen of door aromatische of hydroaromatische kernen onderbroken worden.

De polyamiden worden in Amerika op de markt gebracht door Du Pont de Nemours onder den naam *Nylon* (uitsluitend vezels), in Duitschland door de I.G. als *Perlon* of *Perluran* (vezels) en *Igamid* (kunststof¹⁵).

Onder de Perlonvezels vallen echter ook polyamiden van een iets afwijkende structuur, nl. de polyurethanen, verkregen uit de isocyanaten met glycolen. Deze bevatten de regelmatig terugkerende groep $-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-$. Zij zullen hier niet verder besproken worden; evenmin als de beide andere synthetische vezelsoorten PeCe (Duitschland) en Vinyon (Amerika), die polyvinylverbindingen zijn.

De momenteel bekende verspinbare lineaire hoogpolymeren¹⁶) worden dus verkregen door:

- polycondensatie van ω, ω' -diaminen met ω, ω' -dicarbonzuren (zie boven);
- polycondensatie van ω -amino-carbonzuren (idem);
- polymerisatie van lactamen van ω -amino-carbonzuren (idem);
- polymerisatie van vinylverbindingen;
- polymerisatie van diisocyanaten met glycolen (geeft polyurethanen).

Hiervan geven a., b. en c. polyamiden, d. geeft PeCe en Vinyon, a., b., c. en e. geven Perlon. Polyamiden worden vervaardigd door du Pont de Nemours en de I.G., PeCe en Perlon door de I.G., Vinyon door de American Viscose Corporation.

Hoewel „Nylon” een verzamelbegrip is voor een groote klasse polyamiden, wordt er meestal de combinatie hexamethyleendiamine-adipinezuur onder verstaan. De naam Nylon heeft geen bepaalde taalkundige beteekenis en is ook niet wettelijk beschermd. Perlon is het Duitsche equivalent voor Nylon; afhankelijk van den aard der componenten worden de Perlonsoorten door letters, bijv. L, T, U onderscheiden.

42. Bereiding. De bereiding van de polyamiden is geen polymerisatie, doch een *polycondensatie*, immers het macromolecuul komt tot stand onder uittreding van water of alcohol, indien resp. van dicarbonzuren of hunne esters wordt uitgegaan.

¹⁵) Wij zullen in dit artikel den naam „kunststof” gebruiken in gevallen, waar de polyamiden anders dan in vezelvorm bedoeld worden.

Strikt genomen is deze beperking niet juist, de vezelvormige polyamiden zijn eveneens kunststoffen.

¹⁶) J. Kleine, Die Chemie 55, 182 (1942).

Alleen ingeval de lactamen van ω -aminocarbonzuren het uitgangsmateriaal zijn, heeft men met polymerisatie te doen.

Voor de Nylonvezels zijn de gemakkelijkst bereidbare uitgangsstoffen hexamethyleendiamine $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$ en adipinezuur $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$, daar deze beide uit phenol verkregen worden, zie fig. 1.

De volgende beschrijving van de bereiding der polyamiden is ontleend aan het Ned. Octrooi 49 796 (1940, Du Pont de Nemours). De uitgangsstoffen, in den regel diamine + dicarbonzuur, worden aanvankelijk verhit met een hoeveelheid water, die voldoende is om de reactiemassa vloeibaar te maken, voordat deze de temperatuur bereikt, waarbij de polyamiden gevormd worden, bij voorkeur reeds beneden 120°C . Daar de reactietemperatuur zelf gewoonlijk tusschen 180° en 250° ligt, moet in een

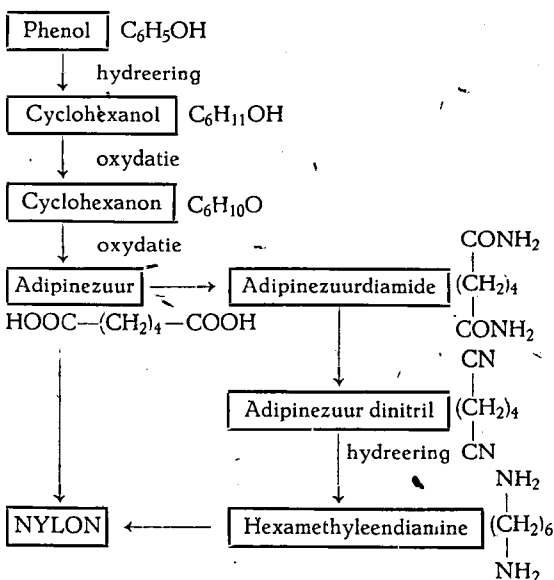


Fig. 1. Schema van de bereiding van Nylon uit phenol.

gesloten vat onder druk worden gewerkt. Op deze wijze komt men in $\frac{1}{2}$ —6 uren tot een z.g. *half-polymeer*, waarna het water verwijderd moet worden, omdat dit verder de vorming zou verhinderen van producten met een zoo hoog mol. gew., dat draadtremkende eigenschappen ontstaan. De aanvaankelijke toevoeging van water heeft als voordeelen: 1e. een gemakkelijke warmteoverdracht door de massa; 2e. versnelling van de reactie; 3e. overbodig maken van mechanische beweging, daar het terugstroomende water zelf de massa in beweging houdt; 4e. vorming van homogenere producten.

Bij hogere temperaturen en drukken oefent het water een oplossende werking uit op polymere amiden, terwijl dit onder gewone omstandigheden niet het geval is. Hoewel water bij hogere temperatuur een hydrolyseerende werking op de polyamiden heeft, is het mogelijk om het evenwicht zoo af te stemmen, dat meer dan 95 % van de polyamidevormende groepen inderdaad tot polyamiden reageren. Meestal wordt daartoe ca. 30 % water toegevoegd. Meer water dan strikt noodig is, is oneconomisch, in verband met de verwijdering gedurende den laatsten trap van de reactie.

Nadat de vorming van het halfpolymeer heeft plaatsgehad, moet nl. het water worden verwijderd,

en wel bij een dusdanige temperatuur en met een zoo geringe snelheid, dat de reactiemassa niet vast wordt. Het water ontsnapt dus als stoom, meestal bij 225—300° C. Naarmate de druk vermindert, wordt de temperatuur opgevoerd, teneinde het mengsel vloeibaar te houden. Gedurende het laatste half uur wordt soms een onderdruk aangelegd om gas, dat eventueel in het gesmolten polymeer aanwezig was, te verwijderen. Daar de gesmolten polyamiden tamelijk gemakkelijk oxydeeren, werkt men nl. in zuurstofvrij milieu, dus in een inert gas (bijv. N₂, H₂, CO₂), als hoedanig ook waterdamp zelf dienst kan doen.

In oudere octrooien, o.a. U.S.P. 2.130.948 van 1938, worden o.m. stoffen als xylol gebruikt als waterafsplitsend middel. Ook hier geschiedt de bereiding in twee trappen. In de eerste wordt in een gesloten vat de reactiemassa op 150—180° C verhit, en de temperatuur langzaam naar 200—275° C gebracht onder vermindering van druk. Zoo krijgt men een polymeer met matig mol. gew., 3—4.000, een brokkelige en ondoorzichtige massa. Dit wordt dan in den tweeden stap langeren tijd op 220° C onder drukvermindering of onder een inert gas verhit, waardoor een polyamide met mol. gew. boven 10.000 ontstaat.

Het verloop van de polycondensatie is te volgen door meting van het geleidingsvermogen. In het algemeen is de reactie ten einde als dit gedaald is tot $1/4$ — $1/100$ van de oorspronkelijke waarde. Een belangrijke rol speelt ook de zoogenaamde *intrinsieke viscositeit*. Deze wordt bepaald door de formule

$$\log e \eta_r$$

waarin η_r de viscositeit is van een 0.5 %-ige oplossing van het polymeer in m-kresol, gedeeld door de viscositeit van het m-kresol zelf, beide gemeten bij 25° C en uitgedrukt in dezelfde eenheden; c is de concentratie van het polymeer in g per 100 cm³ oplossing. De intrinsieke viscositeit van het halfpolymeer ligt beneden 0.4 (gewoonlijk 0.15—0.35), die van het eindpolymeer ligt boven 0.4 en is gewoonlijk 0.6—2.0.

Om een product te krijgen met hoog mol. gew. en goede draadtrekkende eigenschappen, moeten de amino- en de zuurgroepen in ongeveer *aequimoleculaire hoeveelheden* aanwezig zijn. Bij het gebruik van aminocarbonzuren of lactamen is dit vanzelf het geval, bij gebruik van diaminen en dicarbonzuren mag de overmaat van een dezer componenten niet grooter zijn dan 5 mol %. Een geschikt middel om aequimoleculaire hoeveelheden te bereiken is het gebruik van een zout uit het diamine en het dicarbonzuur (vgl. de verbinding 1:1 met smp. 320° C uit Tabel 1), waardoor de aequivalentie automatisch verkregen wordt.

Om producten te verkrijgen, waarvan de viscositeit bij verwarming tot hun smeltpunt niet stijgt boven een bepaalde waarde, kunnen *viscositeitsstabilisatoren* worden toegevoegd. De gebruikte hoeveelheid hiervan bepaalt de waarde van de viscositeit, de polycondensatie kan zodoende op ieder gewenscht punt worden stopgezet. De hiervoor in aanmerking komende stoffen kunnen bestaan uit mono-functioneele amidevormende verbindingen, dus een monoamine of een monocarbonzuur, een hiervan afgeleid zout of zelfs een kleine overmaat van een der uitgangsstoffen.

Behalve deze viscositeitsstabilisatoren zijn nog andere *toevoegsels* bruikbaar, die we ook in de rubber-

industrie kennen, zooals plasticceermiddelen, anti-oxydanten, kleurstoffen, pigmenten (bijv. TiO₂), harsen en oliën. Het smeltpunt kan worden verlaagd door toevoeging van stoffen zooals diphenylolpropan en o-hydroxydiphenyl. Tenslotte kan nog worden vermeld, dat twee of meer halfpolymeren kunnen worden vermengd, voordat zij verder tot het eindproduct worden omgezet.

Moet het materiaal op vezelvorm worden verwerkt, dan volgt direct op de bereiding de bewerking van het *koudstrekken*. Dit geschiedt door een draad van het materiaal, die eenvoudig uit de gesmolten massa te nemen is met behulp van bijv. een glasstaaf, over spoeltjes te leiden, die met verschillende snelheid draaien. Wordt de draad op deze wijze tot ca. 400 % gerekt, dan ontstaan maximale mechanische eigenschappen. Dit merkwaardige verschijnsel berust op een orientatie der moleculen, waarop hieronder nader zal worden teruggekomen. Bijzonder goed georiënteerde praeparaten verkrijgt men door een nabehandeling van het koud getrokken materiaal met kokend water ¹⁷⁾.

43. *Structuur*. Op grond van hunne bereidingswijze moet aan de polyamiden een ketenstructuur worden toegekend, gekenmerkt door een regelmatig terugkeer van NHCO-groepen in een rechte CH₂-keten, zooals hierboven (in 41) reeds werd opgemerkt. Hierdoor is er een verregaande analogie tusschen de structuur van de polyamiden en die van eiwitten, en kan men de eerstgenoemde als synthetische eiwitten beschouwen. Slechts de onderlinge stand der carbonamidgroepen in de ketens kan verschillend zijn, zooals we eveneens reeds in 41 zagen.

Röntgenonderzoek heeft nu deze ketenstructuur bij de polyamiden inderdaad kunnen aantoonen ¹⁸⁾. De door koudstrekken gevormde vezels vertoonen een kristalrooster, waaruit blijkt, dat zij uit lange gestrekte zigzagketens bestaan, zooals ook bij de paraffinen aanwezig zijn. Het interessante verschijnsel doet zich nu voor, dat polyamiden, die opgebouwd zijn uit diaminen en dicarbonzuren met onderling gelijk

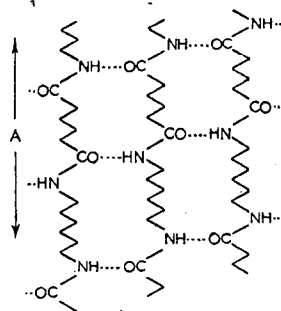


Fig. 2a. Structuur van Nylon (hexamethyleendiamine + adipinezuur. A = identiteitsperiode.

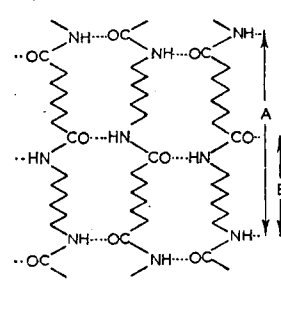


Fig. 2b. Hexamethyleendiamine + kurkzuur. A = theoretische identiteitsperiode. B = gevonden idem.

Op de hoeken der zigzagketens tusschen de NHCO-groepen staan CH₂-groepen.

aantal CH₂-groepen (dus bijv. uit hexamethyleendiamine en kurkzuur of uit octamethyleendiamine en sebacinezuur, met resp. beide 6 en 8 CH₂-groe-

¹⁷⁾ R. Brill, J. prakt. Chem. 161, 52 (1942).

¹⁸⁾ R. Brill, Naturwissenschaften 29, 220 (1941).

Zie ook J. Sakurada en J. Hizawa, J. Soc. Chem. Ind. Japan 43, 348B (1940) ref. Kunststoff-Tech. 11, 241 (1941).

pen) een identiteitsperiode vertoonen, die de helft is van de theoretische. Hieruit volgt, dat zooals in fig. 2 is weergegeven, de CONH-groepen van naast elkaar liggende ketens telkens tegen elkaar komen te liggen. Deze oriëntering is kennelijk tot stand gekomen tijdens het koudstrekken van den draad onmiddellijk na de bereiding, gedurende welke bewerking de sterk polaire CO- en NH-groepen van naburige ketens elkaar, waarschijnlijk door middel van nevenvalenties, i.c. H-bindingen, gegrepen hebben.

De verdere uitwerking van de Röntgenogrammen, vooral van hooger georiënteerde praeparaten, levert nl. een molecuulafstand in het vlak van de ketens van 4.8—5.0 AE. Deze afstand klopt goed met de waarde 4.9 AE, welke berekend wordt, uitgaande van den afstand CO—NH van 2.85 AE, zooals deze gevonden wordt tusschen moleculen, die door H-bindingen gebonden zijn ¹⁹⁾.

Een onderlinge invloed van CONH-groepen op elkaar is ook bij andere verbindingen geconstateerd ²⁰⁾. Hoe dichter NHCO-groepen bij elkaar komen te liggen, des te hechter is de bouw van het molecuul en des te hooger is het smeltpunt. Zoo bleek bij een groot aantal vroeger door mij onderzochte verbindingen ²¹⁾ het smeltpunt te dalen, naarmate de NHCO-groepen verder van elkaar af lagen of langere CH₂-eindketens droegen. Het extreme geval is oxamid H₂N—CO—CO—NH₂, waar de CONH-groepen zoo dicht bij elkaar liggen als mogelijk is, terwijl geen eindketens aanwezig zijn; deze verbinding heeft dan ook het zeer hooge sm.p. 419° C. In de smeltpunten der polyamiden weerspiegelt deze invloed der CONH-groepen zich ook meermalen. Typeerend in dit verband zijn bijv. de getallen uit Tabel 2.

Tabel 2. Smeltpunten van eenige polyamiden uit ω -amino-zuren.

Polyamide uit	Sm.p.
5-amino-capronzuur	221
6-amino-caprylzuur	203
9-amino-nonaanzuur	195
11-amino-undecaanzuur	180

Ook bij de eiwitten spelen de CONH-groepen een rol. De sterkte van pezen en spieren en de elasticiteit van haar wordt in belangrijke mate bepaald door de wisselwerking der NH- en CO-groepen. Zoo wordt de sterkte van spierweefsels, die bij pasgeborenen nog slap en gelatineus zijn, verkregen, doordat zij bij allerlei bewegingen van het kind steeds meer gerekt en de ketenmoleculen daarbij georiënteerd worden, totdat tenslotte de CO- en NH-groepen van deze moleculen tegenover elkaar zijn komen te liggen en een maximale sterkte van het weefsel bereikt is ²²⁾. Spiercontractie veroorzaakt dan een tijdelijke verbreking van de waterstofbindingen tusschen de moleculen.

Bij de polyamiden uit zich de invloed van de CONH-groepen door een zeer groote scheurvastheid van weefsels uit polyamide-draden bij een betrekkelijk laag mol. gew. dezer draden. In de lengterichting der ketens heerschen de primaire bindingskrachten, loodrecht daarop de secundaire. Doordat de CONH-groepen op regelmatige wijze in de moleculen ingebouwd zijn, ontstaat dan ook een zeer regelmatig netwerk van intra- en intermoleculaire krachten, hetgeen op zijn beurt de bijzonder goede mechanische eigenschappen van het materiaal, althans gedeeltelijk, ten gevolge heeft.

Wij zien hier, hoe door structuuronderzoek van synthetische producten, i.c. de polyamiden, een bijdrage wordt geleverd tot onze kennis betreffende de structuur van natuurstoffen, i.c. de eiwitten. Deze

laatste zijn immers Röntgenologisch veel moeilijker te benaderen dan de polyamiden met hun gemakkelijker te interpreteren diagrammen.

Röntgenonderzoek bij hogere temperatuur ²³⁾ leerde, dat er verschil in gedrag bestaat tusschen enerzijds de polyamiden uit dicarbonzuren en diaminen (onderzocht werd de combinatie adipinezuur—hexamethyleendiamine, dus Nylon, sm.p. 248°), anderzijds de polyamiden uit een aminozuur (i.c. uit 5-aminocapronzuur, sm.p. 221°). De kristalroosters dezer beide soorten, hoewel in groote trekken verregaand overeenkomend, bezitten kleine verschillen, die zich uiten in het gedrag bij hogere temperaturen. Verhit men het eerstgenoemde polyamide, dan verandert het Röntgendiagram, dat bij kamertemperatuur een normaal vezeldiagram is, zoodanig, dat de sterkste interferenties hierin, nl. de aequatorinterferenties, bij stijgende temperatuur steeds smaller en scherper worden, hetgeen bij 161° zijn maximum bereikt.

De oorzaak van dit verschijnsel ligt in een verhooging van symmetrie in den bouw van het molecuul. Het polyamide uit dicarbonzuur en diamine heeft triklieue symmetrie, dat uit aminozuur monokliene, met gelijke afmetingen der elementaircel. Bij verhoogde temperatuur treedt nu een hexagonale symmetrie op en worden de waterstofbindingen opgeheven. Bij het polyamide uit dicarbonzuur en diamine blijft de a-as van den kristalrooster bij verwarming practisch constant, de b-as wordt steeds groter, totdat deze tenslotte de lengte van de a-as bereikt heeft (in het geval Nylon bij 161°). Bij afkoelen kan er nu een hystereseververschijnsel optreden, doordat de moleculen, zooals Brill het uitdrukt, niet weten, welke richting daarbij a-as of b-as zal worden. Zij kunnen daardoor in de verkeerde richting terecht komen, waardoor onregelmatigheden in den kristalrooster ontstaan. Deze roosterverstoringen worden door lang bewaren of sterk afkoelen van het materiaal wel iets minder, doch verdwijnen niet geheel, zoodat bij opnieuw verwarmen de waarden voor de a- en de b-as niet pas bij 161°, doch reeds bij 140° samenvallen. Bij aanwezigheid van vocht (waterdamp) worden de H-bindingen eerder opgeheven en treedt het samenvallen van de a- en b-waarden reeds bij de eerste maal opwarmen bij 140° op. Ook in dit geval blijft een geringe hysteresie bestaan.

Vergelijkt men met dit gedrag van polyamiden uit carbonzuren en diaminen dat van polyamiden uit aminozuren, dan treedt een kenmerkend verschil aan den dag. Bij verhitting in tegenwoordigheid van waterdamp treedt slechts een zeer geringe hysteresie op en wordt de b-as beneden het smeltpunt niet gelijk aan de a-as. Bij het droge praeparaat treedt — in het geval van het polyamide uit ϵ -aminocapronzuur bij 193° — een plotselinge vermindering van de b-waarde en een verscherping der Röntgeninterferenties op, m.a.w. een herkristallisatie, doordat inwendige spanningen in het molecuul opgeheven zijn en de kristalrooster regelmatig wordt, juist omgekeerd dus als bij het product uit dicarbonzuur en diamine, waar roosterverstoringen optraden.

De kennis van deze verschijnselen is, zooals vanzelf spreekt, van groot belang bij de technische verwerking van het materiaal bij verhoogde temperaturen.

²³⁾ R. Brill, J. prakt. Chem. 161, 49 (1942).

¹⁹⁾ C. S. Fuller, Chem. Rev. 26, 227 (1940).

²⁰⁾ H. Staudinger en H. Jörder, Kunstseide 24, 91 (1942).

²¹⁾ W. Gaade, Rec. trav. chim. 55, 545, 551 (1936).

²²⁾ H. Hopff, Kunststoffe 31, 222 (1941).

Voor verdere bijzonderheden, de hier oppervlakkig besproken „fijnstructuur” betreffende, moet naar de oorspronkelijke publicatie verwezen worden.

Behalve langs Röntgenografischen weg is de structuur der polyamiden ook viscosimetrisch en osmotrisch onderzocht. Een moeilijkheid bij deze onderzoeken is de onoplosbaarheid der polyamiden. Voor de normale polyamiden uit primaire diaminen is het eenige bruikbare oplosmiddel *m*-kresol. Hiermede bepaalde Staudinger²⁴⁾ aan viscositeitsmetingen met polyamide-vezels uit hexamethyleendiamine en adipinezuur (de normale Nylonvezel dus) een mol. gew. van ca. 12.500 en een aantal atomen in de keten van 920. Bij latere nauwkeuriger onderzoeken²⁵⁾ kwam hij op resp. 12.400 en 765. De ketenlengte van de draadmoleculen in Nylonvezels is dus tamelijk gering, hetgeen bij polycondensatie-producten niet verwonderlijk is²⁶⁾.

Aan polyamiden uit secundaire diaminen — die dus nog alkylgroepen aan de N-atomen dragen en daardoor gemakkelijk oplossen in diverse organische oplosmiddelen — konden ook osmotrische waarnemingen gedaan worden, bijv. in chloroform-oplossing²⁵⁾. Uit de overeenstemming tusschen de resultaten van deze osmotrische proeven in vergelijking met die van viscosimetrische concludeerden Staudinger en Jörder, dat de polyamiden uit onvertakte keten-moleculen bestaan. De ketenlengte van bijv. viscose-celwol is bijna tweemaal zoo groot als die van Nylon, desondanks heeft Nylon een veel grootere bruikbaarheid; de chemische bouw van het molecuul speelt hierbij blijkbaar een groote rol. In overeenstemming met het hierboven vermelde Röntgenografische resultaat van Brill komen Staudinger en Jörder dan ook tot de gevolgtrekking, dat hier de sterke dipoolkrachten tusschen de CO- en NH-groepen van naast elkaar liggende moleculen medewerken tot het tot stand komen van de gunstige eigenschappen der polyamiden.

Juist echter als gevolg van de korte ketenlengte der polyamiden kan men zich nauwelijks denken, dat uitsluitend deze secundaire bindingen hierbij de beslissende rol spelen. Wellicht is mede van invloed²⁷⁾, dat de draden worden gesponnen uit de smelt der polyamiden. Bij cellulosevezels werd opgemerkt, dat sterkere vezels ontstaan, naarmate deze gesponnen worden uit geconcentreerdere oplossingen. Uit betrekkelijk laagmoleculaire cellulosen zouden dus, uit de smelt gesponnen, draden van behoorlijke sterkte verwacht mogen worden. Dit is echter bij cellulose niet na te gaan, daar dit materiaal niet zonder ontleding smeltbaar is. Uit aethyl-cellulose echter, die wel uit de smelt verspinbaar is, werden bij een polymerisatiegraad 100 betrekkelijk sterke draden verkregen²⁸⁾. Nader zal dus onderzocht moeten worden, in hoeverre de grootte, resp. de afbraak van het molecuul van invloed is op de sterkte der daaruit verkregen vezels, en in hoeverre de bruikbaarheid der laatste door de spinmethode wordt bepaald. Blijkt de laatstgenoemde factor inderdaad van belang, dan is het de verdienste van het onderzoek der polyamiden geweest, hierop de aandacht gevestigd te hebben en de bruikbaarheid van vezels uit afgebroken cellulose door verbeterde spinmethodes te hebben vergroot.

44. Eigenschappen. Afhankelijk van hun componenten en hun bereidingswijze hebben de poly-

amiden onderling zeer uiteenlopende eigenschappen, welker variatie-mogelijkheden verder uitgebreid kunnen worden door inmenging van bijv. tweewaardige alcoholen, die ook lineaire condensatieproducten met de dicarbonsuren geven (superpolyesters), of door mengcondensatie van polyamiden onderling. Er zijn polyamiden met een tamelijk dunvloeibare smelt (bijv. Nylon, Igamid A, B of 6A), die dus niet wals- of persbaar zijn, en polyamiden, die over een groot temperatuurgebied plastisch en dus normaal als kunststof verwerkbaar zijn, bijv. Igamid 85B.

De polyamiden zijn reuklooze, kleurlooze tot bruingele stoffen, indifferent tegen gewone organische oplosmiddelen. In de warmte zijn ze oplosbaar in lagere vetzuren, phenol, kresolen, xyleen, formaldehyde en zuuramiden, en worden ze door sterke minerale zuren gehydrolyseerd, bijv. door HCl, waarmee de dicarbonsuren en de hydrochloriden der diaminen worden gevormd. De oplossingen in bijv. phenolen of vetzuren zijn evenals de polyamiden zelf voor de vervaardiging van draden bruikbaar, door nl. de oplossingen te verspuitten in een coagulatiebad of in een verhitte omgeving, waar het oplosmiddel verdampt. In gevallen, waar de onoplosbaarheid bij de verwerking hinderlijk zou kunnen zijn, kan men verbetering bereiken door als bouwsteen vertakte, onverzadigde of hetero-atomen bevattende diaminen of dicarbonsuren te gebruiken. De alsdan verkregen producten hebben het karakter van hardbare kunststoffen en zijn minder geschikt om tot draden te worden getrokken.

Reeds eenige malen is hierboven de oriëntering van het polyamide-materiaal ter sprake gekomen. Deze kan o.m. tot stand komen door rekken of walsen. Om maximale eigenschappen uit de producten te halen, moet de oriëntatie zoover mogelijk worden doorgevoerd. Hoe belangrijk de invloed der oriëntatie is,

Tabel 3. Invloed van de oriëntatie op de mechanische eigenschappen der polyamiden.

Oriëntatie	Trekvastheid		Rek	
	weinig	sterk	weinig	sterk
Igamid A	800	4000	500	25
„ B	700	2000	500	70
„ 6A	600	2000	600	60
„ 85B	600	2000	600	—

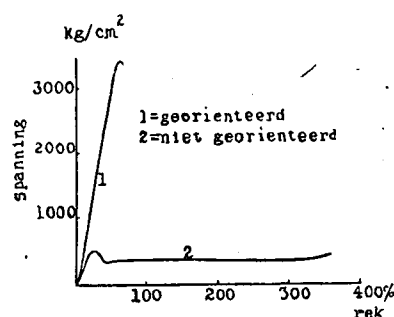


Fig. 3. Invloed van de oriëntatie op de trekkrachten van polyamide-vezels.

leeren ons tabel 3²⁹⁾ en fig. 3³⁰⁾ waar trekvastheid en rek van weinig en sterk georiënteerde Igamiden resp. polyamide-vezels zijn vergeleken.

²⁹⁾ H. Hopff, *Kunststoffe* 31, 222 (1941).

³⁰⁾ L. Kollek, in R. Houwink, *Chem. und Tech. der Kunststoffe II*, Leipzig 1942, pag. 323.

²⁴⁾ H. Staudinger, *Melliand Textilber.* 20, 631 (1939).

²⁵⁾ H. Staudinger en H. Jörder, *Kunstseide* 24, 88 (1942); *J. prakt. Chem.* 160, 176 (1942).

²⁶⁾ G. V. Schulz, *Z. physik. Chem. A* 182, 127 (1938).

²⁷⁾ H. Staudinger en H. Jörder, *J. prakt. Chem.* 160, 190 (1942).

²⁸⁾ H. Staudinger, K. F. Dämisch und H. Stock, *Melliand Textilber.* 22, 620 (1941).

De rekking kan 1- of 2-zijdig zijn, dienovereenkomstig treedt de mechanische verbetering dan in 1 of 2 richtingen op.

Behalve de mechanische eigenschappen worden ook andere, bijv. de doorzichtigheid en de koudebestendigheid, door de oriëntering verbeterd.

Van de vezelvormende polyamiden zijn een groot aantal, ca. 30, octrooirechtelijk beschermd, met smeltpunten variërend tusschen 153° en 278° C³¹⁾. Het bekendste vezelvormige polyamide is de Nylonvezel uit hexamethyleendiamine en adipinezuur, met sm.p. 248° C zonder ontleding.

Karakteristiek voor de polyamide-vezels zijn vooral het *lage s.g.* gecombineerd met de *hooge trekvastheid*

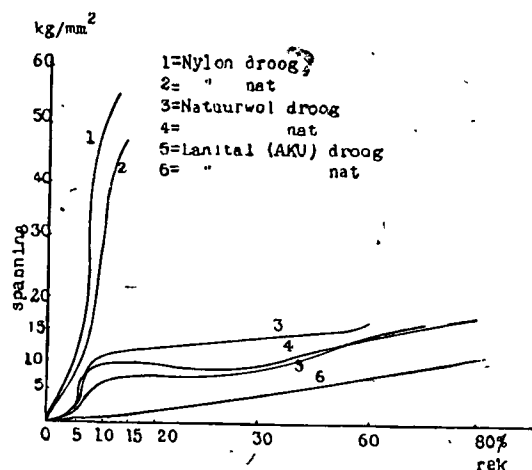


Fig. 4. Trekkrommen van eenige textielmaterialen, nat en droog

der droge zoowel als der natte vezels (zie fig. 4³²⁾), de *hoogere elasticiteit* dan die van alle andere vezels, de *grootte scheurvastheid*, de *grootte weerstand tegen slijtage door schuren* (van droge zoowel als van natte polyamiden grooter dan die van alle andere bekende textiel-grondstoffen), en het niet *gevoeld* kunnen wor-

³¹⁾ Voor de smeltpunten zie bijv. Ned. Octrooi 49 796 (Du Pont de Nemours 1940) en W. Scheele, Kolloid. Z. 98, 236 (1942).

³²⁾ Ontleend aan R. Houwink, Chem. und Tech. der Kunststoffe II, Leipzig 1942, pag. 309, 323 (1942).

den. Het *smeltpunt* der polyamide-vezels kan ver boven het smelt- of verweekingspunt van polyvinyl-vezels liggen en zelfs boven het ontledingspunt van natuurlijke vezels. De *water-opneming* is bij 60 % relatieve vochtigheid 3,7 %, bij 90 % rel. 6,7 %, welke lage waarden onder bepaalde omstandigheden voor kleding hunne bezwaren kunnen hebben. De mechanische eigenschappen zijn echter aan een gering watergehalte gebonden: geheel droog zijn de polyamiden bros. Aan de lucht nemen zij echter steeds eenige procenten water op. Doordat dit slechts weinig is, veranderen de mechanische eigenschappen bij bevochtigen ook weinig. Het *warmte-isolatievermogen* van weefsel uit Nylon is groot, terwijl zij tevens *motvrij* zijn. De vezels kunnen *gekleurd* worden met wolkleurstoffen, of beter nog met acetaatzijde-kleurstoffen. Hoewel zij niet geheel *onbrandbaar* zijn, branden zij na verwijdering van de vlam niet verder door.

De eigenschappen van Nylonvezels in vergelijking tot ander textielmateriaal blijken uit Tabel 4³³⁾.

Daar gesponnen draden niet op grond van een enkele eigenschap gewaardeerd kunnen worden, heeft Böhlinger³⁴⁾ een kengetal (Gütezahl) voorgesteld, waarin verscheidene gebruikseigenschappen verdisconteerd zijn, zooals trekvastheid, elasticiteit, rek, relatieve natte trekvastheid, vermoeidheidsweerstand, sterkte van den geknoopten draad, knikvastheid, polymerisatiegraad en zoo noodig verdere meetbare waarden. Stelt men nu de gemiddelde waarde van dit kengetal voor kunstmatige cellulosevezels op 100, dan komt er:

Nylon	678	Kunstzijde	124
Schapenwol	463	Celwol middelkwaliteit	87
Natuurzijde	336	Celwol lage kwaliteit	68
Katoen	232		

Overeenkomstig de ervaring ligt dan ook de kwaliteit van natuurvezels boven die van kunstzijde, doch

³³⁾ P. A. Koch, Kunstseiden und Zellwollen, 2e druk, München 1938; H. Staudinger, Melliand Textilber. 20, 631 (1939); K. Maurer, Angew. Chem. 54, 389 (1941); J. Kleine, Kunstseide 24, 302 (1942).

Voor verschillende aanwijzingen ben ik den heer Spier (Vezel-inst. T.N.O. Delft) tot dank verplicht.

³⁴⁾ H. Böhlinger, Z. Ver. deut. Ing. 85, 621 (1941), ref. Kunststoffe 31, 404 (1941).

Tabel 4. Eigenschappen van polyamidevezel (Nylon) in vergelijking tot die van eenige andere vezelmateriaal.

	S.g.	Trekvastheid			Rek bij breuk			Knik- vast- heid	Elastische rek in % van totale rek bij belasting met:		
		droog g/den	nat g/den	nat : droog	droog %	nat %	nat : droog		10 kg/mm ²	20 kg/mm ²	30 kg/mm ²
<i>Cellulosehoudende vezels :</i>											
Katoen	1.5	3.3	3.15	0.95	1.6			16000	82	65	56
Rameh	1.5	6.7			4.1			3500			
Viscose kunstzijde	1.5	1.25—2.15	0.55—1.29	0.44—0.60	17—22	24—32	1.4	150	67	44	42
Koper	1.5	1.40—2.05	0.74—1.37	0.53—0.67	11—16	19—30	1.8	175			
Nitro	1.5	1.35—1.70	0.47—0.77	0.35—0.45	15—18	14—19	1.0	50			
Acetaat	1.3	1.10—1.45	0.62—0.99	0.56—0.68	20—24	26—36	1.4				
<i>Eiwithoudende vezels :</i>											
Zijde	1.37	4.0	3.2	0.8	13.5	16.2	1.2	3000	95	80	65
Wol	1.32	1.33	1.07	0.8	41.4	53	1.3	40000	60		
Lanital (caseïnewol)	1.3	0.9—1.0	0.45—0.54	0.50—0.54	7—50	83—110	2—14				
<i>Zuiver synthetische vezels :</i>											
PeCe	1.44	1.4			24			1200			
Nylon resp. Perlon	1.1	5.3	4.6	0.87	22	24	1.1	40000	98—100	90—96	87—92
		(Topwaar- den 7—8)									

¹⁾ A. Bramley, en A. K. Brewer, Phys. Rev. **53**, 502 (1938).

mogelijk maakt. Inderdaad hebben Gleditsch en Graf met behulp van een electronen-teller kaliumbepalingen verricht, waarbij bleek, dat de resultaten zeer bevredigend waren, zolang geen verbindingen met elkaar vergeleken werden, waarvan bij het eene het gemiddelde atoomgewicht verscheidene malen groter of kleiner was dan dat bij het andere. Gleditsch en Graf omringden hun electronen-teller geheel met de te onderzoeken stof. Eerst werd deze als poeder gebracht in een cilindervormige ruimte tusschen den teller en een cellophaan-folie, doch later bevalen zij aan er cylinders van te persen, eventueel met behulp van een bindmiddel en deze om de tellers heen te schuiven²⁾. Op deze wijze gaat de eenvoud van deze meetmethode weer verloren en worden de kaliumbepalingen op zijn minst even moeizaam als volgens de gewone chemische methode. Het leek ons derhalve de moeite waard na te gaan in hoeverre men met behulp van de in den handel verkrijgbare tellers zonder verdere voorbereiding kaliumbepalingen zou kunnen uitvoeren.

Een electronen-teller³⁾ van het type, dat door Philips gefabriceerd wordt, waarvan het gevoelige deel een chroomijzeren wand van 0.1 mm dikte had, 41 mm lang was en een diameter van 14 mm had, werd geheel door lood afgeschermd. De teller was verbonden met een telapparaat (dat eveneens door de N.V. Philips vervaardigd wordt), waardoor slechts ieder 16e β -deeltje geregistreerd wordt⁴⁾. Onder den teller kon een vierkante doos geplaatst worden, waarvan de inwendige maten $84 \times 84 \times 19$ mm waren, zoodat de onderkant van den teller zich 6 mm boven den bovensten rand van de doos bevond. Deze doos werd tot aan den rand gevuld met de verschillende kaliumverbindingen en het bovenzvlak van den inhoud goed glad en gelijk gestreken met den bovenrand. Om dit mogelijk te maken moet men de kaliumverbinding, indien deze uit groote kristallen bestaat, eerst in een mortier eenigszins fijn wrijven. Een oppervlak, dat eenige millimeters te hoog of te laag ligt, kan nl. een fout van verscheidene procenten teweeg brengen. Men bepaalt nu eerst het nul-effect van den teller, dat een gevolg is van de kosmische straling en onvermijdelijke radio-activiteit van de omgeving. Als men nu den bak vult met verschillende kaliumhoudende stoffen, zal het verschil tusschen de aanwijzing van den β -teller per tijdseenheid en het nul-effect practisch evenredig zijn met het kaliumgehalte in gewichtsprocenten uitgedrukt, mits het gemiddelde atoomgewicht van de stof niet te zeer verschillend is van dat van het standaardpraeparaat. Men meet dan dus eerst een stof met bekend kaliumgehalte en daarna de verschillende stoffen, waarvan men het kaliumgehalte wil bepalen. Een voorbeeld ziet men in de volgende tabel:

Als standaardstof werd kaliumchloride gebruikt met 52.4 % K. De resultaten zijn iets beter dan kon worden verwacht. De verhouding tusschen gemeten aantal aanslagen en waarschijnlijke fout is gelijk aan

²⁾ Ellen Gleditsch en Tibor Graf, Arch. Math. Naturvidenskab 44, 145 (1941).

³⁾ J. H. Gisolf, Nederl. Tijdschr. Natuurkunde 4, 129 (1937). A. Bouwers en F. A. Heyn, Philips Tech. Tijdschr. 6, 74 (1941).

⁴⁾ Bij het uitvoeren van kaliumbepalingen kan men eventueel ook volstaan met een apparaat, dat elk tweede, of zelfs ieder afzonderlijk electron telt.

Tabel van kaliumbepalingen.

	Meettijd in min.	aanslagen/ min $\times 16$	% K	% K gev.
O effect	55 53	0.78 0.73	0	(0)
KCl	42 24	6.95 7.00	52.4	(52.0)
KClO ₃	51 29	4.55 4.55	31.9	31.8
KClO ₄	31 37	3.90 4.25	28.2	27.9
KNO ₃	22 20	5.40 5.45	38.6	39.1
KCl	21	7.19	52.4	(53.9)

den wortel uit het aantal gemeten aanslagen. Zoo berekent men bijv. bij kaliumchloraat een waarschijnlijke fout = 0.4 % K. Men begrijpt nu ook gemakkelijk, dat de meting voor elk praeparaat niet veel korter mag duren dan een uur, daar de nauwkeurigheid afneemt met den tijd, gedurende welken gemeten wordt⁵⁾. Een voorbeeld daarvan is de korte extra meting van kaliumchloride aan het eind van de serie, waarbij de afwijking, zooals te verwachten was, abnormaal groot uitviel. Bij de berekening werd het gemiddelde van alle metingen aan kaliumchloride gebruikt.

Tenslotte willen wij er nog op wijzen, hoe geweldig groot het aantal kaliumbepalingen is, dat dagelijks in talloze laboratoria uitgevoerd wordt. Zelfs al zal de radioactieve methode niet in alle opzichten de chemische kunnen vervangen, dan zou, als slechts in een deel der gevallen electronen-tellers gebruikt konden worden, dit reeds een enorme besparing aan moeite, tijd en kosten beteekenen.

Summary: Gleditsch and Graf have shown that accurate potassium determinations can be carried out by means of an electron counter. The technique of their measurements is quite tedious, however, as they advise the use of the potassium compound in the form of a hollow cylinder, surrounding the counter. These cylinders have to be made in a special press. Sufficient intensity is obtained, however, if the potassium compound is placed in a flat box underneath the counter. In our experiments, the sensitive part of the latter was 41 mm long and had a diameter of 14 mm. The box was $84 \times 84 \times 18$ mm, its top was 6 mm under the counter. It was necessary to have the surface of the potassium salt level with the rim of the box. Large crystals must be powdered before filling. As an example the results of some measurements are given in the last column but one of the table. Potassium chloride was used as a standard and the counter was of course surrounded by lead. The potassium content in weight percents of different samples is proportional to the difference between the number of kicks per minute and the zero-effect, provided the average atomic weight is not very different from that of the standard compound.

Eindhoven, 23 November 1942.

⁵⁾ Het zal duidelijk zijn, dat als — bij gelijkblijvende meettijd — het kaliumgehalte lager wordt, de nauwkeurigheid van de meting uitgedrukt in % van de totale stof toeneemt, doch uitgedrukt in % van de aanwezige hoeveelheid kalium afneemt.

CHEMISCHE KRINGEN.

Chemische Kring Breda. Op 26 Maart 1943 sprak voor den Chemischen Kring Breda Dr. H. G. K. Westenbrink, over „Bouw, werking en stofwisseling der enzymen”.

De tot dusver geïsoleerde enzymen zijn alle gebleken eiwitten te zijn. De door Northrop en Kunitz tot kristallisatie gebrachte eiwitplitsende enzymen van het maagdarmkanaal zijn enkelvoudige eiwitten; de enzymen van celademhaling en gisting, waarvan het grootste aantal geïsoleerd werd door Warburg en medewerkers, hebben of een prosthetische groep of ze zijn gekenmerkt door de aanwezigheid van een of ander metaal. Het komt ook voor, dat het metaal aanwezig is in de prosthetische groep. Zoo is bijv. ijzer een bestanddeel van de haemen, die de prosthetische groepen zijn van de drie cytochromen, de cytochromoxydase, de katalase en de peroxydase.

Bij de werking van het enzyme ondergaat de prosthetische groep of het metaal reversibele veranderingen. De structuur van de prosthetische groep bepaalt het type van reactie, die het enzyme kan bewerkstelligen, het eiwitdeel der specificiteit.

Er zijn vitamines, waarvan men niet zekerheid weet, dat zij deel uitmaken van prosthetische groepen, nl. het aneurine of vitamine B₁, het lactoflavine of vitamine B₂ en het nicotinezuuramide of anti-pellagra vitamine. Verder komen, behalve het reeds genoemde ijzer, Cu, Mg, Mn en Zn in enzymen voor. Spreker gaf een volledig overzicht van de enzymen, waarvan bekend is, dat zij een vitamine en/of een metaal bevatten.

De betekenis van de meeste dezer enzymen werd toegelicht aan de hand van het schema voor de celademhaling, gebaseerd op de theorieën van Warburg, Wieland en Keilin, en van het schema voor de alcoholische gisting en de melkzuurvorming, zooals dit voortgekomen is uit het werk van Embden, Meyerhoff, Warburg, Parnas en Cori.

Doordat men thans bepaalde karakteristieke componenten van verschillende enzymen kent, begint er een mogelijkheid op te doemen, de lotgevallen dezer enzymen in een levend organisme te vervolgen, dus hun synthese en afbraak m.a.w. hun stofwisseling te bestudeeren. Ook is hiermede het aangrijpingspunt gegeven om de primaire stofwisselingsstoringen, die in het dierlijke organisme optreden bij gebrek aan een bepaald vitamine of metaal, op te sporen.

Het lijkt niet onwaarschijnlijk, dat de werking van alle oligodynamische elementen berust op het feit, dat zij deel uitmaken van enzymen.

* * *

Gooische Chemische Kring. Bijeenkomst op Woensdag 21 April 1943, des avonds te 7.45 uur. Dr. R. Schmidt (Naarden) spreekt over: „Spectrochemische analyse; moeilijkheden en mogelijkheden”. Plaats van samenkomst in het Gemeentelijk Gymnasium, Schutterweg 10, Hilversum.

* * *

Haagsche Chemische Kring. Vergadering op Zaterdag 15 Mei 1943, des namiddags te 3 uur precies, in Diligentia, Lange Voorhout 5.

Agenda:

Verslag van de Verificatie-commissie.
Voordracht van Ir. R. J. Forbes over: „Het koper en de oudste fasen der metallurgie”.

Introductie tot deze vergadering aan te vragen bij en adresverandering s.v.p. op te geven aan den 2den secretaris.

* * *

Utrechtsche Chemische Kring. Vergadering op Donderdag 22 April 1943 te 19.30 uur in het Geografisch Instituut, Drift 21, Utrecht. Als spreker is uitgenodigd: Dr. C. J. F. Böttcher (Rotterdam), die als onderwerp voor zijn lezing gekozen heeft „Dipoolmoment en polariseerbaarheid”.

PERSONALIA, ENZ.

Dr. M. van Driel te Amsterdam is benoemd tot scheikundige bij de N.V. Philips' gloeilampenfabrieken te Eindhoven.

* * *

Wenken voor sprekers en voor schrijvers. De door de Commissie voor Voordrachtstechniek in het Chemisch Weekblad gepubliceerde „Algemeene wenken voor sprekers bij het houden van voordrachten” en „Richtlijnen bij het samenstellen van publicaties op natuurwetenschappelijk gebied” zijn in brochure-

vorm onder den titel „Wenken voor sprekers en voor schrijvers bij voordrachten en publicaties op natuurwetenschappelijk gebied” uitgegeven en in den handel verkrijgbaar gesteld. Van deze gelegenheid is tevens gebruik gemaakt nog eenige verdere gegevens, van belang voor schrijvers van publicaties, toe te voegen. De brochure is verkrijgbaar bij D. B. Centen's Uitgevers-Maatschappij N.V. te Amsterdam en in den boekhandel. De prijs bedraagt f 0.30 p. ex., bij 25 ex. en meer f 0.25 per ex.

In verband met het verschijnen dezer brochure is de verstrekking van gratis-afdrukken der beide publicaties van de Commissie voor Voordrachtstechniek gestaakt.

* * *

De hedendaagsche stand van het wetenschappelijk cellulose-onderzoek. De derde lezing van Dr. P. H. Hermans, onder auspiciën van het Vezelinstituut T.N.O., welke gehouden zou worden op 13 Mei a.s., is uitgesteld tot 20 Mei a.s. Plaats en uur van aanvang blijven ongewijzigd. Voor het volledige programma zie men Chem. Weekblad, pg. 131.

CORRESPONDENTIE.

Wie kan ons mededeelen wat het verschil is tusschen cellophaan en helioglas?

* * *

Een van onze lezers zou gaarne voor eenige dagen de beschikking hebben over het tijdschrift: L'industria italiana delle conserve alimentari. (Parma) 8 (1933). Wie kan hem daaraan helpen?

* * *

Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas. De Januari-aflevering bevat de volgende verhandelingen (pp. 1—96):

C. Vogelesang, Methylated semicarbazides.

I. J. Rinkes, Über die Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf Orthonitrophenole.

J. M. Stevels, The physical properties of glass. II.

J. Coops, W. Th. Nauta, C. v. d. Stelt und M. J. E. Ernsting, Energetische Angaben über die Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung III. Die Aktivierungsenergie der Dissoziation von 1,2-Di(2,6-dimethylphenyl)-1,2-di(2,4,6-trimethylphenyl)aethan in ortho-Dichlorbenzen.

J. P. Wibaut, J. Overhoff and E. W. Jonker, On the preparation of some hydrocarbons of the mixed aliphatic-aromatic or aliphatic-alicyclic type containing 22 to 38 C-atoms.

H. J. Backer et R. D. Mulder, Quelques acides α -sulfocarboxyliques nonsaturés simples.

H. J. Backer et R. D. Mulder, Préparation d'acides α,β -disulfocarboxyliques simples.

J. Strating et H. J. Backer, Quelques diols aromatiques et phénols.

H. Gerding and R. Westrik, The Raman spectrum of sulphur in the liquid viscous state.

H. Veldstra and P. W. Wiardi, Water soluble antihemorrhagic substances. I. Synthesis of 2-methyl-4-aminonaphthol-1 hydrochloride and of 2-methyl-1,4-diaminonaphthalene dihydrochloride, the water soluble synthetic vitamins K₅ and K₆.

P. Dingemans, Das System H₂O — NH₄NO₃ — AgNO₃.

J. P. Wibaut, Bemerkung zur Abhandlung von J. A. de Bruyn Jr., „Bemerkungen zu den graphisch-statistischen Analysenmethoden für gesättigte Kohlenwasserstoffgemische I”.

Leden der Nederlandsche Chemische Vereeniging betalen f 6.— (buitengewone leden f 4.—) voor een geheel jaargang van het Recueil. (De gewone abonnementsprijs is voor Nederland f 15.—, voor het buitenland f 16.50).

Sectie voor Kolloïdchemie..

Contributie 1943.

De secretaris-penningmeester verzoekt de leden van de Sectie voor Kolloïdchemie hun contributie over 1943 ten bedrage van f 1.— te storten of over te schrijven op postgirorekening No. 349953 ten name van Dr. J. Th. G. Overbeek te Eindhoven.

De secr.-penningm. v. d. Sectie voor Kolloïdchemie,

Dr. J. TH. G. OVERBEEK,

Petrus Dondersstraat 31, Eindhoven.

Negen en twintigste Nederlandsche Natuur- en Geneeskundig Congres.

Op Dinsdag, Woensdag en Donderdag, 27, 28 en 29 April a.s. wordt dit Congres te Amsterdam gehouden. Algemeene Voorzitter is Prof. Dr. B. Brouwer. Het Congres is alleen voor leden der vereeniging „Het Nederlandsch Natuur- en Geneeskundig Congres” toegankelijk. Men wordt lid door de contributie (f 3.— per jaar) te storten of te doen overschrijven op de postgirorekening van de Vereeniging, No. 36711, Amsterdam-Oost, Mauritskade 64.

Hieronder volgen de programma's der Algemeene vergaderingen, die van de Eerste Afdeling, Wis- en Natuurkundige Wetenschappen en van de Onderafdeeling voor Scheikunde. Voor de overige moge naar het officieele Programma worden verwezen.

Dinsdag 27 April.

Eerste algemeene vergadering des namiddags te stipt twee uur in de Groote Aula van het Koloniaal Instituut, Mauritskade.

Agenda:

1. Opening door den algemeenen voorzitter.
2. Huishoudelijke zaken.
3. Rede van den algemeenen voorzitter B. Brouwer (Amsterdam): „Stoornissen in den groei in verband met het zenuwstelsel”.
4. Rede van R. Kronig (Delft): „Actuele physische problemen in de moderne natuurwetenschap”.

Woensdag 28 April.

Vergadering der Eerste Afdeling, Wis- en Natuurkundige Wetenschappen (voorzitter Prof. Dr. J. P. Wibaut) te stipt 9.20 uur in de groote collegezaal van het Laboratorium voor Algemeene en Anorganische Scheikunde, Nieuwe Prinsengracht 126.

- 9.20 uur: H. A. Kramers (Leiden): „Quantumtheorie der moleculstructuur”.
- 10.30 uur: J. A. A. Ketelaar (Amsterdam): „Moleculstructuur en chemie”.
- 11.30 uur: W. J. D. van Dijk (den Haag): „Moleculstructuur en technische processen”.

Des namiddags is er gelegenheid tot bezichtiging van instellingen en laboratoria.

Donderdag 29 April.

Vergadering der Onderafdeeling voor scheikunde (voorzitter Prof. Dr. J. P. Wibaut) te stipt 9.30 uur in de groote collegezaal van het Laboratorium voor Algemeene en Anorganische Chemie, Nieuwe Prinsengracht 126.

- 9.30 uur: H. de Bruyn (Geleen): „De consistentie van plastische suspensies”.
- 10.10 uur: J. M. Stevels (Eindhoven): „De reactiviteit van gehalogeneerde methaanderivaten”.
- 10.50 uur: A. L. van Scherpenberg (Delft): „De viscositeit van geconcentreerde suikeroplossingen”.
- 11.30 uur: H. Gerding (Amsterdam): „Onderzoekingen over de structuur van eenige anorganische verbindingen”.

Tweede algemeene vergadering des namiddags te stipt twee uur in de Groote Aula van het Koloniaal Instituut, Mauritskade.

Agenda:

- a. Huishoudelijke zaken.
- b. Huishoudelijke zaken.
- c. Rede van S. E. de Jongh (Leiden): „De beteekenis van verschillende hormonen voor de ontwikkeling der kiemklieren”.
- d. Rede van J. P. Wibaut (Amsterdam): „Katalyse in de anorganische en organische chemie”.
- e. Sluiting van het congres.

De congressisten hebben op vertoon van hun lidmaatschapskaart gedurende de drie congresdagen vrijen toegang tot Artis, waar tevens alle drie dagen gelegenheid zal zijn tot het gebruiken van een bonlooze lunch, waarvoor men zich tevoren op moet geven.

Gevraagde betrekkingen ¹⁾.

No. 712. Dr. in de scheikunde, 35 jaar, ervaren analyticus, electrochemicus, met laboratorium- en fabriekspractijk op organisch-synthetisch, electrochemisch en metallurgisch gebied, zoekt anderen werkkring.

No. 723. Chem. Dr., 31 j. vr., hoofdvak organische chemie, bijvak levensmiddelenleer, zoekt werk voor halve dagen of gedeelte der week.

No. 725. Apotheker uit den Haag, met technische ervaring, zoekt wegens evacuatie nieuwen werkkring.

VRAAGEN AANBOD.

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

Correspondentie wordt over deze rubriek niet gevoerd: de Redactie, van Alkemadelaan 9, 's-Gravenhage, zendt alleen brieven door, waarvoor men porto insluit.

Ter overneming gevraagd:

Eenvoudige polarimeter.

Analytische balans.

Williams, Cyanogen compounds.

v. Royen & de Vooys, Leerb. d. mech. tech. II, 2 (textiel, spinnerij, weverij).

Ter overneming aangeboden:

Analytische gewichtendoos.

Rec. trav. chim. 1925, 1926, 1928 t/m 1942 in afl.

F. Kohlrausch, Lehrb. pr. Physik, 10e dr., 1905.

Ch. Nordmann, Einstein et l'univers.

A. F. Holleman, Leerb. d. org. chemie, 3e dr., 1905.

A. F. Holleman, Leerb. d. anorg. chemie, 2e dr., 1903.

Holleman-Büchner, Leerb. d. anorg. chemie, 9e dr., 1928.

F. Schuh en J. C. N. Graafland, Vraagst. over theor. mechanica. I.

F. Schuh, Leerb. d. theor. rekenkunde, I.

M. Schlick, Raum u. Zeit in der gegenw. Physik, 4e dr., 1922.

I. R. Schmidt, Begins. d. diff. en integraalrekening, 1822.

d'Alembert, de Condorcet et Bossut, Nouv. expér. s.l. résist. de fluides, 1777.

Chwolson, Die Physik 1914—1926 (1927).

Chwolson, Lehrb. d. Physik I 1902; IV, 1 1908; III 1905; II 22e dr., 1922.

Cremona, Elem. d. projekt. Geom. 1882.

Chem. Weekblad 1937, 1938, in afl.

Holleman-Wibaut, Leerboek d. org. chemie, 12e dr., 1932.

Desiderius Papp, De wonderwereld der sterren en haar raadselen.

Gattermann, Einfache Versuche 23. Aufl.

S. C. Bokhorst, Leerb. d. scheikunde I, IIA, IIB, III.

Chem. Weekblad, 1937 t/m 1942.

K. Bernhauer, Einf. in die org. Laboratoriumstechnik, Berlin 1934.

F. W. Aston, Isotope, Berlin 1923.

L. S. Ornstein, Toepass. d. statist. mech. van Gibbs op molec. theor. vraagstukken (diss. 1908).

D. Vorländer, Chem. Kristallogr. d. Flüssigk., Leipzig 1924.

R. Schenck, Kristall. Flüssigk. und flüssige Kristalle, Leipzig 1905.

R. Brauns, Flüss. Kristalle und Lebewesen, Stuttgart 1931.

K. G. Zimmer, Strahlungen, Leipzig 1937.

Mestezat, Techniques courantes de Chimie clinique, Paris 1930.

E. et Ph. Barrat, Précis d'analyse biologique, Paris 1931.

L. de Kromme en J. R. de Bruïne Groeneveldt, Vroegtijdige diagnostiek van het carcinoom, Leiden 1939.

J. R. Katz, Het oudbakken—worden van brood (diss. 1917).

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

**) 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.