No. 2206 - 27 MAART 1948 - 44e JAARGANG - No. 13

CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSE CHEMISCHE VERENIGING

INHOUD

	Blz.
Verhandelingen, Overzichten, Verslagen	169
Mejuffrouw Dr. C. H. MacGillavry, Röntgenografisch onderzoek in de organische chemie	
Dr. Ir. F. J. Nellensteyn, Asfaltbitumen en colloidchemie chemie	
Ir. H. Eilers, Naschrift	
Uit Wetenschap en Techniek	178
Cosmetica en reukstoffen: Dr. J. Sparenburg, De structuur en synthese van iron	
Boekaankondigingen	180
Allerlei nieuws op chemisch en aanverwant gebied	181
Personalia	181
Verenigingsnieuws	181
Mededelingen van het Secretariaat. — Internationaal Congres over Analytische Chemie. — Chemische Kringen. — Commissies.	
Mededelingen van verwante verenigingen	183
Vraag en Aanbod	184
Aangeboden betrekkingen	184
Correspondentie	184
Agenda van Vergaderingen	184

Röntgenografisch onderzoek in de organische chemie

Voordracht gehouden op de 99e algemene vergadering der Ned. Chem. Ver.

door C. H. MacGillavry 548.73[547]

Inleiding.

Dat de röntgenanalyse van kristallen, al zeer kort na de ontdekking van *Laue* in 1912, een geweldige verandering in de voorstellingen der anorganische chemie heeft teweeggebracht en deze wetenschap als het ware tot nieuw leven heeft gewekt, is algemeen bekend. Veel langzamer is het röntgenonderzoek in de organische chemie doorgedrongen. Enerzijds is röntgenanalyse van organische kristallen doorgaans veel moeilijker dan die van anorganische, anderzijds scheen hier voor het röntgenonderzoek ook minder nieuws te ontdekken. Immers de röntgenanalyse bepaalt de configuratie der atomen; in de organische chemie echter is deze configuratie van zo vitaal belang, dat de organici voor haar bepaling reeds lang hun eigen beproefde methodes hadden.

Niettemin heeft zich in de laatste vijftien jaar de belangstelling der röntgenanalytici meer en meer van anorganische naar organische problemen verplaatst, zoals uit de aantallen publicaties over beide gebieden blijkt. Deze onderzoekingen vallen in twee groepen uiteen.

A. Nauwkeurige analyses van moleculen met reeds bekende structuurformule brachten bijzonderheden over het molecule-model en over de pakking der moleculen aan het licht, die tot nieuwe inzichten voerden.

B. In de laatste jaren is een methode uitgewerkt, die vrij algemeen toegepast kan worden en waardoor het mogelijk is de structuur van moleculen met nog onbekende structuurformule op directe wijze te bepalen.

A. Kristalstructuren van moleculen met reeds bekende configuratie.

De oudere analyses beperkten zich uitteraard hiertoe. Bij het afleiden der atoomconfiguratie uit het buigingsspectrum (röntgenogram) behoefde men dan alleen rekening te houden met die configuratiemogelijkheden, die met de organische structuurformule in overeenstemming waren.

De grondpeilers der organische chemie, tetraëdrisch koolstofatoom en benzeenring, vond men hier bij directe opmeting der atoomrangschikking terug, zoals men ze reeds kende. Nieuw was, dat men hier verkreeg een gedetailleerd atoommodel op de juiste schaal. Atoomafstanden kunnen tot op enige honderdsten Å, valentiehoeken tot op enige graden nauwkeurig bepaald worden — in enkele speciale gevallen (grafiet, diamant) is de te bereiken nauwkeurigheid nog aanzienlijk groter.

Ten eerste blijkt dan — in tegenstelling tot de anorganische ionenroosters als NaCl — het moleculeverband in het kristal behouden te blijven: intramoleculaire afstanden tussen naburige C, N of O-atomen zijn steeds 1.2—1.6 Å; de kortste afstand

waarop twee atomen van naburige moleculen elkaar naderen is veel groter, meest 3.5 à 4 Å. In de bekende atoom-modellen volgens *Stuart* is dit verschil in „atoomstraal" en „Van der Waals-straal" tot uiting gebracht.

1. *Resonantie.*

Tot verdieping van het inzicht in de chemische binding heeft vooral de nauwkeurige bepaling der intramoleculaire afstanden geleid.

De organische structuurformules onderscheiden enkele, dubbele en drievoudige binding tussen de atomen; overeenkomstig vindt men als resultaat der röntgenanalyse afnemende afstand en toenemende electronendichtheid tussen de atomen, zoals fig. 1 laat zien.

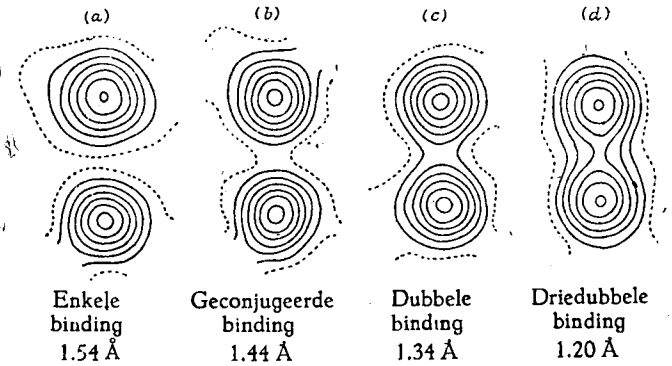
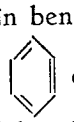


Fig. 1. Verloop der electronendichtheid om twee op verschillende wijze gebonden C-atomen, röntgenanalytisch bepaald. De lijnen geven niveaux van constante electronendichtheid aan; de atoommiddelpunten, ter plaatse van de maxima der electronendichtheid, hebben de in de fig. vermelde onderlinge afstanden. (*J. M. Robertson*, J. Chem. Soc. 1945, 249).

Echter vindt men veelvuldig atoomafstanden die tussen de in fig. 1 vermelde waarden voor enkele en dubbele binding inliggen. Het van ouds bekende voorbeeld is benzeen: de atomen liggen op de hoekpunten van een regelmatige vlakke zeshoek met ribbe 1.39 Å; deze configuratie is in tal van benzeenderivaten gevonden en is in overeenstemming met de gelijkwaardigheid der bindingen, waartoe de organische chemie, op grond van het chemische gedrag, reeds lang besloten had. De golfmechanica geeft in deze gevallen het volgende beeld: bij een verbinding, waarvoor men verschillende structuurformules kan opstellen, ligt de electronenverdeling in tussen die verdelingen, die aan elk der mogelijke structuurformules beantwoorden. — Hierbij denke men zich per valentiestreep ener structuurformule één electron der beide betrokken atomen tot een paar verenigd. — Berekening leert dat zulk een gemiddelde electronenverdeling energetisch voordelig is.

Dit verschijnsel, *resonantie* of *mesomerie* genaamd, treedt het sterkst op in die gevallen, waar de mogelijke structuurformules weinig in energie verschillen [1]). Volgens deze voorstelling dragen tot de electronenverdeling in benzeen in hoofdzaak de beide *Kékulé*-structuren  en in gelijke mate tot de electronenverdeling bij; tussen elk naburig atoompaar bevinden zich dan $\frac{2+4}{2} = 3$ electronen, „3/2 binding".

In de reeks benzeen, naphthaleen, anthraceen, chryseen, coroneen, grafiet (fig. 2) neemt de atoomafstand van 1.39 tot 1.42 Å toe. Bij elk dier verbindingen kan een, in de gegeven volgorde sterk toenemend, aantal *Kékulé*-formules opgesteld worden: 3 voor naphtaleen, 20 voor coroneen, oneindig veel

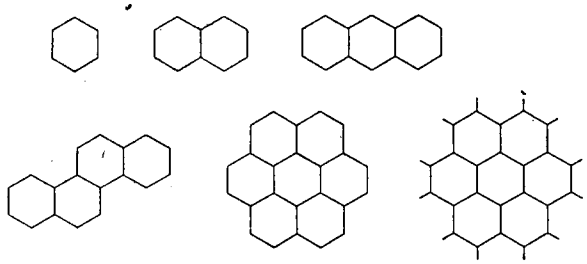


Fig. 2. In de reeks benzeen, naphtaleen, anthraceen, chryseen, coroneen, grafiet, neemt het gemiddeld aantal C—C-bindingen per C-atoom toe van 2 tot 3.

voor de oneindig uitgebreide plaatmoleculen van grafiet. In dit laatste geval zijn de vier valentie-electronen van elk atoom gelijkmatig over drie bindingen verdeeld, de binding is dus 4/3-voudig. *Pauling* [2]) heeft de waarden 1.54, 1.42, 1.39 en 1.34 voor resp. 1, 4/3, 3/2 en 2-voudige binding in een grafiek uitgezet (fig. 3) en concludeert uit de ligging van

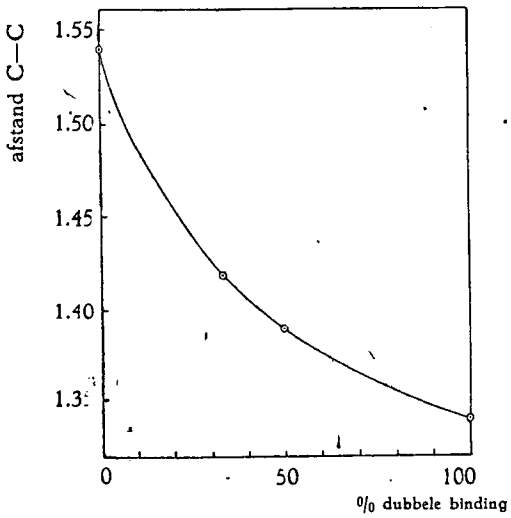


Fig. 3. Verband tussen atoomafstand en bindingsgraad volgens *Pauling*.

een experimenteel bepaalde afstand op deze kromme tot het „percentage dubbele binding". Ook heeft men de grafiek gebruikt om te kijken of de experimentele afstanden met de verwachte kloppen. In fig. 4a zijn de verschillende Kékulé-structuren van pyreen getekend; fig. 4b geeft links de daaruit door middeling gevonden percentages dubbele binding, daarnaast de bij deze percentages uit fig. 3 afgelezen „berekende" afstanden; vergelijking van deze afstanden met de experimenteel bepaalde, rechts, geeft een idee van de hier bereikte graad van overeenstemming.

De laatste jaren is echter steeds duidelijker gebleken, dat bij dergelijk gebruik van de grafiek fig. 3 voorzichtigheid geboden is: Afgezien van het feit, dat de bovengenoemde golfmechanische berekeningen slechts een ruwe benadering geven, blijkt de binding, bijv. tussen twee koolstofatomen, ook van de verder aan deze atomen gebonden groepen af te hangen. Eigenlijk was niets anders te verwachten; deze afhankelijkheid der bindingsafstanden is zowel experi-

menteel aangetoond [3]) als theoretisch geïnterpreteerd („hyperconjugatie" [4])).

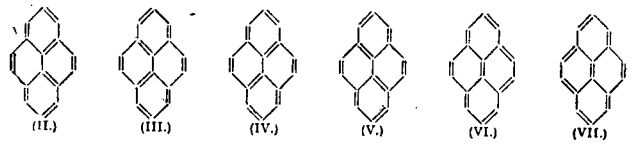
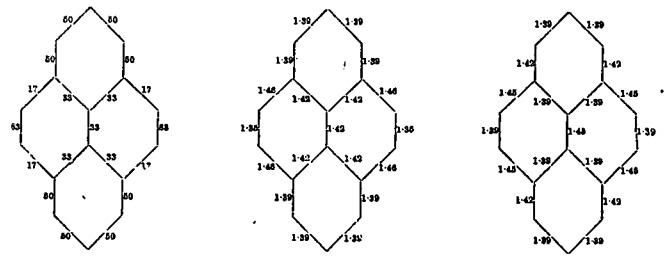


Fig. 4a. Mogelijke Kékulé-structuren van pyreen.



Bindingsgraad — Berekende afstanden — Gevonden afstanden

Fig. 4b. Van links naar rechts: Daaruit berekende percentages dubbele binding (bijv. 33 betekent bindingsgraad 1.33), overeenkomstige uit fig. 3 afgelezen afstanden en experimenteel gevonden afstanden. (*J. M. Robertson, J. G. White*, J. Chem. Soc. 1947, 358).

Gaat men bij de berekening der electronenverdeling niet uit van de afzonderlijke atomen (methode der „atomic orbitals") maar berekent men de verdeling der electronen in het veld van de uiteindelijk kernconfiguratie („moleculair orbitals") dan kan men bijv. formele gelijkenis zien tussen diacetyleen H—C≡C—C≡C—H, methylacetyleen $(H)_3$≡C—C≡C—H en zelfs aethaan $(H)_3$≡C—C≡$(H)_3$. Evenals in het eerste geval resonantie optreedt met structuren waarbij de middelste atomen dubbel gebonden zijn (de afstand wordt hier experimenteel slechts 1.36 Å gevonden), zo kan men zich dit bij methylacetyleen en aethaan denken, als men de drie waterstofatomen der methylgroep als één geheel beschouwt en de golffuncties hunner electronen op passende wijze combineert. *Mulliken* c.s. berekenen zo een kleine verlaging der energie. Experimenteel blijkt overeenkomstig de C—C afstand in alifatische verbindingen gemiddeld iets lager dan in diamant.

Ook op de *vorm* van het molecule heeft de resonantie invloed. Dibenzyl heeft in het kristal de vorm

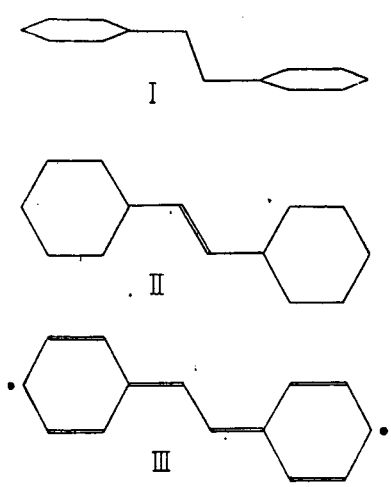


Fig. 5. Structuurformules van dibenzyl (I) en stilbeen (II en III).

van fig. 5, I: de benzeenringen staan ongeveer loodrecht op het vlak van de zigzagketen —CH_2—CH_2—. De stapeling van moleculen van deze vorm blijkt dus energetisch het gunstigst. In de kristalstructuur van het na verwante stilbeen C_6H_5—CH=CH—C_6H_5 blijken de moleculen echter geheel vlak, hoewel vrije draaibaarheid om de enkele bindingen C_{arom}—CH der conventionele formule fig. 5, II een stand als in 5, I mogelijk zou maken. Blijkbaar treedt conjugatie tussen de centrale binding en de benzeenringen op, door resonantie met structuren als 5, III; daar de bindingen uitgaande van twee dubbel gebonden C-atomen, in één vlak liggen, is dan de platte vorm van het molecule vereist.

2. *Beperking der vrije draaibaarheid.*

Van oudsher beschouwt de organische chemie twee groepen, die door een enkele C—C-binding verbonden zijn, als vrij draaibaar t.o.v. elkaar. In de kristaltoestand is deze rotatie meest ingevroren. Ware nu de draaibaarheid om de enkele binding volkomen vrij, dan zou de stand der beide groepen alleen door de pakking der moleculen bepaald worden. Dit nu blijkt niet het geval: in de structuren der alifatische verbindingen blijkt grote voorkeur voor de configuratie aangegeven in fig. 6a, waar de bindingsrichtingen van twee opvolgende C-atomen diametraal tegenover elkaar staan [5]) (principe de „staggered bonds"). O.a. de zigzag-configuratie der normale paraffineketens, —$(CH_2)_n$—, zoals men deze in de kristalstructuren van paraffinen, vetzuren etc. vond, is met dit principe in overeenstemming. Voor de cyclohexaanring trof men in een aantal verbindingen de „stoel"configuratie aan, waarbij de bindingsrichtingen aan elk paar C-atomen diametraal zijn als in

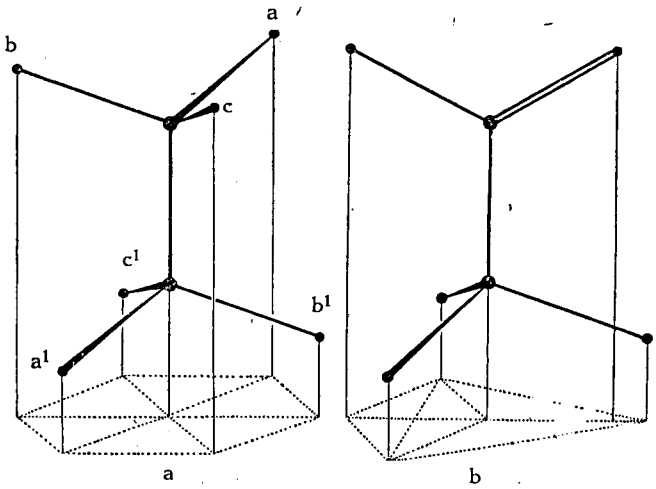


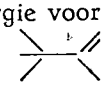
Fig. 6a. De bindingsrichtingen van twee enkelvoudig gebonden C-atomen diametraal tegenovergesteld: de substituenten a, b en c liggen in de kuilen tussen de substituenten a', b' en c'.

Fig. 6b. Bij de bindingstoestand is niet een ruimtelijk bijzonder gunstige configuratie.

fig. 6a; bij de veel zeldzamer bed-stand is dit voor twee der zes paren niet het geval.

De voorkeur voor de „staggered" configuratie is misschien als volgt te verklaren: In de stand van fig. 6a wordt het meest gevolg gegeven aan de onderlinge afstoting der substituenten aan het bovenste, resp. onderste C-atoom; ook zo is hun afstand, bijv. b—c', meest nog kleiner dan de som der Van der Waalsstralen.

Bevindt zich aan één der C-atomen een dubbel gebonden substituent, dan liggen de bindingen aan dit C-atoom in één vlak (fig. 6b); de configuratie der substituenten aan de beide C-atomen is dan in elk azimuth om C—C ongeveer even (on)gunstig, zodat hier veel gemakkelijker alle mogelijke standen inge-

nomen zullen kunnen worden. Experimenteel wordt hier inderdaad geen voorkeur gevonden. — Ook spectroscopisch vond men een lagere rotatie-energie voor draaiing van de as om het bindingssysteem  dan in het systeem .

3. *Samenhang der moleculen in het kristalrooster.*

Boven werden besproken bijzonderheden in de configuratie van het molecule zelf. Nieuwe inzichten zijn ook verkregen door bestudering van de pakking der moleculen. Reeds is vermeld, dat de Van der Waalskrachten de C-, N- en O-atomen van verschillende moleculen elkaar tot op afstanden van ca. 3.5 Å doen naderen.

Waterstofbrug. Bevat het molecule echter OH-, NH- of NH_2-groepen, dan vindt men aanzienlijk kleinere intermoleculaire afstanden O....O, N....O en N.... N nl. 2.5—2.9 Å; deze verkorte afstand der moleculen wijst op sterkere samenhang, die zich ook uit in de relatief grote hardheid en hoog smelpunt van deze verbindingen (ureum oxaalzuur). Deze sterkere samenhang wordt toegeschreven aan een electrostatische restvalentie van het waterstofatoom; het verschijnsel komt nl. bijna alleen voor tussen sterk electronegatieve atomen, die het valentie-electron van het waterstofatoom sterk tot zich trekken; het proton komt zodoende in de buitenste sfeer der electronenwolk en kan daardoor een ander electronegatief atoom tot zich trekken („waterstofbrug"). Al kan dus het waterstofatoom, wegens zijn geringe electronendichtheid, zelf niet door de röntgenanalyse gelocaliseerd

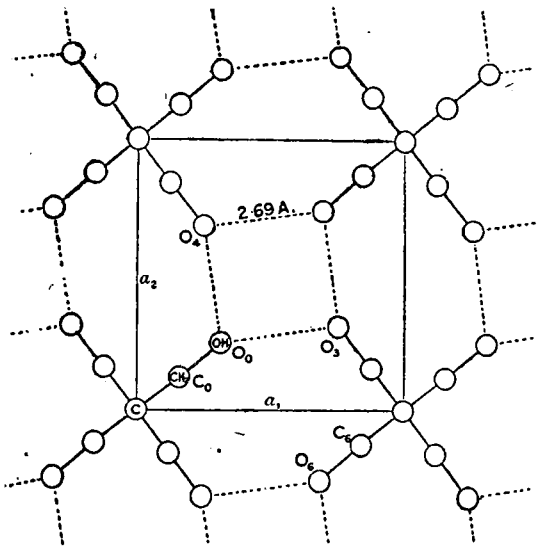


Fig. 7. Samenhang der moleculen door waterstofbruggen in pentaerythriet. (De CH_2-groepen liggen afwisselend boven en onder het vlak door het centrale C-atoom en de OH-groepen, overeenkomstig de tetraëdrisch gerichte valenties). (*F. J. Llewellyn, E. G. Cox, T. H. Goodwin*, J. Chem. Soc. 1937, 883).

worden, zo verraadt zich toch zijn aanwezigheid in de verkorting der afstanden, door de brugvorming veroorzaakt. Waterstofbruggen, van en naar één O- of N-atoom uitgaand, sluiten ongeveer de tetraëderhoek in, zoals ook theoretisch werd berekend [6]): dit richtende effect bepaalt de pakking der moleculen. Fig. 7 toont de samenhang in het kristalrooster van pentaerythriet: de waterstofbruggen tussen de OH-groepen — hier onder iets kleinere hoeken, nl. 90° — geven grote samenhang in het basisvlak der tetragonale structuur, die overeenkomstig zeer gemakkelijk parallel aan dit vlak splijt. Meer voorbeelden zullen wij onder nog tegenkomen (fig. 9 en 10).

Molecule-verbindingen. Sommige organische verbindingen kristalliseren met elkaar in vaste verhouding. In gesmolten of opgeloste toestand is van een complexvorming niets te bespeuren; anderzijds kan men deze combinaties in vaste toestand niet als gewone mengkristallen zien, daar ten eerste de „molecule-verbindingen" niet isomorph met een der componenten zijn en ten tweede de molaire verhouding constant en meestal stoechiometrisch is. Een aantal gevallen is in de laatste jaren onderzocht: hier bleek geen „chemische" binding of zelfs complexvorming door nevenvalenties in het spel te zijn, doch alleen speciale pakkingseffecten. 4,4'-Dinitrodiphenyl verbindt zich met hydroxydiphenyl in de verhouding 3 : 1, met benzidine (4 : 1), met Br- of J-diphenyl (7 : 2). In al deze gevallen is de pakking der moleculen dinitrodiphenyl als in fig. 8, welke pakking waarschijn-

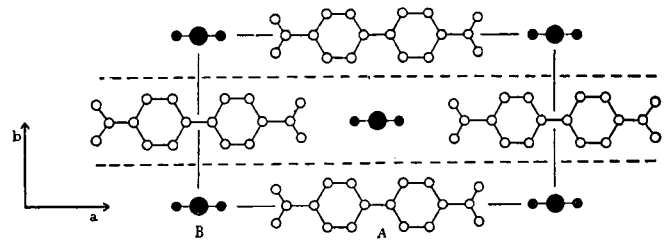


Fig. 8. Molecule verbindingen van 4,4'-dinitrodiphenyl met bijv. 4-broomdiphenyl. Eerstgenoemde moleculen (A) liggen in het vlak van tekening, volgende lagen er bijna recht boven; de moleculen 4-broomdiphenyl (B) staan met hun lengteas loodrecht op het vlak van tekening (*D. H. Saunder*, Proc. Roy. Soc. London **190**, 508 (1947)).

lijk in hoofdzaak door de wisselwerking der NO_2-dipolen voorgeschreven wordt. Tussen de moleculen zijn smalle sleuven, waarin de andere moleculen (benzidine enz.) geschoven kunnen worden. De stoechiometrische verhouding schijnt wel in hoofdzaak door de lengte der tussengeschoven moleculen bepaald te worden.

Merkwaardiger nog zijn de molecule-verbindingen van drie moleculen hydrochinon met SO_2, CH_3OH, e.d. De eerste was reeds aan *Wöhler* bekend. De röntgenanalyse toonde dat de moleculen hydrochinon door sterke waterstofbruggen samenhangen tot een honingraatachtig bouwsel van rhomboëdrische cellen, waarvan er een in fig. 9a schematisch is weergegeven. Twee van zulke cellenroosters, over de helft der in fig. 9a aangegeven afstand 2 c t.o.v. elkaar verschoven, doordringen elkaar; daarbij vormen zij holtes, één holte per drie moleculen hydrochinon, waarin de kleine moleculen bij de kristallisatie worden opgesloten (fig. 9b): de karakteristieke reuk der ingesloten vluchtige verbindingen ontbreekt. Wordt het kristalverband der waterstofbruggen verbroken, door smelten of oplossen, dan ontwijken de kleine moleculen ongehinderd. Iets grotere moleculen passen niet in de holtes: met bijv. aethylalcohol vormt zich de structuur niet.

4. *Alterneren van physische eigenschappen in homologe reeksen.*

Deze mysterieuze eigenschap van vele alifatische reeksen moet zijn oorzaak in de vaste phase hebben:

smeltpunten en oplosbaarheden alterneren, kookpunten niet. Volledige structuurbepalingen in deze reeksen zijn nog weinig verricht; daarbij komt dat de eerste termen, wegens onderlinge koppeling der polaire groepen in alle mogelijke richtingen, niet

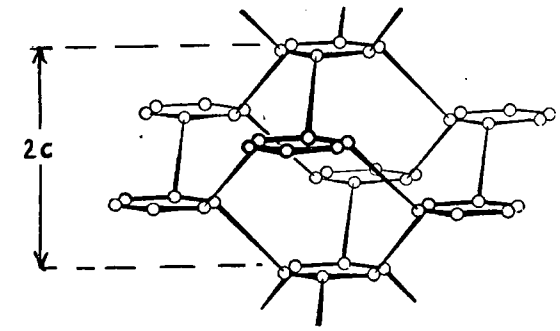


Fig. 9a. Samenhang der hydrochinonmoleculen in het rooster. De moleculen zelf (duidelijker in fig. 9b) zijn schematisch voorgesteld door de schuine lijnen, hun OH-groepen door kleine open cirkeltjes. De horizontaal gelegen zeshoeken zijn dus niet de benzeenringen: hun ribben geven de waterstofbruggen tussen de moleculen aan. Twee der zo gevormde kooiden doordringen elkaar. (*D. E. Palin* en *H. M. Powell*, J. Chem. Soc. 1947, 208).

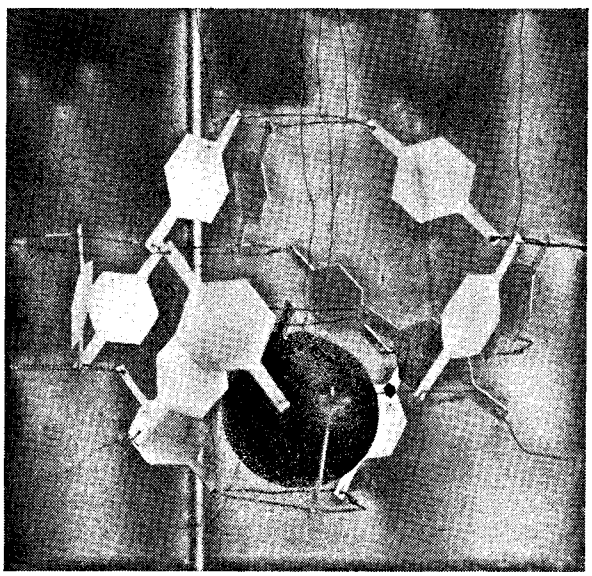


Fig. 9b. Hetzelfde als in a, ruimtelijk model. Hier is de ligging der hydrochinonmoleculen duidelijker, de ligging der waterstofbruggen (koperdraden) minder duidelijk dan in a. Van het tweede kooirooster zijn slechts enkele moleculen aangebracht. Het ingesloten molecule (SO_2) schematisch aangegeven door grote bol.

typisch voor de reeks zijn: zij zijn met de hogere termen niet isomorph en hebben abnormaal hoge smeltpunten. In de reeks der normale dicarboonzuren is een verklaring gegeven [7]) op grond van de kristalstructuren. Zowel bij de even als de oneven dicarboonzuren zijn de moleculen door sterke waterstofbruggen tussen hun carboxylgroepen tot oneindig lange strengen verbonden. Ook de pakking der carboxylgroepen van naast elkaar liggende strengen is in beide reeksen hetzelfde. Bij deze pakking komen de COOH-groepen van een molecule der even reeks in evenwijdige vlakken te staan (fig. 10a), die van een molecule der oneven reeks gedraaid t.o.v. elkaar (fig. 10b) [8]). De hierdoor in het oneven molecule ontstane torsie zal de energie verhogen, het energieverschil met bijv. de opgeloste toestand is dus kleiner, de oplosbaarheid der oneven zuren groter, in overeenstemming met het experiment.

B. Bepaling van kristalstructuren van moleculen met nog onbekende structuurformule.

In de inleiding is reeds gezegd, dat in de laatste tijd ook onbekende structuurformules röntgenografisch bepaald zijn. Vormde het tot nog toe besprokene in hoofdzaak een precisering en aanvulling van de op

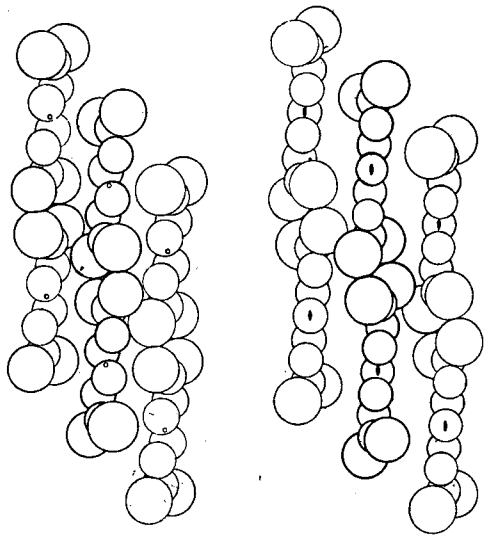


Fig. 10. Structuur van a. adipinezuur $COOH(CH_2)_4COOH$; b. pimelinezuur $COOH(CH_2)_5COOH$. Zuurstof voorgesteld door groter bollen dan koolstof. Moleculen in a hebben een centrum van symmetrie, door o aangegeven, moleculen in b een tweetallige as ı.

De COOH-groepen in beide structuren op dezelfde wijze tot lagen gepakt (zie onder- en bovenlaag; in de middenlaag ziet men de identieke configuratie over een ketenbreedte verschoven).

organisch-chemische wijze verkregen inzichten, in dit nieuwe gebied gaat de röntgenanalyse de organische chemie regelrecht concurrentie aandoen.

Vooraf bespreken wij enige gevallen, waarin het röntgenonderzoek, zonder volledige bepaling der kristalstructuur, al uitsluitsel over de waarschijnlijkheid van een voorgestelde structuurformule heeft gegeven.

1. *Aanwijzingen uit de celafmetingen alleen.*

Van elke stof, die kristallen van hanteerbare grootte geeft (orde 0.1—1 mm) kunnen zonder veel moeite de afmetingen van de elementaircel, d.i. de kleinste, zich door het hele kristal periodiek herhalende eenheid, bepaald worden. Uit dichtheid en moleculairgewicht volgt dan direct, hoeveel moleculen deze cel moet bevatten. Men kan nu, op grond van de reeds bekende atoomafstanden en valentiehoeken, een model van het molecule met de door de organici voorgestelde structuur maken, en kijken of moleculen van deze vorm op plausibele wijze tot een rooster met de gegeven periodiciteit gestapeld kunnen worden. Slechts zelden kan in dit stadium met zekerheid een conclusie getrokken worden. Bekend is het eerste onderzoek der sterolen [9]): de oorspronkelijk voorgestelde structuurformule I bleek niet „in de cel te passen", hetgeen aanleiding gaf tot opstelling der thans algemeen aangenomen formule II, die, meer dan tien jaar later, bevestigd en gepreciseerd werd

door een volledige structuurbepaling van cholesteryljodide (fig. 11).

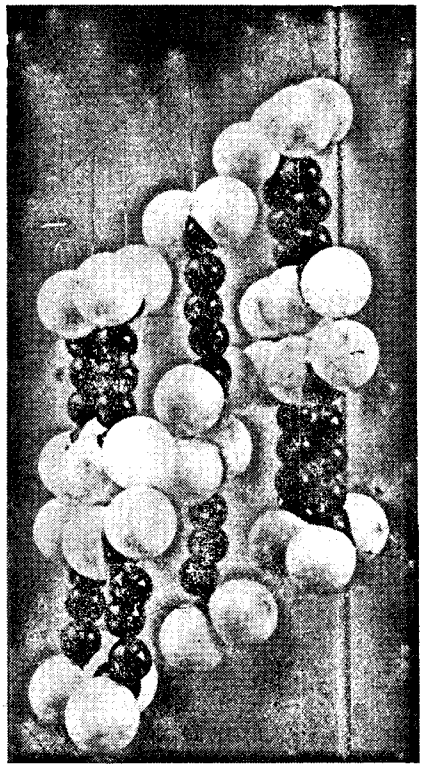


Fig. 10c. Structuurmodel van glutaarzuur, $COOH(CH_2)_3COOH$, isomorph met pimelinezuur, fig. 10b. Witte bollen: zuurstof; zwarte bollen: koolstof.

2. *Aanwijzingen uit de roostersymmetrie.*

Uit de statistiek der röntgenreflecties, gecombineerd met de macroscopische symmetrie van het kristal, kan men direct het symmetriekarakter van het

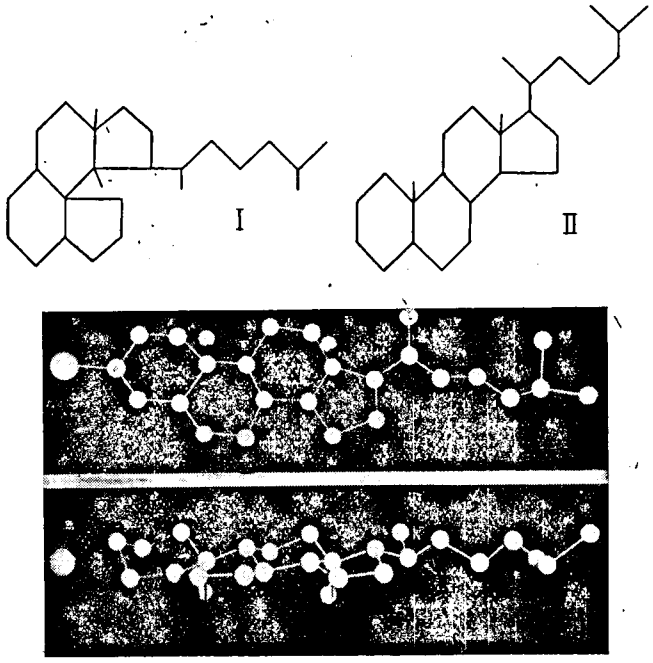


Fig. 11. Moleculemodel van cholesteryljodide, uit de volledige analyse der kristalstructuur afgeleid; van boven en van opzij gezien (*C. H. Carlisle* en *D. Crowfoot*, Proc. Roy. Soc. A **184**, 64 (1945)).

kristalrooster afleiden [10]). Uit tabellen leest men dan af, hoeveel malen *p* een molecule, willekeurig geplaatst, zich door de werking der symmetrie-elementen — spiegeling, draaiing, enz. — in de cel zou herhalen.

Is nu het werkelijke aantal moleculen per cel *n*, berekend als boven uit de verhouding van celvolume en volume van één molecule, een fractie van dit aantal *p*, dan moet het molecule zelf één of meer der symmetrie-elementen van het rooster bevatten, zodat *deze* symmetrie-elementen „het molecule in zich zelf overvoeren". — De asymmetrische eenheid, die zich *p* maal herhaalt, is dan het n/p^e deel van één molecule.

Voorbeeld: hexabroomcyclohexaan. De roostersymmetrie omvat tweetallige schroefassen, glijspiegelvlakken, drietallige rotatieassen en symmetriecentra. Door deze bewerkingen herhaalt zich een molecule, wanneer het willekeurig t.o.v. de symmetrie-elementen zou liggen, 24 maal in de cel, $p = 24$. De cel bevat echter slechts 4 moleculen. Het symmetriegetal p/n van het molecule is dus 6. Schroefas en glijspiegelvlak komen niet voor de symmetrie van het molecule hexabroomcyclohexaan in aanmerking, daar hun bewerking de asymmetrische eenheden tot oneindige ketens aaneenrijgt. Wel kan het molecule een trigonale as en een centrum hebben, welke symmetriecombinatie inderdaad een symmetriegetal $3 . 2 = 6$ heeft. Deze symmetrie is in het „stoel"-type van de cyclohexaanring aanwezig, niet in het „bed"-type. Hier volgt dus de „stoel"-configuratie direct uit de roostersymmetrie, zonder dat het nodig is de plaats der atomen zelf te bepalen.

Ook schijnsymmetrie gaf in een enkel geval direct uitsluitsel over de structuur. Van calycanine $C_{16}H_{10}N_2$ was slechts bekend, dat het twee indolkernen bevat.

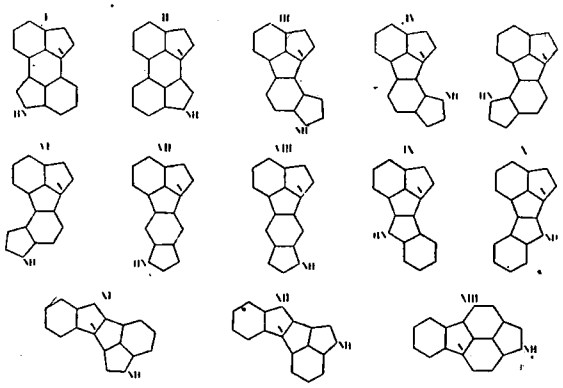


Fig. 12a. Mogelijke structuren van calycanine.

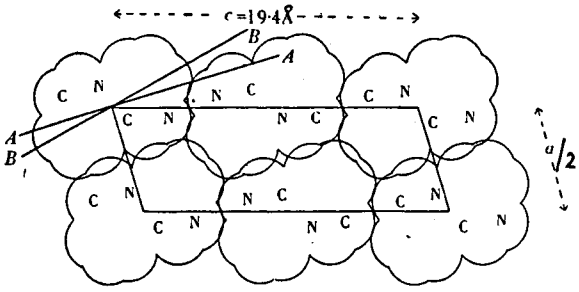


Fig. 12b. Waarschijnlijke kristalstructuur van calycanine (*A. Hargreaves* en *W. H. Taylor*, J. Sci. Instr. **18**, 138 (1941)).

Deze kunnen op een groot aantal manieren gecondenseerd zijn (fig. 12a). Uit roostersymmetrie en celvolume volgde voor het molecule aanvankelijk een centrum, dat in geen der formules van fig. 12a aanwezig is. Alleen als men in formule I het verschil tussen C en N verwaarloost heeft deze formule centrosymmetrie. Bij nader onderzoek bleek nu uit zeer zwakke reflecties de cél in een richting (c-as) twee maal zo groot als oorspronkelijk gevonden was; de moleculen hebben dan slechts bij benadering centrosymmetrie. Hieraan voldoet formule I, die bovendien voortreffelijke pakking in de cel geeft

(fig. 12b). Door een gelukkige samenloop van omstandigheden kon hier de keuze der structuurformule tot stand komen.

3. *Directe structuurbepaling door de substitutiemethode.*

Tot voor een tiental jaren was een volledige röntgenanalyse van de kristalstructuur ener organische verbinding met onbekende structuurformule een schier hopeloze onderneming. Bij alle mogelijke configuraties der atomen moet dan nl. het buigingsbeeld berekend en met het waargenomen vergeleken worden. In de laatste tijd is echter een vrij algemene methode ontwikkeld, die het mogelijk maakt een organische structuur langs directe weg, zonder het boven geschetste, uiterst omslachtige „proberen", uit het diffractiebeeld te berekenen. Nodig hiervoor is het bestaan van twee isomorfe substitutie-producten, bijv. chloride en bromide, of bij zuren: K en Rb-zout. Daar de zware atomen (Br resp. Rb) een belangrijke bijdrage tot de röntgenverstrooiing geven, kan hun rangschikking vrij gemakkelijk bepaald worden. — Primair bepaalt men meestal eerst de *afstanden* tussen de zware atomen, waaruit met behulp der roostersymmetrie hun plaats t.o.v. de symmetrie-elementen volgt. — Vergelijking van de buigingsbeelden der beide isomorfe verbindingen en de berekening van de bijdrage der vervangbare atomen geeft dan de mogelijkheid op elke plaats in de cel de electronendichtheid te berekenen, zoals onder nader wordt toegelicht. De plaatsen der atoommiddelpunten vindt men dan als plaatsen van de maxima der electronendichtheid.

Van de, uit het buigingsbeeld af te leiden, electronendichtheid weten wij dat zij ruimtelijk periodiek is; zij is dus volgens *Fourier* te ontleden in een som van vlakke harmonische dichtheidsgolven. De golffronten dier golven zijn parallel met de netvlakken van het rooster en hun golflengten — afstand tussen twee opeenvolgende fronten met gelijke phase — gelijk aan de overeenkomstige netvlaksafstanden d. Het buigingsbeeld kan nu ontstaan gedacht worden, doordat de röntgenbundel achtereenvolgens tegen deze vlakke dichtheidsgolven gereflecteerd wordt; de amplitude van zulk een gereflecteerde röntgenbundel is met de amplitude der dichtheidsgolf evenredig, gelijk voor de hand ligt. Van elke dichtheidsgolf is dus uit het buigingsbeeld direct te vinden haar *golflengte* (uit de afbuigingshoek $2\,\Theta$ berekent men met de vergelijking van *Bragg*, $2\,d \sin \Theta = \lambda_{röntgen}$, de netvlakafstand d, d.i. de golflengte der dichtheidsgolf) en haar *amplitude* (uit de wortel van de intensiteit der gereflecteerde röntgenbundel). Onbekend blijft van elke dichtheidsgolf de *phase*, nl. de afstand van het dichtheidsmaximum der golf tot het celhoekpunt [11]). Ware ook deze phase bekend, dan zou men de experimenteel bepaalde dichtheidsgolven kunnen samenstellen en zo direct tot de afbuigende electronendichtheid kunnen komen. Door de methode der isomorfe vervanging gelukt nu deze phasebepaling, althans indien de structuur centra van symmetrie heeft: in de centra heeft dan elke dichtheidsgolf hetzij een maximum of een minimum, de keuze der phasen is dus beperkt tot 0° of 180°.

Beschouw de totale electronenverdeling als som van die der substituent (zeg Br, resp. Cl) en van die van de rest (R) van het molecule. Daar de plaats van Br(Cl) in de cel gevonden is, zijn de amplituden A(Br), resp. A(Cl) *en phasen* (0° of 180°) van de dichtheidsgolven hunner electronenverdeling door *Fourier*-analyse te berekenen. Anderzijds zijn de absolute grootten | A(RBr) | en | A(RCl) | uit de afbuigingsintensiteiten te bepalen.

Nu is de amplitude der totale dichtheidsgolf gelijk aan de som of het verschil der amplitudines A(Br) en A(R), al naar gelang deze beide in phase overeenstemmen of tegengesteld zijn, evenzo

$$| A(RCl) | = | A(Cl) \pm A(R) |.$$

Door het verschil van A(RBr) en A(RCl) te nemen elimineert men de onbekende A(R):

$$A(RBr) - A(RCl) = A(Br) - A(Cl).$$

Aangezien de rechterzijde in teken (+ bij 0°, — bij 180°) en grootte te berekenen is, kan men nagaan welke tekens (phasen) A(RBr) en A(RCl) moeten hebben om aan de vergelijking te voldoen.

Zijn zo de phasen der golven A(RBr) resp. A(RCl) bepaald, dan kunnen de golven, desgewenst met rekenmachines, volgens de reeks van *Fourier* gesommeerd worden tot de electronendichtheid.

De eerste zo bepaalde structuur was die van phtalocyanine; in fig. 13 vindt men de door *Linstead* langs organische weg afgeleide structuur treffend bevestigd.

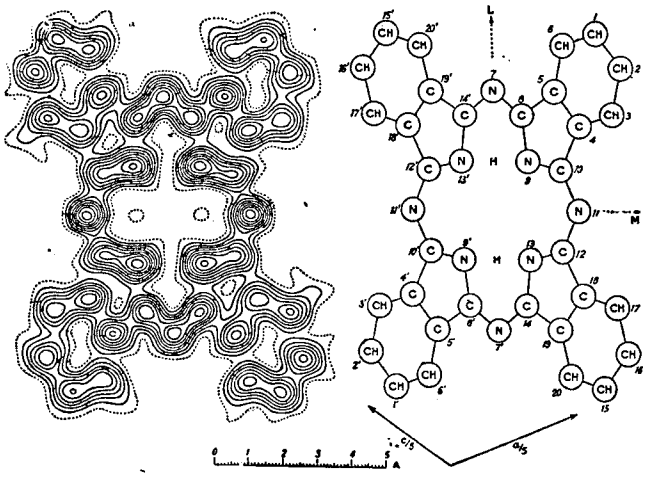


Fig. 13. Electronendichtheid en moleculestructuur van phtalocyanine, geprojecteerd langs de b-as. De vlakke moleculen hellen ongeveer 45° t.o.v. het projectievlak (*J. M. Robertson*, J. Chem. Soc. 1936, 1195).

Hier werden de röntgenogrammen van vrij phtalocyanine en de nikkelverbinding vergeleken; dit was nog een bijzonder geval, daar 1° het vrije phtalocyanine zelf met de nikkelverbinding isomorf was (wat hoge uitzondering is: invoering van een substituent doet meestal de pakking sterk veranderen), 2° het nikkelatoom op het symmetriecentrum lag, waardoor de phasen van A(Ni) steeds 0° waren.

De algemenere methode, waarbij eerst de plaats van de vervangbare substituent bepaald moet worden, werd gedurende de oorlog hier te lande ontwikkeld

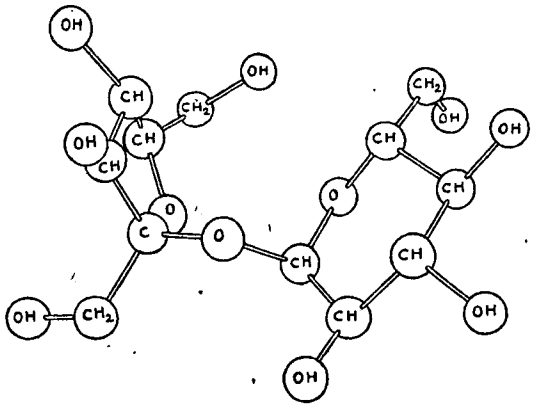


Fig. 14. Molecule van saccharose, zoals het in de additieverbinding met NaBr aanwezig is. (*C. A. Beevers* en *W. Cochran*, Proc. Roy. Soc. A **190**, 255 (1947)).

aan het voorbeeld van chloor-, broom- en cyaankamfer [12]); tegelijkertijd werd zij door een aantal onderzoekers in Engeland toegepast. Het meest éclatante succes was de structuurbepaling van penicilline, via het Na-, K- en Rb-zout [13]), waarbij de aanwezigheid van een vierring vastgesteld werd, waarover de organici het nog hevig oneens waren. Ook is langs deze weg onlangs de configuratie van

saccharose nu definitief vastgelegd: het is 1-α-glucopyranose-2-β-fructofuranose (fig. 14).

Men krijgt de indruk hier aan het begin van een ontwikkeling te staan, die nog tot grote resultaten kan voeren. Het is bijv. niet ondenkbaar, dat het probleem van de structuur der proteïnen langs deze weg opgelost zal worden. Bij deze verbindingen immers blijken de eigenschappen al zeer gevoelig voor de atoomconfiguratie: een schematische structuurformule, slechts aangevend welke atomen door hoofdvalenties gebonden zijn, is ten enenmale onvoldoende om rekenschap te geven van het gedrag der proteïnen. Resultaten zullen hier slechts bereikt kunnen worden door intensieve samenwerking van specialisten op velerlei gebied: physiologen, organici, colloidchemici, röntgenografen; bovendien zal een voortreffelijk instrumentarium ter beschikking moeten staan. Moge deze toekomstmuziek eenmaal werkelijk weerklinken.

1) Dikwijls wijken de te mengen structuurformules af van de conventionele, zie bijv. fig. 5, III, vele voorbeelden bij *Ketelaar, J. A. A.*, De chemische binding (Amsterdam 1947). Deze onconventionele structuurformules hebben doorgaans een hogere energie dan de gewone.

2) *Pauling, L.*, The nature of the chemical bond (New York 1939).

3) *MacGillavry, C. H.*, Rec. trav. chim. **60**, 605 (1941); *Booth, A. D.* en *Llewellyn, F. J.*, J. Chem. Soc. 1947, 837; *Jeffrey, G. A.*, Proc. Roy. Soc. London A **183**, 388 (1945).

4) *Mulliken, R. S.*, *Rieke, C. A.* en *Brown, W. G.*, J. Am. Chem. Soc. **63**, 41 (1941).

5) *Bunn, C. W.*, Proc. Roy. Soc. London A **180**, 40 (1942).

6) *Bernal, J. D.* en *Fowler, R. H.*, J. Chem. Phys. **1**, 515 (1933).

7) *MacGillavry, C. H.*, *Hoogschagen, G.* en *Sixma, F. J.*, ongepubliceerd.

8) Dit verschil in stand der COOH-groepen komt voort uit de verschillende symmetrie der moleculen: de even zuren hebben een centrum van symmetrie, de oneven een tweetallige as.

9) *Bernal, J. D.*, Nature **129**, 277 (1932); *Crowfoot, D.* en *Bernal, J. D.*, Chem. Weekblad **34**, 21 (1937); *Bernal, J. D.*, *Crowfoot, D.* en *Fankuchen, I.*, Phil. Trans. Roy. Soc. London A **239**, 135 (1940).

10) Zie bijv. *Bijvoet, J. M.* en *Kolkmeijer, N. H.*, Röntgenanalyse van kristallen (Amsterdam 1938).

11) *Bijvoet, J. M.* en *Kolkmeijer, N. H.*, l.c. Ook *Bijvoet, J. M.* en *MacGillavry, C. H.*, Chem. Weekblad **36**, 330 (1939).

12) *Wiebenga, E. H.* en *Krom, C. J.*, Rec. trav. chim. **65**, 663 (1946).

13) *Hodgkin, Mrs. D.* en *Rogers, Mrs. B.*, *Bunn, C. W.* en *Turner-Jones, W.*, nog niet volledig gepubliceerd.

Asfaltbitumen en Colloïdchemie

door F. J. Nellensteyn

665.45 : 541.18

Het door *Eilers* gegeven overzicht over de stand van het asfaltbitumenvraagstuk [1]) geeft mij aanleiding tot enkele opmerkingen.

In de door mij in 1923 gepubliceerde theorieën, welke naderhand in verschillende andere publicaties nader uitgewerkt werden, zijn als hoofdpunten te onderscheiden:

1e. asfaltbitumen is een colloïdaal systeem, opgebouwd uit micellen en een olieachtig medium.

2e. de kern van het asfaltbitumen micel is elementaire koolstof, welke ten dele grafitisch is, ten dele uit ketenvormige gebonden koolstof bestaat.

3e. tussen de micel-kern en de in het olieachtige medium oplosbare beschermende lichamen bestaat een adsorptieverband.

4e. één- en meer-C-atomige dissociatieproducten (koolwaterstofradicalen) spelen bij de bouw van het micel een belangrijke rol.

Wanneer *Eilers* op blz. 78 zegt, „voor de verklaring der rheologische eigenschappen " enz. dan maakt het, vooral in verband met de voorafgaande bestrijding van mijn werk, de indruk, alsof hier iets nieuws naar voren wordt gebracht, terwijl het geheel terug te vinden is onder de bovengenoemde punten 1 en 3. Alleen de gebruikte termen zijn verschillend; doch dit doet niets ter zake.

Al is de basis van het rheologisch onderzoek van de B.P.M. niet nieuw, dit neemt niet weg, dat er op dit gebied door de B.P.M. belangrijk werk is verricht, dat ten slotte ook stimulerend voor de uitbreiding van de door mij voorgestane colloïdchemische theorieën heeft gewerkt.

Wat de koolstofkern betreft, zij hier gewezen op de laatste publicaties [2]) van de B.P.M. over deze kwestie, waarin eveneens de zwarte koolstofkern aangegeven staat, daar zonder twijfel de binnenste koolstofatomen geen waterstof bevatten.

Aan de koolstofkern valt niet te ontkomen. Het verschil tussen beide opvattingen ligt dan uitsluitend hierin of aan de peripherie van de koolstofkern gelegen koolwaterstofgroepen hiermede door chemische of door adsorptieve krachten gebonden zijn; in het laatste geval heeft men dus te doen met radicalen.

Vroegere onderzoekingen o.a. de inwerkingen van J [3]) en S [4]) op asfaltbitumen en ten slotte de door *Dorleyn* [5]) uitgevoerde chlorering van asfaltenen, hebben de aanwezigheid van radicalen wel buiten twijfel gesteld.

Het niet passen van een werkhypothese van de B.P.M. in deze theorieën kan moeilijk als bezwaar gelden, evenmin de „tegenwoordige opvattingen" over de structuur van steenkool. Over de invloed van adsorberende kernen op de dissociatie tot radicalen is nog niets bekend, zodat niet zonder meer kan worden aangenomen, dat er bij kamertemperatuur geen grote hoeveelheden vrije radicalen aanwezig kunnen zijn. Ook de conclusie over de dikte van de beschermende laag is niet juist; hier zijn zeker ook meer C-atomige radicalen in aanwezig.

Omtrent de door *Pfeiffer* (1939) [6]) uitgebrachte kritiek op de röntgendiagrammen en de mellietzuurreactie bij oxydatie van asfaltenen het volgende:

In verschillende publicaties [7]) heb ik *steeds* naar voren gebracht, dat er twee soorten amorfe koolstof bestaan nl. grafitische en ketenvormige; in asfaltenen, actieve kool enz. komen deze naast elkaar voor. *Eilers* spreekt dus ten onrechte van de door mij aangenomen grafietkern van de asfaltenen; dit moet zijn koolstofkern. Mijn inzicht is ongetwijfeld volkomen in strijd met de heersende opvattingen, maar in verband met mogelijke resultaten van het onderzoek met de electronenmicroscoop, wijs ik hier nog eens nadrukkelijk op.

Bij het röntgendiagram komt echter vooral de grafitische koolstof naar voren. Bij de mellietzuurreactie

moet men zorgvuldig vermijden een oxydatiemiddel te gebruiken, dat cyclerend kan werken, vooral bij aanwezigheid van radicalen. Ook mag de scheiding tussen micel en medium niet te onvolledig zijn. Het niet in het oog houden van deze voorwaarden, maakt deze kritiek vrijwel waardeloos.

Bij de kritiek op wat bekend is als de oppervlaktespanningsregel van *Nellensteyn* [8]), komt iets soortgelijks naar voren als bij de beschouwingen over de bouw der asfaltbitumina in verband met de rheologische eigenschappen.

Hoewel het fundamentele werk erkend wordt, komen *Eilers'* beschouwingen hierop neer, dat het oude met enkele wijzigingen, die geen verbeteringen zijn, als nieuw wordt opgedist.

Door *Saal* [9]) is indertijd *Hildebrandt*'s criterium voor de mengbaarheid, nl. de inwendige druk in verband met deze oppervlaktespanningsregel in het geding gebracht. Dit is duidelijk fout; een mengregel voor moleculair disperse vloeistoffen kan men niet zonder meer op colloïde stelsels toepassen. Daar echter deze inwendige druk practisch geheel afhankelijk is van de oppervlaktespanning, kan men met de inwendige druk een soortgelijke serie samenstellen als met de oppervlaktespanning. Dit is echter de oude regel met een nieuw etiket. Het invoeren van de polariteit als criterium voor de mengbaarheid, is ook al geen verbetering; hiervoor weten wij nog te weinig van de mengbaarheid af.

Den Haag, Rijkswegenbouwlaboratorium, Februari 1948.

1) *Eilers, H.*, Toepassingen der colloïdchemie in de petroleumtechniek, Chem. Weekblad **44**, 73 (1948).
2) *Pfeiffer, J. Ph.*, Enkele nieuwe gegevens over de constitutie van asphaltbitumen, de Ingenieur **54** no. 29 MK. 41—47 (1939).
3) *Nellensteyn, F. J.*, Chem. Weekblad **21**, 102 (1924); **21**, 533 (1924).
4) *Nellensteyn, F. J.* en *Thoënes, D.*, Chem. Weekblad **29**, 582 (1932).
5) *Nellensteyn, F. J.* en *Dorleyn, J.*, J. Inst. Petroleum **32**, 582 (1946).
6) *Pfeiffer, J. Ph.*, de Ingenieur 54, no. 29 MK. 42 (1939).
7) *Nellensteyn, F. J.*, Chem. Weekblad **22**, 565 (1925). *Nellensteyn, F. J.* en *Loman, R.*, Asfaltbitumen en teer, Amsterdam 1932, blz. 37.
8) *Nellensteyn, F. J.*, Chem. Weekblad **24**, 414 (1927).
9) *Saal, R. N. J.*, Chem. Weekblad **34**, 648 (1937).

Naschrift.

Gaarne maak ik van de door de Redactie van het Chemisch Weekblad geboden gelegenheid gebruik ons standpunt ten opzichte van enkele, in het bovenstaande artikel van *Nellensteyn* [1]) aangevoerde, kwesties toe te lichten.

De door *Nellensteyn* besproken lezing [2]) had ten doel de aandacht te vestigen op een aantal colloïdchemische vraagstukken in de aardolie-industrie en op de in de loop van de tijd gewonnen inzichten; zij had noch het karakter van een publicatie van nieuwe gezichtspunten, noch dat van een volledig litteratuuroverzicht. Dit moge enige gereleveerde onvolledigheden verklaren.

De voornaamste punten van verschil in opvatting over de constitutie van asphaltbitumen tussen *Nellensteyn* en ons betreffen:

1. de aard der micelkern: elementaire koolstof dan wel gecompliceerde verbindingen met overwegend koolwaterstofkarakter.
2. de aard der beschermende lichamen: vrije radicalen met over het algemeen een zeer klein aantal koolstofatomen, of betrekkelijk grootmoleculige verbindingen, in karakter niet sterk afwijkend van die der micelkern.
3. de voor het oplossende vermogen van een vloeistof t.o.v. asphaltenen karakteristieke grootheid: oppervlaktespanning of inwendige druk.

Terwijl in bovengenoemde lezing vooral onze visie uiteengezet wordt, zullen wij thans ons standpunt betreffende de door *Nellensteyn* geponeerde stellingen nader toelichten.

1. *De aard der micelkern.*

Nellensteyn heeft o.i. geen overtuigende argumenten voor de koolstofnatuur der micelkern gegeven; zijn experimenten leveren bovendien geen materiaal, dat strijdig is met het in mijn voordracht behandelde koolwaterstofkarakter dezer kernen:

a. enigszins zuivere *koolstof* werd langs niet destructieve weg nooit uit asphaltenen afgescheiden. Bij langdurige extractie van typische aardolie-asphaltenen, verkregen zowel *Nellensteyn* [3]) als wij [2]) slechts residues waarin de verhouding der aantallen koolstof- en waterstofionen ca. 1 bedroeg.
b. de vorming van een *koolstofresidu* bij verhitting van asphaltenen in een stikstof- of waterstofatmosfeer [3]) [4]) — volgens *Nellensteyn* een maat voor de hoeveelheid koolstofkernen — is een algemene eigenschap van weinig vluchtige organische stoffen; voortgaande in *Nellensteyn*'s redenering, zou suiker opgevat moeten worden als koolstof (suikerkool) met geadsorbeerd water.
c. *Nellensteyn* [5]) hecht veel betekenis aan het voorkomen van een diffuse ring in het *Röntgenspectrum* van asphaltenen, wijzend op een interferentie-afstand van ca. 3.5 Å en aan het voorkomen van *mellietzuur* onder de producten, die ontstaan bij oxydatie van asphaltenen met kaliumpermanganaat. *Pfeiffer* [6]) wees er echter op, dat deze argumenten geen bewijskracht hebben, daar ook fracties, die geen asphalteenkernen bevatten, deze reacties kunnen vertonen; hij verklaarde de verschijnselen uit de aanwezigheid van hexagesubstitueerde benzeen-derivaten, corona-moleculen, in het bitumen. Wij hebben dan ook nooit aanvaard, dat de micellen zouden bestaan uit een kern van elementaire koolstof, omgeven door geadsorbeerde vrije radicalen; de interpretatie, die *Nellensteyn* geeft van *Pfeiffer*'s publicatie, wordt door ons hier dan ook nadrukkelijk tegengesproken.

2. *De beschermende lichamen.*

Volgens *Nellensteyn* [7]) zijn de koolstofkernen omgeven door een geadsorbeerde laag *vrije radicalen,* voornamelijk: $\vdots CH$, $:CH_2$ en $\cdot CH_3$; deze laag zou enigszins vergelijkbaar zijn met die van een schutcolloïd, zoals caseïne, in een olie-emulsie [7]); bij toevoeging van andere stoffen, bijv. vulstoffen, aan het bitumen zouden de vrije radicalen ook omhullende lagen rondom deze deeltjes vormen [8]).

Deze opvatting is volkomen in strijd met de gangbare mening, dat kleine vrije radicalen uiterst onstabiel zijn en slechts in zeer geringe concentratie kunnen voorkomen [9]).

Een zo revolutionaire werkhypothese wordt door *Nellensteyn* uitsluitend verdedigd met argumenten, ontleend aan reacties bij vrij hoge temperatuur. Het voornaamste argument is dat het ontstaan der gevonden reactieproducten meer ongedwongen afgeleid kan worden van vrije radicalen dan op andere wijze. De hierbij gevolgde redenering is o.i. echter veelal juist zeer gedwongen. Zo zou het voorkomen van C_6Cl_6 bij zeer intensieve chlorering bij hoge temperatuur [10]) een sterk argument zijn voor de aanwezigheid van vrije ⁝CH radicalen in het uitgangsproduct die gechloreerd zouden worden tot ⁝CCl, zouden vervluchtigen en polymeriseren.

Ook het vinden van piceen ($C_{22}H_{14}$) [11]) onder de producten der thermische ontleding van asphaltenen is volgens *Nellensteyn* een aanwijzing voor vrije ⁝CH radicalen in het uitgangsproduct.

Slechts physische metingen (bijv. magnetische) aan asphaltbitumen bij normale temperatuur kunnen o.i. een bewijs leveren voor de aanwezigheid van de grote hoeveelheden vrije radicalen, die de opvatting van *Nellensteyn* vordert (volgens de inkolingsproeven zou 50 % der asphaltenen, dus 5—15 % der gebruikelijke bitumina, uit vrije radicalen bestaan). Zolang deze ontbreken, zien wij geen aanleiding *Nellensteyn*'s hypothese te aanvaarden, temeer daar de door ons gebruikte voorstellingen o.i. een bevredigend beeld der structuur opleveren.

3. *Het oplossende vermogen van vloeistoffen t.o.v. asphaltenen.*

Het komt ons onjuist voor de oplosbaarheid van stoffen met een enigszins colloïd karakter in principe anders te willen bezien dan die van de stoffen met een lager molecuulgewicht.

In verschillende gevallen beschrijft de inwendige druk het oplossende vermogen voor oplosmiddelen van asphaltenen beter dan de oppervlaktespanning.

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

H. Eilers.

1) *Nellensteyn, F. J.*, Chem. Weekblad **44**, 176 (1948).
2) *Eilers, H.*, Chem. Weekblad **44**, 73 (1948).
3) *Nellensteyn, F. J.* en *Kuipers, J. P.*, Chem. Weekblad **39**, 520 (1942).
4) *Nellensteyn, F. J.* en *Steffelaar, C. M. A.*, Chem. Weekblad **41**, 5 (1945).
5) *Nellensteyn, F. J.*, Science of Petroleum IV, 2760 (1938).
6) *Pfeiffer, J. Ph.*, Ingenieur **29**, MK 7 (1939).
7) *Nellensteyn, F. J.* en *Loman, R.*, Asfaltbitumen en Teer, 1932, pag. 24.
8) *Nellensteyn, F. J.*, Ingenieur **47**, MK 11 (1947).
9) *Hückel, W.*, Theoretische Grundlagen der organische Chemie, 1ste Bd., 3e Auflage, pag. 136 (1940).
10) *Nellensteyn, F. J.* en *Dorleyn, J.*, Chem. Weekblad **43**, 4 (1947).
11) *Nellensteyn, F. J.*, Chem. Weekblad **43**, 105 (1947).

Uit Wetenschap en Techniek

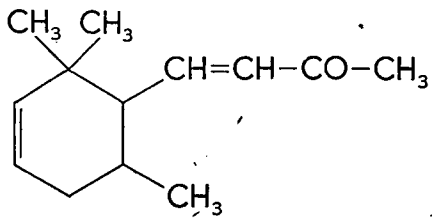
Cosmetica en reukstoffen

668.524.49—668.534.72.

De structuur en synthese van Iron

De structuur van het voor de reukstofindustrie zeer belangrijke iron — het voornaamste welriekende bestanddeel van de aetherische olie van de iriswortel — heeft de chemici al sinds lange tijd beziggehouden.

Deze stof werd voor het eerst in 1893 door *Tiemann* en *Krüger* [1]) geïsoleerd, zij gaven aan iron de formule $C_{13}H_{20}O$ en stelden op grond van een aantal afbraakreacties de structuurformule I voor.

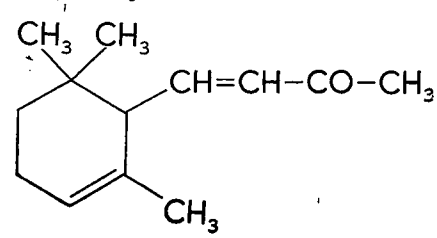


I

Op grond van deze formule baseerden *Merling* en *Welde* [2]) hun pogingen om iron te synthetiseren. De door hen verkregen stof bleek echter niet identiek te zijn met het natuurlijke iron en pas veel later hebben *Ruzicka* en *Brugger* [3]) kunnen bewijzen, dat het door *Merling* en *Welde* verkregen product identiek was met α-jonon, hetwelk de structuurformule II heeft.

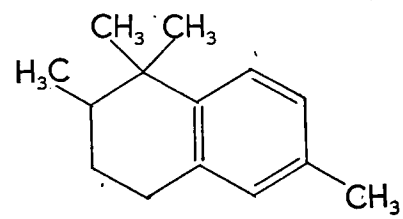
Het is echter gebleken, dat de mislukte pogingen van *Merling* en *Welde* om synthetisch iron te bereiden toch van zeer grote waarde zijn geweest, want hierdoor zijn de voor de reukstofindustrie uiterst belangrijke jononen, de reukstoffen der viooltjes, ontdekt en voor synthese toegankelijk gemaakt.

De eerste twijfel aan de juistheid van de iron-formule van *Tiemann* en *Krüger* ontstond door de ontdekking,



II

dat tetrahydro-iron en tetrahydro-jonon niet identiek zijn. Enkel op grond van stereochemische overwegingen kon *Ruzicka* [4]) dit feit niet verklaren. Pas geruimen tijd later

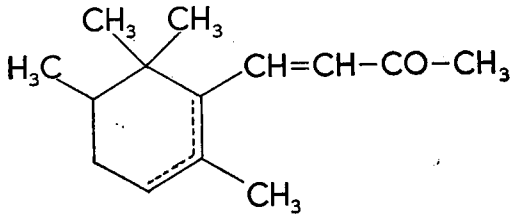


III

konden *Ruzicka, Seidel* en *Schinz* [5]) bewijzen, dat iron de formule $C_{14}H_{22}O$ heeft en niet $C_{13}H_{20}O$, zoals *Tiemann* en *Krüger* hadden gevonden.

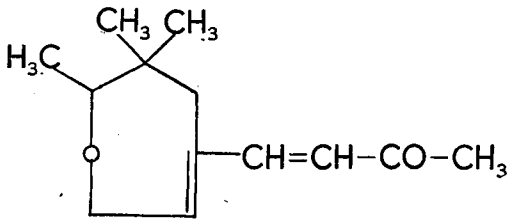
Door koken met joodwaterstofzuur kon uit iron een koolwaterstof, het ireen, worden verkregen. *Ruzicka* en medewerkers gaven aan deze stof de structuurformule III, welke formule door het synthetische werk van *Bogert* en *Apfelbaum* [6]) kon worden bevestigd.

Wanneer men aanneemt, dat door de „brutale" reactie met joodwaterstof geen structuurverandering optreedt, volgt hieruit voor iron de formule van een 6-methyljonon. Dit kan nog de α- of de β-structuur hebben, zoals is uitgedrukt in formule IV.



IV

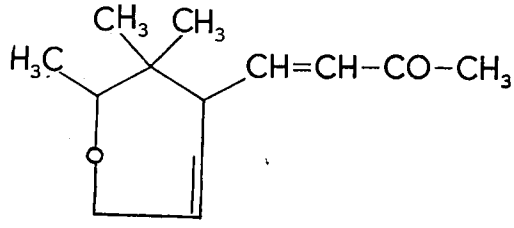
De op grond van deze formule ondernomen pogingen tot synthese leidden niet tot resultaten en toen *Ruzicka* door oxydatieve afbraak van iron een β, β, γ-trimethylpimelinezuur verkreeg, leidde hij hieruit en op grond van andere resultaten de cyclohepteenstructuur V af.



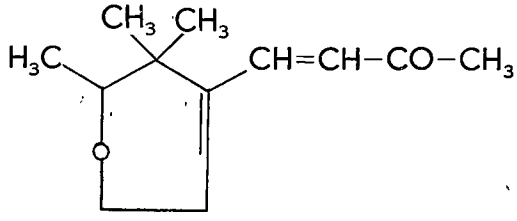
V

Nu ontstond de verwarring echter pas goed, daar andere afbraakmethodes, zoals bijv. de ozonolyse van een dihydro-iraan, dat verkregen was door de reductie van dihydro-iron volgens *Wolff-Kishner*, het dicarbonzuur $C_{14}H_{26}O_4$ gaf, waarvan de eigenschappen niet in overeenstemming waren met structuurformule V.

Op grond van deze resultaten kwamen *Ruzicka* en medewerkers [7]) tot twee formules VI en VII, resp. voor α-iron en voor β-iron.



VI



VII

De synthetische onderzoekingen, welke op grond van deze cyclohepteen-formuleringen werden verricht, leidden echter ook hier niet tot resultaten, de verkregen producten bleken niet identiek te zijn met iron [8]).

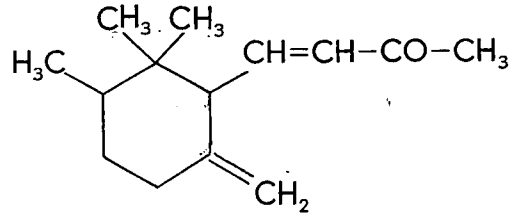
Op dat ogenblik was de formule van iron dus nog volkomen open. De tegenstrijdigheden, welke echter uit al deze onderzoekingen naar voren komen, zullen waarschijnlijk moeten worden geweten aan de heterogene samenstelling van het natuurlijke iron, zoals het uit de iris wordt verkregen. *Ruzicka* heeft hierop al langer gewezen en bovendien blijkt niet alleen uit een onderzoek van *Gillam* en *West* [9]), dat iron een mengsel is van ketonen met verschillende samenstelling, maar ook komt de gemakkelijke overgang van α-iron in β-iron naar voren uit de onderzoekingen van *Köster* [10]).

Naves, die na 1939 ook aan de onderzoekingen naar de structuur van iron deelneemt, heeft, om complicaties op grond van deze laatste feiten te voorkomen, getracht de isolering van iron uit iriswortelolie zodanig te doen verlopen, dat structuurveranderingen waren uitgesloten. Hij bereikte dit, door nagenoeg uitsluitend gebruik te maken van physische methodes voor isolering en structuuronderzoek. Op grond van deze en soortgelijke onderzoekingen komen *Naves* en *Bachmann* [11]) tot het resultaat, dat het voornaamste bestanddeel van iron een 6-methyl-α-jonon is.

Ondanks de negatieve resultaten, welke *Ruzicka* en *Schinz* [12] hadden verkregen bij de synthese van 6-methyljonon, bestudeerden *Naves* en *Grampoloff* [13]) nu ook deze synthese.

Als uitgangsproduct diende hun hierbij het 3-methyllinalool, dat reeds door *Kilby* en *Kipping* [14]) was verkregen. Dit product kon worden geoxydeerd tot 3-methylcitraal, welke stof met aceton kon worden gecondenseerd tot 3-methyl-pseudojonon. Cyclisering gaf een product, dat in hoofdzaak uit 6-methyl-α-jonon bestond. Deze stof werd als phenyl-semicarbazon geïsoleerd en dit bleek identiek te zijn met het phenylsemicarbazon van natuurlijk α-iron. Ook het uit het synthetische phenylsemicarbazon bereidde 6-methyl-α-jonon vertoonde geen verschil met het natuurlijke iron, ook niet in het Raman-spectrum.

Ongeveer terzelfdertijd is ook *Ruzicka* [15]) er met zijn medewerkers in geslaagd, om langs een soortgelijke weg 6-methyl-α-jonon te bereiden, uitgaande van 3-methylgeraniol. Deze auteurs verklaren thans de vroegere tegenstrijdigheden door de mogelijkheid, dat het trimethylpimelinezuur ontstaan zou zijn uit het 1, 1, 6-trimethyl-cyclohexanon-3-carbonzuur-2, dat zelf gevormd zou zijn uit een γ-iron met semicyclische dubbele binding (formule VIII).



VIII

Het natuurlijke iron zou volgens *Ruzicka* dan een mengsel zijn van dit γ-iron en α-iron, welke laatste stof bij de isolering door zuren omgezet kan worden in β-iron. De aanwezigheid van γ-iron in natuurlijk iron neemt deze auteur aan op grond van de afbraakresultaten en omdat door ozonolyse uit iron formaldehyde verkregen wordt.

Naves zegt daarentegen, dat hij het zeer onwaarschijnlijk acht, dat een product met een semicyclische dubbele binding in natuurlijk iron aanwezig zou zijn, daar het Raman-spectrum van natuurlijk iron niet de voor een dergelijke binding karakteristieke frequentie vertoont. Hij schrijft het optreden van mogelijke γ-isomeren toe aan de bereidingsmethode van natuurlijk iron, welke door *Ruzicka* is gevolgd.

In ieder geval blijkt hieruit wel, hoe belangrijk het is de isolering van een natuurproduct op de meest voorzichtige wijze te doen plaats hebben, daar het anders kan voorkomen, dat, zoals in dit geval, het onderzoek in verkeerde banen wordt geleid en in zeer belangrijke mate wordt vertraagd.

J. Sparenburg.

---

1) *Tiemann, Krüger*, Ber. **26**, 2675 (1893).
2) *Merling, Welde*, Ann. **366**, 119 (1909).

3) *Ruzicka, Brugger,* J. prakt. Chem. (2), **158**, 125 (1941).
4) *Ruzicka,* Helv. Chim. Acta **2**, 352 (1919).
5) *Ruzicka, Seidel, Schinz,* Helv. Chim. Acta **16**, 1143 (1933).
6) *Bogert, Apfelbaum,* J. Am. Chem. Soc. **60**, 930 (1938).
7) *Ruzicka, Seidel, Firmenich,* Helv. Chim. Acta **24**, 1435 (1941).
8) *Firmenich,* Diss. Zürich 1940; *v. Sprecher,* Diss. Zürich (1943).
9) *Gillam, West,* J. Chem. Soc. London **1942**, 483.
10) *Köster,* Ber. **77**, 559 (1944).
11) *Naves, Bachmann,* Helv. Chim. Acta **26**, 2151 (1943); **27**, 37, 645 (1944).
12) *Ruzicka, Schinz,* Helv. Chim. Acta **23**, 959 (1940).
13) *Naves, Grampoloff, Bachmann,* Helv. Chim. Acta **30**, 1599, 2221, 2222, 2233 (1947).
14) *Kilby, Kipping,* J. Chem. Soc. London **1939** 437.
15) *Ruzicka, Seidel, Schinz, Pfeiffer, Tavel,* Helv. Chim. Acta **30**, 1807, 1810 (1947).

Boek aankondigingen

666.29.022

R. T. Stull and *P. V. Johnson,* Low-cost glazes for structural clay products. Circular of the National Bureau of Standard C 436. United States Government Printing Office. Washington 1942. 24 x 15 cm, 10 cents.

Het doel van deze brochure is, te wijzen op de mogelijkheid witbakkende klei, veldspaath en kwartsmeel in glazuren te vervangen door klei, waarvan men de te verglazen producten vervaardigt. Bij deze vervanging dient men er op te letten, dat de goede verhouding van SiO_2 en Al_2O_3 gehandhaafd blijft.

Het hier ontwikkelde gezichtspunt is niet nieuw, bovendien maken de kosten van de toegevoegde hoeveelheden klei, veldspaath en kwartsmeel slechts een gering deel uit van de totale kosten der glazuren, zodat bezuiniging niet in de eerste plaats gezocht zou moeten worden in deze grondstoffen, doch in de keuze der vloeimiddelen.

Hoewel in de circulaire enige aardige gegevens over glazuren vermeld zijn, beantwoordt de inhoud niet aan de verwachtingen, die de titel geeft.

A. J. Rijken.

* * *

62.0015(41)

Sir H. Frank Heath, C.B.E., K.C.B. and A. L. Hetherington, C.B.E. Industrial Research and Development in the United Kingdom, A Survey. Faber and Faber Ltd., 1945. XIV en 375 blz., geïll., prtn., 25sh., 80.

In dit boek worden overzichten gegeven over de ontwikkeling van de verschillende takken van industrie en van openbare diensten in het Britse Koninkrijk, voornamelijk wat deze eeuw betreft, en waarbij in het bijzonder vermeld wordt wat door wetenschappelijk technisch onderzoek is bereikt en de noodzakelijkheid van verder onderzoek wordt bepleit.

In het eerste gedeelte „Productive Industries" worden de volgende industrieën behandeld: Automobile; Boots and shoes; Chemical Industries; Coal, its winning and utilisation; Electrical Industry; Food Industries (Brewing, Confectionery and Jam, Flour Milling, Manufactured Meat and Fish Foods, Sugar); Gas; Glass; Internal Combustion Engines; Leather; Metal Industries; Oil; Paint; Papermaking; Photography; Plastics; Pottery; Printing; Production Engineering; Refractories; Rubber; Scientific Instruments; Shipbuilding; Textile Industries (cotton, linen, rayon, silk, wool, other textiles). In het tweede gedeelte „Research for the Community" worden achtereenvolgens behandeld: Building and Timber; Communication Services (air transport and navigation, post office services, radio, railways, shipping and marine navigation, waterways, roads and road transport) Food Preservation; Laundry Service.

In al die hoofdstukken vindt men een korte, doch interessante uiteenzetting van de ontwikkeling der behandelde tak van nijverheid veelal met statistische gegevens en daarna een overzicht van de technische vraagstukken, die zich voordoen en van hetgeen door wetenschappelijk technisch onderzoek is bereikt. Elk hoofdstuk is boeiend geschreven en bevat tal van gegevens, ook wat de historische ontwikkeling betreft. Hoewel het boek blijkens de voorrede geschreven is „for the intelligent layman", zal ook de vakman op een of ander gebied er menige interessante bijzonderheid in vinden. In het eerste en tweede gedeelte worden vooral mechanische, physische en chemische onderzoekingen besproken. Van onderzoekingen op medisch en biologisch gebied wordt weinig vermeld.

Het derde deel „Government Action" beschrijft de oprichting en de werkwijze van verschillende organisaties, die op het gebied van wetenschappelijk technisch onderzoek werkzaam zijn, o.a. Department of Scientific and Industrial Research en de Research Associations. Hier wordt ook het arbeidsveld van verschillende instituten beschreven o.a. The National Physical Laboratory, The Geological Survey and the Museum of practical geology en andere door de regering ingestelde Research Stations op verschillende gebieden, ook voor militaire doeleinden.

In het vierde gedeelte Independent Institutions Affecting Industrial Progress vindt men o.a. een zeer interessant hoofdstuk over The Royal Society en the Royal Institution.

In het vijfde gedeelte volgen hoofdstukken over onderwijs in technische en natuurwetenschappelijke vakken, over verschillende vormen van organisatie van onderzoek voor de industrie, over standaarden en normalisatie en een hoofdstuk over kwaliteits-contrôle door Sir Frank Gill. Dit vijfde gedeelte is m.i. vooral van belang voor Engelse lezers.

Zoals de schrijvers in hun voorwoord opmerken zou het niet mogelijk zijn geweest dit boek te schrijven zonder de hulp van specialisten. Zij vermelden dan ook een groot aantal namen van onderzoekers en technici die gegevens hebben verschaft.

Een uitvoerig register besluit dit boek, dat typografisch goed is uitgevoerd en door een aantal fraaie photogravures is verlucht, o.a. portretten van Lord Rutherford of Nelson, Michael Faraday, John Harrison, Viscount Haldane, Sir Charles Parsons, Sir Humphrey Davy, Sir James Dewar en afbeeldingen van apparaten, machines en laboratoria.

De kennisneming van dit zeer interessante boek, dat in een beperkte omvang een schat van gegevens bevat, laat een sterke indruk achter van de betekenis van natuurwetenschappelijk onderzoek voor alle gebieden van nijverheid en volkshuishouding.

J. P. Wibaut.

* * *

532.13

R. H. Taylor. Factors affecting results obtained with the Mooney Viscometer. Circular of the National Bureau of Standards C 451, 1945, 14 pp., $ 0.05.

In dit kleine geschrift geeft *R. H. Taylor* een kritisch overzicht van de factoren, die het reproduceerbaar werken met de Mooney Viscometer nadelig kunnen beïnvloeden en daardoor oorzaak zijn van verschillen in de waarnemingen van verschillende laboratoria.

Achtereenvolgens worden besproken de invloed van: onvoldoende reiniging, calibratie, dimensies der onderdelen, instellen en voorbehandeling van het materiaal.

J. B. Alblas.

* * *

531.73 : 666.18

E. L. Pepper and G. C. Mulligan, Testing of glass volumetric apparatus. Circular of the National Bureau of Standards C 434 (Supersedes Circular C 9). For the U.S. Department of Commerce and National Bureau of Standards by U.S. Government Printing Office, Washington, 1941, 15 x 24 cm, 27 pp. $ 0.10.

Deze circulaire omvat de eisen, wat betreft afmetingen, schaalverdeling, aanduidingen en toleraties, waaraan volumetrisch glaswerk t.w. maatkolven, maatcylinders, pipetten, buretten en enige bijzondere apparaten, moet voldoen bij de ijking door het National Bureau of Standards.

De aanwijzingen zijn in de eerste plaats bestemd voor de Amerikaanse fabrikanten van het bovengenoemde glaswerk.

J. B. Roos.

* * *

531.75 : 533.12

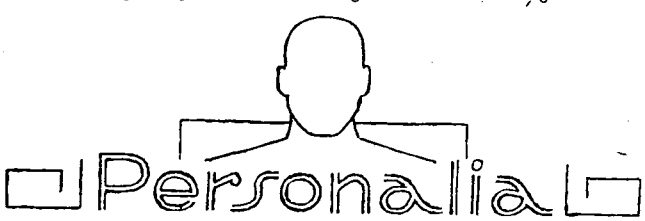
F. A. Smith, J. H. Eiseman and *E. C. Creitz,* Tests of instruments for the determination or recording of the specific gravities of gases. National Bureau of Standards, Miscellaneous Publication M 177, For the U.S. Department of Commerce and the National Bureau of Standards by U.S. Government Printing Office, Washington, 1947, 15 x 24 cm, 143 pp. $ 1.00.

In deze publicatie wordt rapport uitgebracht over een onderzoek, op verzoek van de A.S.T.M. in 1941 verricht door het National Bureau of Standards, naar de eigenschappen van 11 technische apparaten uit de handel voor de bepaling van het soortelijk gewicht van gassen t.w. Metric Indicating Gravitometer, Anubis Portable Gas Balance No. 115, Anubis Recording Gas Gravitometer, Fisher Densimeter (exp. model), Ranarex Portable Specific Gravity Indicator No. P 1284, Ranarex Specific Gravity Recorder No. A 2360, Ac-Me Recording Gravitometer No. 271, Ac-Me Gravity Balance no. 3511, Ac-Me Jr. Gravity Balance No. 4041, Sigma Recorder No. 7 for Specific Gravity, Edwards Gas Density Balance No. 763.

Na een bespreking van de methode van onderzoek, de samenstelling van de vergelijkingsgassen en de aan te brengen correcties volgt van ieder instrument een beschrijving van de inrichting en werking, een overzicht van de verrichte metingen met 15 gassen van verschillend soortelijk gewicht, een opsomming van mogelijke foutenbronnen en een aantal suggesties voor verbetering. De gegevens zijn interessant voor gebruikers van deze instrumenten.

J. B. Roos.

Binnenkort zal Nederland radio-actieve isotopen uit de Verenigde Staten ontvangen. Deze isotopen zijn bestemd voor onderzoekingen op chemisch-biologisch en medisch gebied.



Prof. Dr. B. Sjollema 80 jaar. Op Dinsdag 16 Maart j.l. werd Prof. Sjollema, oud-hoogleraar in de veeartsenijkunde aan de Rijksuniversiteit te Utrecht 80 jaar. Ter gelegenheid daarvan heeft des middags om half vier een huldiging plaats gehad op het Instituut voor Moderne Veevoeding „De Schothorst" te Hoogland. Hiertoe had zich een huldigingscomité gevormd onder voorzitterschap van Dr. H. D. Louwes, voorzitter van het Centraal Bureau en van de Stichting van de Landbouw, terwijl Ir. C. Staf, Directeur-Generaal van de Landbouw het erevoorzitterschap van het Comité had aanvaard. Ook de voorzitter der Ned. Chem. Vereniging had zitting genomen in dit huldigingscomité. Een diner, door het comité aan de jubilaris aangeboden, eveneens op „De Schothorst" gehouden, besloot deze voor Prof. Sjollema zo bijzondere dag. Voor de levensbeschrijving van Prof. Sjollema en voor een overzicht van zijn werkzaamheden tot aan zijn aftreden als hoogleraar moge verwezen worden naar Chemisch Weekblad **35**, 272 (1938) en naar blz. 448—474 van diezelfde jaargang, welke laatste bladzijden, als Sjollema-nummer bij zijn aftreden verschenen. Ook nadien bleef hij onafgebroken werkzaam op zijn gebied en ook heden nog wijdt hij onvermoeid dagelijks zijn beste krachten aan landbouwproblemen in het algemeen en aan de veevoederproblemen in het bijzonder.

* * *

Prof. Dr. J. F. Reith, buitengewoon hoogleraar aan de Rijks-Universiteit te Utrecht, is benoemd tot hoogleraar aan de Faculteit van technische wetenschap van de Universiteit van Indonesië te Bandoeng om college te geven in de analytische scheikunde.

Een uitvoerige levensbeschrijving van Prof. Reith werd opgenomen in Chem. Weekblad **39**, 588 (1942), waarbij tevens de van zijn hand verschenen publicaties tot begin 1942 werden vermeld. Nadien verschenen nog talrijke publicaties. In 1946 werd zijn leeropdracht gewijzigd in: chemische levensmiddelenleer en toxicologie, terwijl hij tevens research-werker werd aan het Centraal Instituut voor Voedingsonderzoek T.N.O. te Utrecht.

* * *

Mejuffrouw Dr. Ir. A. E. Korvezee heeft haar privaat-docentschap in de radio-activiteit aan de Technische Hogeschool te Delft neergelegd.

* * *

Drs. E. J. van Luytelaar te Eindhoven is benoemd tot scheikundige-bacterioloog aan de Coöperatieve Zuivelfabriek te Hoogeveen.

* * *

Dr. H. G. S. Snijder is ter vervulling van de door het overlijden van Ir. H. van Duuren ontstane vacature aan het research-laboratorium van van Linge's Chemische Fabrieken te Veendam verbonden.

* * *

De heer R. J. Vogels, chem. cand. te Haarlem, is sinds 15 Maart 1948 werkzaam bij het Nederlands Instituut voor Volksvoeding te Amsterdam.

* * *

Aan de Universiteit van Amsterdam is geslaagd voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak scheikunde, de heer P. Bruin.

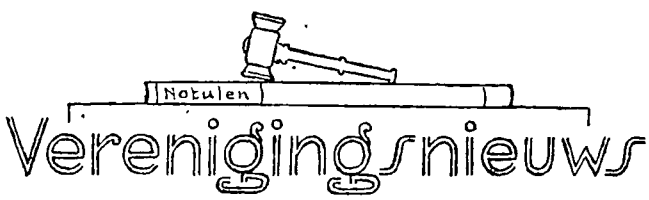
* * *

Aan de Universiteit van Amsterdam zijn bevorderd tot apotheker mejuffrouw G. Meijst en de heren G. H. Bal, C. Jonker, F. N. Monterie en B. A. Vos.

* * *

Het Bestuur van het Technologisch Gezelschap te Delft is sedert de jongste bestuurswisseling als volgt samengesteld:

J. W. M. la Rivière, president; J. Vergeer, secretaris (secr.: Julianalaan 136, Delft); mejuffrouw A. M. Schotte, penningmeesteresse (giro no.: 17022); H. S. Jongepier, excursieleider; G. J. A. Wessels, commissaris.



Mededeelingen van het Secretariaat

('s-Gravenhage, Lange Voorhout 5, tel. 110744, postrekening 7680).

De in het Chemisch Weekblad van 24 Januari 1948 onder 147 t/m 149 genoemde candidaat-leden zijn thans aangenomen als gewone of buitengewone leden.

Candidaat-leden

181: Eijk (Mej. L. M. van der), apotheker, Amsterdam-Z., Cliostraat 63 II, scheik. a. d. afd. trop. producten v. h. Indisch Instituut; voorgesteld door Mevrouw Prof. Dr. C. G. van Arkel te Haarlem en Mej. Dra. W. M. Sesseler te Hilversum.

182. Speckens (P. J. M.), cand. scheik. ing., Delft, van Leeuwenhoeksingel 24; voorgesteld door Prof. Dr. Ir. P. E. Verkade te 's-Gravenhage en Dr. Ir. B. M. Webster te Dordrecht.

Adreswijzigingen, aanvullingen, enz. van de ledenlijst 1947

Biz. 57: Hoogland (Dr. P. L.), Toronto, Ontario (Canada), c.o. Banting Institute.
„ 58: Hovius (Ir. R.), Emmastad, Curaçao, Amerikanenkamp, p.a. C.P.I.M.
„ 73: Luytelaar (Drs. E. J. van), Hoogeveen, Zuiderweg 36.
„ 99: Tollenaar (Dr. D.), Amsterdam-C., Plantage Muidergracht 15.
„ „: Tongeren (Dr. W. van), Velsen-Noord (post Beverwijk), Nieuwe Schulpweg 75.

Internationaal Congres

over

Analytische Chemie in Esplanade te Utrecht op 1, 2 en 3 Juni 1948

"We hope that a representative delegation of American analytical chemists will be in attendance at Utrecht in June. Such gatherings at international meetings will advance the science rapidly and will help to lay the groundwork for close cooperation within the various commissions, of the International Unions which have to do with matters of analytical Chemistry.

We think it unnecessary to elaborate in detail on the desirability of international agreement.

Standardization in many directions is badly needed and long overdue.

There is nothing like frequent personal contact to bring about a meeting of minds. Correspondence often has just the opposite effect.

Editor, Analytical Chemistry,
February 1948.

Algemene inlichtingen

Zoals reeds in het Chemisch Weekblad van 7 Februari is aangekondigd zal onder de auspiciën van de Nederlandse Chemische Vereniging op 1, 2 en 3 Juni in „Esplanade" te Utrecht een internationaal Congres worden gehouden gewijd aan:

„De chemische analyse en haar betekenis voor de industrie".

Een inschrijvingsformulier voor deelneming aan dit Congres bevindt zich als inlegvel in dit blad.

Congresbestuur

Prof. Dr. *C. J. van Nieuwenburg* (Delft), Voorzitter.
Dr. Ir. *H. A. J. Pieters* (Centraal Laboratorium der Staatsmijnen, Geleen), Algemeen Secretaris.
Dr. *W. Meyer* (Directeur van de Keuringsdienst te 's-Gravenhage), Vertegenwoordiger van de Nederlandse Chemische Vereniging.

Sectievoorzitters en rapporteurs.

De rapporten die aan het Congres worden ingezonden zullen worden samengevat en ter discussie gesteld door de rapporteurs in iedere sectie.

Ieder die vóór 15 April het inschrijfgeld (*f* 12.50) op de girorekening 516207 van de Secretaris van het Congres heeft gestort, ontvangt tijdig een stel preprints van de verhandelingen van het Congres.

De rapporten en de discussies zullen worden gepubliceerd in Analytica Chimica Acta en in Spectrochimica Acta.

De deelnemers aan het Congres ontvangen tijdig een Congresboekje met het volledige programma en alle verdere inlichtingen.

Alle correspondentie te richten aan Dr. Ir. H. A. J. Pieters, Beatrixlaan 7, Geleen.

Openingszitting

Verwelkoming door de Rector-Magnificus der Rijksuniversiteit Utrecht.

Openingsrede: Prof. Dr. *C. J. van Nieuwenburg* (Technische Hogeschool, Delft), Analytical chemistry and chemical analysis, now and in the near future.

Mededelingen.

Voordracht:

Prof. *G. Charlot* (École de Physique et de Chimie, Paris), Le rôle actuel de l'ingénieur analyste.

Sectie I. Algemene methodes, Normalisatie

Voorzitter: Prof. Ir. *R. J. Forbes* (Laboratorium B.P.M., Amsterdam).
Rapporteur: Dr. *A. Claassen* (Natuurkundig Laboratorium der Philips' Gloeilampenfabrieken N.V., Eindhoven).

Voordrachten:

Dr. *E. C. Wood* (Virol Ltd, London), Statistical aspects of chemical analysis.
Mr. *W. J. Gooderham* B.Sc., A.R.C.S., F.R.I.C. (The Gas Light and Coke Company, London), Recent development in a new method of gas analysis.

Rapporten van:

Dr. A. H. W. Aten Jr (Instituut voor Kernphysisch Onderzoek, Amsterdam), Isotopes as tracers in analytical chemistry.
Drs. J. Boeke (Electrische Maatschappij voor Bedrijfsautomatisering, Electrofact N.V., Amsterdam), Rationalizing analysis.
Dr. P. N. Degens (Laboratorium B.P.M., Amsterdam), The task of the analytical chemist in industry.
Dr. H. W. Deinum (Centraal Laboratorium der Staatsmijnen in Limburg, Geleen), A modified Orsat apparatus for analysis of purified coke oven gas.
Prof. Ir. R. J. Forbes (Laboratorium B.P.M., Amsterdam), Standardisation and codification of analytical methods.
P. Gouverneur (Laboratorium B.P.M., Amsterdam), Organic elemental analysis.
Dr. Ir. H. A. J. Pieters (Centraal Laboratorium der Staatsmijnen, Geleen), en Dr. R. Schmidt (Centraal Instituut voor Materiaalonderzoek, Delft), Standardization of analytical procedures.

Sectie II. Electrische methodes

Voorzitter: Prof. Dr. *A. H. W. Aten* (Universiteit, Amsterdam).
Rapporteur: Dr. *G. Hallie* (Laboratorium Stikstofbindingsbedrijf der Staatsmijnen in Limburg, Geleen).

Voordrachten:

Prof. Dr. *I. Heyrovsky* (Universiteit, Praag), Modern trends of polarographic analysis.
Prof. *E. Leclerc* (Universiteit Luik), Les méthodes électriques d'analyse dans les problèmes industriels.

Rapporten van:

Ir. J. Bijker (Rotterdamse Drinkwaterleidingsmaatschappij, Rotterdam), Salt content measurements of river water by means of a self-recording conductivity meter.
Dr. A. Claassen (Natuurkundig Laboratorium der Philips' Gloeilampenfabrieken N.V., Eindhoven), A continuous reading vacuum tube voltmeter for electrometric titrations.
Dr. R. Favre (Compagnie des Métaux d'Overpelt Lommel et de Corphalie, Overpelt), L'analyse poloragraphique appliquée aux produits de la métallurgie du zinc.
Dr. C. Janssen (KEMA, Arnhem), Electrical methods of analysis of water.
Prof. Dr. I. M. Kolthoff (Universiteit van Minnesota, U.S.A.), Amperometric titrations.
Prof. J. J. Lingane (Harvard University, Cambridge, U.S.A.), Controlled potential electroanalysis.
Dr. Vandenbosch (Universiteit Leuven), L'analyse polarographique du verre.

Sectie III. Emissiespectrografie

Voorzitter: Prof. Dr. *R. Breckpot* (Universiteit Leuven).
Rapporteur: Dr. R. *Schmidt* (Centraal Instituut voor Materiaalonderzoek, Delft).

Voordrachten:

Ir. *E. Loeuille* (Laboratoire Central de l'Armement, Paris), Possibilités et limitations de l'analyse spectrale quantitative.

Rapporten van:

Ir. P. Coheur (Institut Métallurgie, Universiteit Luik),
Ir. R. Castro & Ir. J. M. Phéline (Aciéries électriques d'Ugine, Ugine, France), Sur le dosage de l'alumine dans les aciers spéciaux.
Ir. A. Hannick, (S.A. Vieille Montagne, Baelen, Belgique), Les applications de l'installation spectrografique A.R.L. (spectrographe 2 m et multisource) à l'analyse du zinc.
Drs. P. Herman (Laboratorium Geologische Dienst Costermansville, Belgische Congo), La détermination spectrographique du niobium et du tantale.

Mr. M. Milbourn (Imperial Chemical Industries Ltd, Birmingham), Factors affecting the accuracy of spectrographic analysis.
Mr. J. H. Oldfield (Bragg Laboratory, Sheffield), Application of spectrographic methods to the examination of the heterogeneity of metals.
Ir. J. Orsag (Compagnie des Produits Chimiques et Métallurgiques, Alais, Froges et Camargue, Chambéry, France), Un spectromètre à cellules photoélectriques.
Mr. R. Rynninger (Universiteit Stockholm), Some experiments on high-precision light sources for emission spectroscopy and a development of standard source units in Sweden.
Ir. G. Sempels (Société des Mines et Fonderies de Zinc de la Vieille Montagne, Baelen, Belgique), Contribution à l'analyse des traces dans les Non-Ferreux. Applications de la méthode spectrografique après concentration chimique.
Mr. D. M. Smith & Mr. G. M. Wiggins (Johnson, Matthey & Co Ltd, London), Some improvements in the technique of spectrographic analysis of high purity materials.

Sectie IV. Optische metingen en physische scheidingsmethodes

Voorzitter: Dr. Ir. *J. Smittenberg* (Laboratorium B.P.M., Amsterdam).
Rapporteur: Dr. *H. W. Deinum* (Centraal Laboratorium der Staatsmijnen in Limburg, Geleen), of Dr. *H. Gerding* (Gemeentelijke Universiteit, Amsterdam).

Voordrachten:

Prof. *G. Duyckaerts* (Universiteit Luik), Les méthodes par absorption en chimie analytique.
Mr. *Trevor I. Williams B.A., B.Sc., D. Phil.* (Deputy Editor of Endeavour, London), Chromatography; Recent developments and future possibilities.

Rapporten van:

Drs. D. J. Coumou (Laboratorium B.P.M., Amsterdam), Colorimetric and photometric absorption analysis.
Dr. H. W. Deinum (Centraal Laboratorium der Staatsmijnen, Geleen), Continual analysis of carbondioxide and methane with the Baird Ass. Infra red Analyser.
G. Dusset (Laboratoire de Microanalyse Organique du Centre National de la Recherche Scientifique, Paris), Séparation et dosage des formes hydrosolubles de la choline.
Prof. Dr. G. Duyckaerts & G. Michel (Universiteit Luik), L'analyse quantitative par la spectrographie Raman.
Prof. Dr. P. Karsten (Technische Hogeschool, Delft) & Ir. S. C. Rademaker & J. J. Walraven, Influence of the reagent concentration on the colorimetric copper determination with sodium-di-ethyl-di-thiocarbamate (abbreviated D.D.C.) and its importance for the determination of copper in the presence of large amounts of iron.
Prof. Ir. H. Kramers & Drs. J. J. Broeder (Laboratorium B.P.M., Amsterdam), Thermal diffusion as a method for the analysis of hydrocarbon oils.
Dr. C. La Lau (Laboratorium B.P.M., Amsterdam), Analytical application of infrared spectrophotometry.
Dr. Ir. H. A. J. Pieters, W. J. Hanssen & J. J. Geurts (Centraal Laboratorium der Staatsmijnen, Geleen), The colorimetric determination of nickel, chromium and manganese in steel.
G. Pirlot (Universiteit Luik), Dosage par spectrométrie infrarouge de la vitamine D2 dans les produits d'irradiation de l'ergostérol.
Dr. W. M. Smit (Laboratorium B.P.M., Amsterdam), Application of adsorptive percolation to the analysis of hydrocarbon mixtures.
Ir. J. Verheus (Laboratorium B.P.M., Amsterdam), Analytical applications of rectifying distillation.

Sectie V. Microbiologische methodes en sporenonderzoek

Voorzitter: Prof. Dr. *B. C. P. Jansen* (Universiteit Amsterdam).
Rapporteur: Prof. Dr. *J. F. Reith* (Rijksuniversiteit Utrecht).

Voordrachten:

Prof. Dr. *G. Bertrand* (Institut Pasteur, Paris), Conférence générale sur la détection des traces.
Dr. *W. F. J. Cuthbertson* (Glaxo Laboratories, Greenford, Middlesex), Recent developments in microbiological methods.

Rapporten van:

Dr. F. C. Gerretsen (Microbiologische Afdeling van het Landbouwproefstation en Bodemkundig Instituut TNO, Groningen), On the use of Aspergillus niger for the determination of plant nutrients in the soil.
Dr. P. L. Hoogland (Banting Institute, Toronto, Canada), Microchemical determinations of some trace elements.
Drs. A. C. van der Linden (Instituut voor Volksvoeding, Amsterdam), Practical experience in microbiological essays using lactic acid bacteria.
Dr. E. G. Mulder (Centraal Laboratorium der Staatsmijnen in Limburg, Geleen, gedetacheerd bij het Landbouwproefstation en Bodemkundig Instituut TNO, Groningen), The microbiological estimation of copper, magnesium and molybdenum in soil and plant material.
Dr. J. Th. L. B. Rameau (Landbouwproefstation en Bodemkundig Instituut TNO, Groningen), Some investigations about the microdetermination of lead in plant material.
Dr. F. Th. van Voorst (Keuringsdienst van Waren, Alkmaar), A reductometric and biochemical system for the analysis of sugar mixtures.
Ir. J. IJlstra (Microbiologisch Laboratorium der Technische Hogeschool, Delft), An investigation on the methods for the microbiological determination of tryptophane, tyrosine and methionine.

Slotzitting

Voordrachten:

Dr. *H. W. Thompson* (Oxford College, Oxford), Analytical methods using the infrared and ultraviolet.
Prof. Dr. *P. E. Wenger* (Universiteit Genève), Retrospect of the congress activities.

Sluiting door Prof. Dr. *C. J. van Nieuwenburg* (Technische Hogeschool, Delft).

Naschrift

Ten einde de discussies tot hun recht te laten komen heeft het bestuur gemeend de aanschaffing van de prepints verplicht te moeten stellen en daarvoor als tegemoetkoming in de drukkosten *f* 10.— te moeten rekenen.

Er zullen echter personen zijn, voor wie deze uitgave bezwaarlijk is. Daarom is besloten om buitengewone leden van de N.C.V. van deze verplichting te ontheffen. Zij kunnen dus volstaan met de storting van het inschrijfgeld (*f* 2.50).

Andere personen die hiervoor in aanmerking wensen te komen kunnen dit aan het Secretariaat te kennen geven. Wanneer hun bezwaren gegrond zijn zal aan hun verzoek worden voldaan voor zover de plaatsruimte in Esplanade dit toelaat.

Chemische Kringen

Leidse Chemische Kring. Vergadering op Vrijdag 16 April 1948 des avonds om 8 uur in het organisch-chemisch laboratorium, Hugo de Grootstraat 25.

W. A. L. Dekker, arts, spreekt over: *„Chemische invloeden op de celdeling".*

* * *

Zwolse Chemische Kring. Vergadering op Vrijdag 2 April 1948, des avonds om 8 uur in de Grote Societeit, Koestraat 8 te Zwolle.

H. A. Weber (Meppel) spreekt over: *„Enkele chemische aspecten van het virusprobleem".*

Commissies

Commissie voor Voordracht en Publicatie

Het in het vorige nummer van het Chemisch Weekblad vermelde adres van de nieuwe secretaris van de commissie, Dr. H. C. J. de Decker, is niet juist: het moet luiden: 's-Gravenhage, Riouwstraat 166.

Mededelingen van verwante verenigingen

84ste Vergadering van de Nederlandsche Astronomenclub op Zaterdag 3 April 1948 in de Sterrewacht te Leiden

10.30 uur: *Interacademiaal Sterrekundig Colloquium.*
Dr. A. Blaauw: Metingen van de radiele snelheid van RR Lyrae door Dr. Struve.
Dr. Th. Walraven: Photoëlectrische waarnemingen van RR Lyrae.

12.30 uur: *Lunch.* (Er zal koffie geschonken worden in de Sterrewacht.)

14.00 uur: *Vergadering van de Astronomenclub.*
Notulen — verkiezing nieuwe leden — rondvraag.
Voordracht van Prof. Dr. H. Zanstra: Recombinatie van waterstof in de hemellichamen en in het laboratorium.

Leden der Ned. Chem. Vereniging hebben toegang tot de vergaderingen der Astronomenclub. Men wordt verzocht zich hiertoe tot de secretaris, adres: Sterrewacht, Leiden, te wenden.

De Secr.-penningm.,
H. A. KLUYVER.

Vraag en Aanbod

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

Correspondentie wordt over deze rubriek niet gevoerd: de Redactie, Lange Voorhout 5, 's-Gravenhage, zendt alleen brieven door, *waarvoor men porto insluite.*

Ter overneming gevraagd:

Verfkroniek 1932 t/m 1936.
Paint & Paint Manufacture 1941 t/m no. 5 1947.
Deys, Oils & Paints 1939.
Kordatzky, Taschenb. d. prakt. pH-Messung.
Chem. Weekblad 1937 t/m 1942 geb.
Voeding jrg. 1, geb. of losse afl.
E. Rabald, Werkstoffe u. Korrosion, Bd I 131 of later.
Electrische buisoven, ten minste 40 cm lengte.
Ongeglazuurde porc. buizen, min.: 60 cm lang, 18 mm inw., max. 30 mm uitw.
Hückel, Theor. Grundl. d. org. Chem. I en II, laatste dr.
Lehnartz, Physiol. Chem. laatste dr.
Chem. Weekblad 1921 t/m 1925.
Umbgrove, The pulse of the earth.
Schukert, Historical Geol.
Goldschmidt, Geochem. Verteilungsgesetze d. Elem.
H. A. J. Pieters, Bijdrage t. d. kennis d. dehydratatie v. kaolien. Diss., Delft, 1928.
W. Eitel, Physik. Chem. d. Silikate 1929.
W. Zachariassen, Theory o.X-ray diffraction in crystals 1944.
Handbook of Chem. a. Physics. 30th ed. 1947.
Bragg, Atomic structure of minerals.
Wells, Structural inorg. Chem.
Wijckoff, The structure of crystals.
Intern. Tabellen z. Bestimmung v. Kristallstrukture. Band I en II.
Seemann, Leitfaden d. mineral. Bodenanal. 1914.

Ter overneming aangeboden.

MacGillavry, Röntgendiffractie van veellingskristallen.
T. B. Robertson, The Phys. Chem. o. the Proteins.
A. Smits, The theory of allotropy.
Ebner-Roth, Tech. Mathematiek.
W. F. Meyer, Differentialrechung.
H. B. G. Casimir, Atoomtheorie en quantummech.
Le Heux, De betekenis v. d. nomographie v.h. Univ. Onderwijs.
Beijer, Qual. chem. analyse.
P. Terpstra, Leerb. d. geometrische kristallografie.
G. E. Uhlenbeck, Kernphysica. Mech. d. continue media. Gelijkvormigheidsleer.
L. S. Ornstein, Elem. theor. natuurkunde. Kinetische en thermodyn. theorieën. Natuurconstanten. Trillingstheorie. Elasticiteit. Thermodynamica.
L. Rosenfeld, Electronentheorie. Klassieke mechanica. Inl. i. d. quantummechanica.
Z. anal. Chem. 29 t/m 59 (1890 t/m 1920) compl. m. index.
Dissertaties: H. A. Bakels, 1938, P. v. d. Berg, 1936, Th. Brouwer, 1941, A. Coppens, 1925, P. G. Fohr, 1943, J. G. Frielink, 1939, H. M. A. Hartmans, 1941, E. F. J. Janetzky, 1943, H. J. van Opstall, 1932, J. F. Sirks, 1941, W. L. C. Veer, 1937, B. Vis, 1938, C. Vogelesang, 1938, K. A. de Vries, 1941, J. G. Weeldenburg, 1927, P. W. M. v. d. Weyden, 1939, C. H. D. Witte, 1939.
Een vloeistofthermostaat van ongeveer 60 liter, met enig toebehoren.
Chem. Weekblad 1933 t/m 1947 in afl. + org. bd. voor 1933.
Rec. trav. chim. 1938 in losse afl.
B. Verkaaik, De auxine v. e.-lichtgevoelige schimmel 1942.
J. Boldingh, Synth. onderz. o. h. chromophore systeem van Lumiauxon 1942.
P. Tattje, Beweeglijkheden v. ionen en het AgJ-sol 1942.
W. J. Alsche, Het kapselantigeen v. Bacterium Pneumoniae 1943.
D. Vermaas, Deformatie en orientering van nitrocellulosegelen 1941.
H. L. v. Nouhuys, Het zilversol 1938.
J. A. K. Boerma, Synth. onderz. in verband met het biotinevraagstuk 1941.
F. G. v. Selms, Invloed v. d. aanwezigheid v. e. derde phase op de rheologie van suspensies 1942.
Th. J. de Man, Biotine en Bios 1940.
P. C. v. d. Willigen, Lading en uitvlokking van suspensoïden 1927.
M. A. M. Klompe, Solconcentratie en uitvlokking b. h. AgJ-sol 1941.
G. C. v. Wessem, Over phomazarine en oösporeïne 1945.
G. A. J. v. Os, Ionenuitwisseling en geleidingsvermogen v. h. AgJ-sol 1943.

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

Aangeboden betrekkingen

Zie de advertenties in no. 12.

N.V. Koninklijke Pellerij „Mercurius" v/h Gebrs. Laan te Wormerveer, fabrikanten van levensmiddelen, zoeken een academisch gevormd scheikundige.

Bij het laboratorium van de N.V. De Bataafsche Petroleum Maatschapij is gelegenheid voor opleiding tot en plaatsing als octrooideskundige.

Correspondentie

Wie bezit: J. H. van 't Hoff, La chimie dans l'espace, Rotterdam, P. M. Bazendijk, 1875. Of wie kan ondergetekende mededelen, in welke openbare bibliotheek zich deze brochure bevindt?

W. P. Jorissen.

* * *

Correspondentie over advertenties. Alle correspondentie over advertenties, dus zowel aanbieden van advertenties ter opneming in het Chemisch Weekblad als antwoorden op advertenties, adressere men, ter voorkoming van vertraging en ter vermijding van onnodige moeite en extra porti, uitsluitend aan de N.V. Centen's Uitgevers. Maatschappij, Sarphatikade 12, Amsterdam-C en *niet* aan het Secretariaat van de Nederlandse Chemische Vereniging of aan het Redactiebureau van het Chemisch Weekblad.

* * *

Adreswijzigingen van leden van de Nederlandse Chemische Vereniging. Het komt herhaaldelijk voor dat leden hun adreswijziging wel aan de uitgever van het Chemisch Weekblad, doch *niet* aan het Secretariaat van de Nederlandse Chemische Vereniging bekend maken. Deze gang van zaken heeft kennelijk ten doel zich ervan te verzekeren, dat het eerstvolgende Chemisch Weekblad reeds aan het nieuwe adres zal worden gezonden, doch heeft tengevolge dat het Secretariaat soms geruime tijd van de adreswijziging onkundig blijft.

Aangezien adresveranderingen van de leden door het Secretariaat steeds onmiddellijk aan de uitgever worden doorgegeven kan men het gewenste resultaat eveneens geheel bereiken door *adreswijzigingen uitsluitend aan het Secretariaat* bekend te maken, waardoor tevens de goede gang van zaken wordt gediend.

Wij vragen hiervoor gaarne de aandacht van onze leden.

Agenda van Vergaderingen

31 Mrt.	Chemische Kring en Natuurkundige Kring Eindhoven (Eindhoven): Prof. Dr. P. Terpstra, Mineralogische en kristallografische beschouwingen over kwarts. Zie Chem. Weekblad, pg. 155.
2 April	Zwolse Chemische Kring (Zwolle): H. A. Weber, Enkele chemische aspecten van het virusprobleem. Zie Chem. Weekblad, pg. 183.
3 April	Internationaal Sterrekundig Colloquium (Leiden). Zie voor volledig programma Chem. Weekblad, pg. 183.
7 April	Haarlemse Chem. Kring: Excursie naar de N.V. „Electro" te Amsterdam. Zie Chem. Weekblad, pg. 155.
12 April	Rotterdamse Chemische Kring (Rotterdam): Dr. G. A. van Klinkenberg, Lyophiel drogen. Ir. B. Pennekamp, Kunstmatige drogende olie. Zie Chem. Weekblad, pg. 167.
16 April	Leidse Chemische Kring (Leiden): W. A. L. Dekker, Chemische invloeden op de celdeling. Zie Chem. Weekblad, pg. 183.
17 April	Nijmeegse Chemische Kring (Nijmegen): Excursie naar het boorterrein van de B.P.M. te Schoonebeek. Vertrek 13.30 h.