

CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSE CHEMISCHE VERENIGING

INHOUD

	Blz.		Blz.
Verhandelingen, Overzichten, Verslagen	217	Verenigingsnieuws	226
Drs. P. Franzen, Röntgenografische identificatie van organische verbindingen		Mededelingen van het Secretariaat. — Contributie 1948. — Nieuwe druk van Chemisch Jaarboekje, Deel I A, Personalia. — Examens voor Analyst en Materiaal-laborant. — Secties. — Chemische Kringen. — Commissies.	
F. A. Bannister M.A., Sc. D., F. Inst. P., On the application of the Barker- and X-ray methods to the identification of organic crystalline substances		Mededelingen van verwante verenigingen	228
Uit Wetenschap en Techniek	223	Mededelingen van verschillende aard	228
Technische electrolyse: Dr. Ir. J. J. de Haas, De ontwikkeling der electrolyse in Duitsland		Vraag en Aanbod	228
Personalia	226	Aangeboden betrekkingen	228
		Agenda van Vergaderingen	228

Verhandelingen, Overzichten, Verslagen

Röntgenografische identificatie van organische verbindingen*)

door P. Franzen

544.64 : 543.8

Indien men de onderlinge stand van het röntgenografische onderzoek van anorganische en organische verbindingen vergelijkt, dan blijkt, dat de anorganische verbindingen in het verleden veel uitgebreider zijn onderzocht dan de organische.

Dit is alleszins verklaarbaar: Door de invoering van het röntgenonderzoek in de anorganische chemie, nu meer dan 30 jaar geleden, kon men doordringen in het toen nog onbekende gebied der structuren, hetgeen nieuwe en opmerkelijke resultaten opleverde¹⁾.

Bovendien bleken verschillende anorganische verbindingen eenvoudig van structuur, zodat deze in het begin te verkiezen waren boven organische. Het merendeel der successen en resultaten is dan ook tot op heden in het anorganische deel der chemie bereikt, waardoor, een uitgebreide toepassing van deze methode van onderzoek mogelijk is geworden.

Dat deze methode in de organische chemie niet meer toegepast is, berust, geloof ik, niet zo zeer op fundamentele moeilijkheden, maar wel op het feit dat in het verleden de organische chemie geen directe behoefte had aan een fysische methode, waarmee men structuren van verbindingen kon bepalen. In de organische chemie, van huis uit molecuulchemie, wordt de opbouw van de moleculen beheerst door

vaste principes. De veronderstelling van van 't Hoff, dat de valenties van een koolstofatoom tetraëdrisch gericht zijn, is hier de voornaamste van, en hoe vruchtbaar is deze veronderstelling geweest! De röntgenanalyse kon slechts de bevestiging van op deze veronderstelling gebaseerde resultaten brengen, en introduceerde daarmee geen nieuw element in de organische chemie.

Ondanks de zelfstandige positie, die de organische chemie zich sinds haar ontwikkeling heeft verworven, worden de fysische methodes meer en meer bij het onderzoek ingeschakeld, zoals dit in de anorganische chemie steeds in veel sterkere mate het geval is geweest. Ook de röntgenografie wordt hierbij betrokken, niet alleen ter bepaling van de structuur, of van details der bindingstoestand, maar ook voor identificatie. Dit laatste zal ik nader voor U trachten toe te lichten.

Indien men het voor en tegen van een bepaalde identificatiemethode tegen elkaar afweegt, dient men m.i. de volgende vragen te beantwoorden:

1. Aan welke eisen moet de te onderzoeken stof voldoen?
2. Wat is de nauwkeurigheid van de methode?
3. Zijn er voordelen t.o.v. andere methodes?
4. Is de bepaling gemakkelijk uit te voeren, en hoe geschiedt deze?

*) Voordracht, gehouden op het symposium over de kristallografische determineringsmethodes in de organische chemie op 21 Mei 1947 te Delft.

5. Waarmee moeten de verkregen gegevens gecorreleerd worden?

Men zal deze vragen gedeeltelijk kunnen beantwoorden door het principe te beschouwen waarop het verschijnsel berust. Het volgende blijkt van belang te zijn:

Ieder atoom (of ion), dat door röntgenstraling getroffen wordt, verstrooit deze straling naar alle richtingen.

De atomen of ionen in de kristallijne materie liggen niet regeloos verdeeld, maar zijn op vaste plaatsen gefixeerd; zij vormen tezamen een rooster, dat men zich opgebouwd kan denken door een kleinste eenheidspatroom van het kristal, de zogenaamde cel, langs drie niet in één vlak liggende richtingen te verplaatsen over vaste afstanden. Deze regelmatige aequidistante opvolging der deeltjes heeft tot gevolg, dat de onderlinge bijdragen van de door de atomen verstrooide straling elkaar alleen in speciale richtingen versterken, zodat men een scherp bepaald diffractie-effect krijgt. Dit kan men bijvoorbeeld fotografisch registreren.

Met behulp van dit beeld van de roosterbouw kunnen wij de zojuist gestelde vragen gedeeltelijk beantwoorden:

ad. 1. De te onderzoeken stof moet goed kristallijn zijn. Over het algemeen wordt hieraan voldaan, het aantal vaste stoffen, dat zich t.a.v. röntgendiffractie als amorf gedraagt, is slechts zeer gering. Vloeistoffen kan men dus niet als zodanig identificeren. Indien zij echter bij lagere temperaturen in een kristallijne vorm overgaan, kan men ook hiervan een röntgendiffractie opname maken, al is het experiment met een gekoeld preparaat wat omslachtiger. De afmetingen der kristallen zijn van geen belang, mits deze niet te klein zijn. Practisch wordt altijd aan deze laatste eis voldaan.

ad. 2. Indien men de nauwkeurigheid van de methode voor identificatie doeleinden wenst na te gaan, moet men zich afvragen door welke invloeden het diagram van de hoofdcomponent vertroebeld kan worden.

Dit kan op tweeërlei wijzen geschieden:

De verontreiniging kan met het hoofdproduct vaste oplossingen vormen, of de componenten in het te onderzoeken monster zijn als een fysisch mengsel aanwezig.

a. In het geval van een vaste oplossing is de verontreiniging in het rooster der hoofdcomponent opgenomen. Heeft dit tot gevolg, dat het rooster van de hoofdcomponent aanmerkelijk verandert, dan zal dit in een veranderd diffractie-effect tot uiting komen, en een geringe verontreiniging (ongeveer 1 %) is waarneembaar. (Echter is niet waarneembaar wat deze verontreiniging is). Hebben daarentegen de roosters van hoofdcomponent en verontreiniging ongeveer dezelfde afmetingen, dan is een geringe verontreiniging moeilijk te constateren.

b. In het geval van een fysisch mengsel zal iedere component zijn eigen diffractiebeeld geven, onafhankelijk van de andere component. Zijn beide verbindingen in gelijke mate kristallijn, en verstrooien zij ongeveer gelijk, hetgeen

bij organische verbindingen veelal het geval is, dan wordt het diagram van de verontreiniging bij een hoeveelheid van ongeveer 5 % zichtbaar. In principe heeft men dan de mogelijkheid om aan de hand van dit diagram de verontreiniging te identificeren, practisch zal het bij geringe hoeveelheden onmogelijk zijn door de geringe intensiteit. Bij amorfe stoffen treedt een kristallijne verontreiniging echter sneller aan de dag. Een amorfe verontreiniging bij kristallijne stoffen is daarentegen zeer moeilijk te vinden.

Vaste regels zijn dus wat de nauwkeurigheid betreft niet te geven. Combinatie van het röntgenografische resultaat met bijvoorbeeld dat van een smeltpuntsbepaling zal in vele gevallen echter voldoende houvast geven voor een conclusie omtrent de zuiverheid van het onderzochte product.

ad 3. De beantwoording van de vraag of de röntgenografische methode uitgesproken voordelen heeft boven andere methodes ligt meer op het terrein van de lezing van Dr. *Bannister*. In verband met het in deze voordracht besprokene wil ik echter op het volgende wijzen:

a. Het röntgendiffractie-effect wordt, zoals ik reeds mededeelde, veroorzaakt door een symmetrisch opgebouwd rooster. Daarbij worden microscopische kenmerken, die zich anders aan onze waarneming onttrekken, omgezet in macroscopisch waarneembare effecten.

b. Een voordeel is zeer zeker, dat men slechts een geringe hoeveelheid stof nodig heeft, die niet veranderd wordt. Grote kristallen zijn, zoals reeds medegedeeld is, geen vereiste.

c. Door de fotografische registratie kan men de resultaten op ieder moment opnieuw beschouwen, zonder dat nieuwe experimenten noodzakelijk zijn.

Langs welke wegen komt men nu tot resultaten?

Dit omvat de twee laatste vragen, nl.:

4. Welke methodiek gebruikt men;
5. waarmee vergelijkt men de gevonden gegevens.

Betreffende de methodiek kan men twee wegen bewandelen:

- a. Men kan een opname van een poeder maken.
- b. Men kan een opname maken van een enkel kristal, dat dan tenminste 0.1 mm groot moet zijn.

Veelal zal men van de poedermethode gebruik maken; deze is het gemakkelijkst wat betreft het prepareren, terwijl zij voldoende gegevens levert voor identificatie. Deze methode wil ik daarom eerst voor U nader belichten, om daarna iets te zeggen van de enkel kristalmethode.

Het röntgendiffractie-effect van een poeder kan men opnemen op een vlakke film of op een cilindrische film (*Debye-Scherrer* diagram fig. 1a). Iedere verbinding heeft een eigen diagram dat gekarakteriseerd wordt door de plaats van de lijnen en de intensiteit hiervan. Uit dit macroscopische gegeven (de plaats van deze lijnen in het diagram) is met behulp van een eenvoudige vergelijking een aantal microscopisch kleine afstanden in het rooster te berekenen. Deze zogenaamde netvlakafstanden zijn karakteristiek

voor de onderzochte verbinding. Dit levert ons een zekere methode ter identificatie: indien de netvlakafstanden, berekend uit de waargenomen reflecties, met de bijbehorende intensiteiten, overeenkomen met waarden, die men aan een zuiver preparaat heeft gevonden, of die in de literatuur worden opgegeven, dan zijn de beide verbindingen identiek.

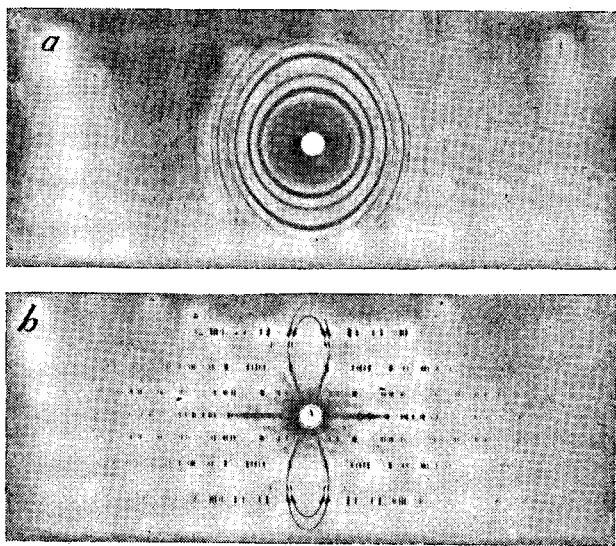


Fig. 1.

- a) Poederdiagram van barnsteenzuur. Stipjes afkomstig van onvoldoende fijn gepoederde stof.
 b) Diagram van een barnsteenzuurkristal, dat gedraaid is om de c-as.

Het is wellicht goed er op te wijzen, dat men door de aanwezigheid van bepaalde lijnen niet tot de aanwezigheid van bepaalde groepen kan concluderen, zoals men bij het spectroscopische infraroodonderzoek door het verschijnen van bepaalde absorptiebanden tot bepaalde bindingen of groepen mag besluiten. Kennis van de structuur der onderzochte verbinding is voor identificatiedoeleinden in het algemeen niet noodzakelijk. Men behoeft slechts te weten welk diffractiediagram de verbinding geeft.

Beschikt men zelf over de zuivere verbinding, dan kan men het uitwerken der opnamen met de daaraan verbonden meetonnauwkeurigheden omzeilen door beide verbindingen naast elkaar op te nemen op eenzelfde film. Bij een vlakke film kan dit gemakkelijk gebeuren volgens een door *Astbury* aangegeven techniek, waarbij men achtereenvolgens twee tegenoverliggende kwadranten van de film afschermt, als eerst het ene en na verwisseling der kwadranten het andere preparaat bestraald wordt. Hierdoor wordt het mogelijk visueel verschillen te constateren, die bij meten verloren zouden gaan omdat ze op de grens der meetonnauwkeurigheid liggen. Vooral als een mogelijke verontreiniging vaste oplossingen kan vormen met het hoofdproduct zal men deze slechts zeer geringe verandering van het rooster ten opzichte van dat der zuivere stof kunnen waarnemen.

Ik wil U de zojuist genpemde methode, het vergelijken van twee diagrammen op eenzelfde film, aan de hand van een voorbeeld demonstreren.

Om in de organische chemie verbindingen met een carbonylgroep aan te tonen worden deze verbindingen gecondenseerd met 2,4-dinitrophenylhydrazine in zuur milieu, waardoor zich uit de oplossing phenylhydra-

zonen afscheiden. Van deze verbindingen bepaalt men het smeltpunt. Ondanks herhaalde rekristallisaties kan het smeltpunt te laag blijven, zodat men zich afvraagt of men inderdaad de gewenste verbinding heeft. Dit geval deed zich voor tijdens een onderzoek van het phenylhydrazon van acetaldehyde²⁾.

Twee monsters werden gemaakt in zwavelzuur respectievelijk zoutzuur milieu. Ieder product werd in twee fracties gescheiden door gefractioneerde kristallisatie uit 96 % alcohol en de vier zo verkregen preparaten werden verschillende malen uit alcohol gerekristalliseerd totdat het smeltpunt constant was. De volgende waarden werden hiervoor verkregen:

Milieu	1ste fractie	2de fractie
H ₂ SO ₄	153° C (II)	148° C (III)
HCl	160° C (I)	154° C

Vergelijking van de röntgendiagrammen van deze monsters toonde aan dat allen onderling identiek waren. Alleen de tweede fractie van het zwavelzuur product (smp. 148° C) liet een zeer geringe afwijking, zien (fig. 2), vermoedelijk te wijten aan de vorming van een vaste oplossing van de hoofdcomponent met een geringe hoeveelheid onzuiverheid.

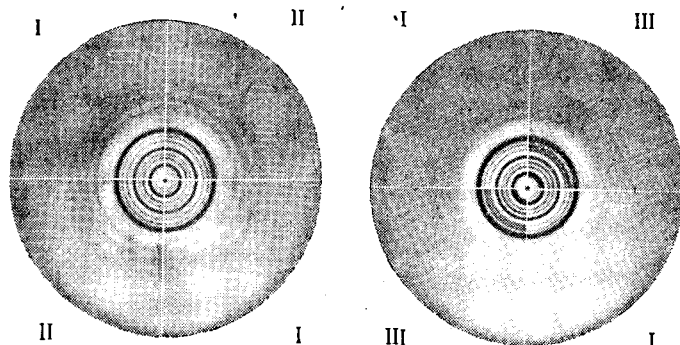


Fig. 2.

Astbury-opnamen van phenylhydrazonen van acetaldehyde.

- I. diagram van preparaat, smpt. 160° C
 II. idem smpt. 153° C
 III. idem smpt. 148° C

De preparaten I en II zijn identiek, het preparaat III is duidelijk verontreinigd.

Hiermede zijn de grenzen der poedermethode niet bereikt: Men kan haar nl. ook voor quantitative analyse gebruiken³⁾.

De methode berust op het feit dat de verstrooide straling evenredig is met de hoeveelheid stof die deze straling afbuigt. De verstrooide straling wordt fotografisch als een zwarting geregistreerd. Deze is met behulp van een photometer in een quantitative maat om te zetten. Een nadere toelichting van deze methode valt echter buiten het bestek van deze voordracht.

Alhoewel de poedermethode toegepast kan worden op alle kristallijne poeders, en praktisch altijd voldoende gegevens ter identificatie oplevert, zijn de mogelijkheden van het röntgenografisch onderzoek hiermede niet uitgeput. Indien de kristallen groter zijn dan ongeveer 0.1 mm, is het ook mogelijk opnamen te maken van één kristal. Deze methode stelt veelal hogere eisen aan de apparatuur, terwijl de interpretatie der diagrammen — tenzij men ze alleen als vergelijking gebruikt — meer tijd vraagt. De gegevens, die men verkrijgt, zijn echter ook meer: men

kan hieruit afleiden hoe groot de kleinste eenheid van het rooster, de cel, is, soms welke symmetrie in het rooster voorkomt. Als de dichtheid bekend is, ook hoeveel moleculen in deze cel gestapeld zijn.

Het zijn echter niet alleen fundamentele voordelen die deze methode t.o.v. de poedermethode heeft, er zijn ook praktische voordelen:

- a) Een enkel klein kristal is voldoende, men kan dus met nog minder stof volstaan dan bij de poedermethode het geval is.
- b) Men verkrijgt een tweedimensionaal net van stippen (fig. 1b) dat karakteristieker is dan een reeks poederlijnen.
- c) Het poederen van de stof kan soms de structuur verruwen, waardoor de poederdiagrammen minder duidelijk worden.
Aangezien deze methode echter minder gemakkelijk hanteerbaar is, anderzijds de poedermethode over het algemeen voldoende aanknopingspunten oplevert, verdient de poedermethode, zeker voor routinewerk, de voorkeur. De enkel-kristal-methode, die meer fundamentele gegevens oplevert, mag echter niet uit het oog worden verloren.

Tenslotte wil ik nog op een mogelijkheid wijzen, waarbij men de beide methodes combineert⁴⁾.

Daartoe vergelijk men de poederopname en het diagram van een kristal (fig. 1a en b): de poederopname is ontstaan doordat men vele kristalletjes met willekeurige oriëntaties tegelijkertijd opneemt. Dit heeft tot gevolg, dat de stippen van de afzonderlijke kristalletjes worden aaneengeregen tot egaal gezwarte lijnen.

Stel men heeft een poeder waarvan men de identiteit vermoedt, en als vergelijkingsstof een of enkele kristalletjes, die men echter als zodanig behouden wil, zodat geen vergelijkende poederopname vlg. *Astbury* (door van iedere stof twee kwadranten te belichten op dezelfde film) gemaakt kan worden. Een mogelijkheid is nu van het poeder een poederdiagram te maken, het preparaat uit de camera te nemen en te vervangen door een kristal, en dit weer te belichten op dezelfde film. Men krijgt zo een kristaldiagram en een poederdiagram over elkaar. Elke lijn van het poederdiagram, waarop een reflectiestip van het kristal ligt, wordt hierdoor gemerkt als afkomstig van de gezochte verbinding.

Ik hoop hiermede een overzicht te hebben gegeven van enkele mogelijkheden, die het röntgenografische

onderzoek biedt ter identificatie van kristallijne organische verbindingen.

Deze methode heeft een zeer betrouwbare grondslag: Door middel van het diffractieverschijnsel wordt de inwendige symmetrie en bouw der kristallijne materie in een macroscopisch waarneembaar effect omgezet, zodat men voor de identificatie gebruik maakt van het rafhijne bouwwerk der atoom- en molecuulstapeling. Dit is praktisch voor iedere verbinding verschillend.

Weliswaar is het aantal in de literatuur gepubliceerde röntgenografische gegevens van organische verbindingen aanmerkelijk minder dan van anorganische, doch dat bezwaar verdwijnt automatisch naarmate meer en meer van deze methode gebruik zal worden gemaakt.

Door de A(merican) S(ociety) (for) T(esting) M(aterials) is reeds een begin gemaakt om röntgenografische gegevens in een eenvoudig systeem te verzamelen. Daartoe worden de netvlakafstanden corresponderend met de drie sterkste reflecties genoteerd naar afnemende intensiteit, en de verbindingen gerangschikt, naar de waarde der sterkste reflectie, met een onderverdeling naar de netvlakafstand van de tweede en derde sterke lijn. Een groot aantal verbindingen zijn op deze wijze al gerangschikt, maar in meerderheid nog anorganisch. Verdere uitbreiding van dit systeem is wenselijk en bij de op handen zijnde revisie zeker te verwachten.

Ingewikkelde verbindingen, die men bij organisch-synthetisch werk kan hebben, zal men echter niet snel aantreffen, en directe vergelijking met een bijvoorbeeld uit natuurlijke producten gewonnen stof zal zeker op overtuigender wijze de vermoede identiteit kunnen demonstreren. Zodat in het momenteel nog ontbreken van uitgebreide literatuurgegevens geen ernstig bezwaar tegen een uitgebreidere toepassing van deze methode kan worden gezien.

Delft, Laboratorium N.V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij, Mei 1947.

1) v.g. *Wiebenga, E. H.*, „Van Raden tot Zien”. Intreerede Groningen 1946.

2) Gegevens ontleend aan *de Lange, J. J.* en *Houtman, J. P. W.*, „Identification of crystalline organic compounds by means of X-ray analysis”, *Rec. trav. chim.* 65, 891 (1947).

3) O.a. toegepast door *Clark, G. L.*, *Kaye, W. J.* en *Parks, Th. D.*: X-ray identification and crystallography of Aldehydes and Ketones as the 2,4-dinitrophenylhydrazones. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 18, 310 (1946).

4) *Bannister, F. A.*, *Physical Methods for the Identification of materials.* *J. Sci. Instruments* 23, 36 (1946).

On the application of the Barker and X-ray methods to the identification of organic crystalline substances*)

by F. A. Bannister, M. A., Sc. D., F. Inst. P.

543.8 : 544.64

Deputy-Keeper in the Department of Mineralogy, British Museum (Natural History), London.

Most organic compounds are known only as artificial preparations and of those which are solid at ordinary temperatures a very large number have been prepared by crystallisation from an appropriate solvent.

*) Voordracht gehouden op het symposium over de kristallografische determineringsmethodes in de organische chemie op 21 Mei 1947 te Delft.

Of the quarter million organic substances said to be known to science *Groth* and his pupils had compiled crystallographic and physical data for nearly 5000 by 1919¹⁾, and *Donnay* states that the number for which morphological data exist today is not far short of 10,000²⁾.

The discovery of X-ray diffraction by crystals has

not changed so radically the principles of organic chemistry as it has done those of inorganic chemistry, mineralogy and metallurgy. Nevertheless, of the 3000 crystalline materials listed in the *Strukturberichte* nearly one third are organic and today the unit cell dimensions of at least 1000 organic crystals are to be found in the literature³). So far, the powder or Debye-Scherrer method has played a minor role in the elucidation of organic structures and most of the powder patterns of organic compounds have been prepared by *Hanawalt* and others specifically for the purpose of identification⁴). The number of such patterns now to be found in the A.S.T.M. index and its first supplement is only just over 400 and that small number includes salts of organic acids, acetates, oxalates etc.⁵). Some of these substances have also been studied by X-ray single crystal methods so that, as a conservative estimate, the number of organic compounds for which either published powder or single crystal data exist is > 1000 and < 1500 .

On the basis of available data there would seem then to be a better chance of identifying a few crystals of an organic substance by morphological than by X-ray methods. The position may, however, be reversed in a comparatively short time for the following reasons:

1. In *Groth's* day more goniometry was practiced and with the object not of providing determinative data but as the only method then available for studying the relations between crystal form and chemical constitution.
2. Today less morphological work is carried out for its own sake and far more crystallographers have a knowledge of X-ray technique sufficient for the purposes of identification than a working knowledge and the experience essential to the successful use of the Barker method.
3. The scope of the Barker method is restricted to the identification of well-developed crystals. It fails entirely with fragmentary material, aggregates, felts, spherulites or other forms lacking crystal faces. It fails with small crystals having matt or highly curved faces.

Identification as an end in itself would scarcely justify the tedious labour of compilation and editing demanded by preparing determinative tables for all known organic substances. It has indeed been questioned whether a really comprehensive index of organic compounds can be reasonably attempted. Certainly no collection of labelled specimens covering the whole range of organic chemistry exists in any university or museum. The demand for accurate identification of organic compounds is most likely to come from the industrial and analytical laboratories of chemical industry. It is also probable that the need to identify small amounts of substances formed e.g. in pathological conditions in the human body, or as the excretory products of plant growth will extend the demand for such a service to biologists. At least one industrial laboratory in England would wish to use both morphological and X-ray methods for the identification of organic compounds utilising the former method particularly for well-crystallised compounds prepared by new methods.

A brief historical survey of the development of the Barker tables and comparison with X-ray methods of identification will lead me finally to conclusions based upon the experience of some English workers in this field. There has always existed a 'double-bond' between the Dutch and English schools of crystallography in Groningen and Oxford. So it will not surprise some of you to learn that Miss *Porter* and Mr. *Spiller* have now prepared ready for publication data for the first volume of the Barker Index. This will include all the tetragonal, orthorhombic and hexagonal compounds listed in *Groth* and is the logical outcome of Barker's teaching.

Many references can be found to practical trials of the Barker method and in 1932 *Haan* published the Barker angles for 950 of the substances listed in *Groth's* volume 5 (heterocyclic compounds)⁶). *Haan* prefaced this work with a critical account of the *Fedorov*, *Barker* and *Boldyrev* systems, pointing out that the last named would involve the preparation and use of 47000 cards for the 8000 substances so far measured on the goniometer. As a result of the experience gained in evaluating the Barker angles for the 950 organic compounds already mentioned *Haan* concluded that the Barker method is simple and certain, that different crystallographers arrive independently at the same setting for a given substance and that if the crystals are good ones the determination can be made very rapidly. Thus fortified, *Terpstra et alia* published in 1934 their classical essay "Studies on Barker's Determinative Method of Systematic Crystallography" in which they included many suggestions on casting Barker's tables into the form of a book⁷). They also recommended that the following additional characters be included in the tables to provide a check on the identification: (a) Point-group symmetry, (b) Habit, (c) Cleavage (direction and perfection), (d) Twinning, (e) Melting point, (f) Specific gravity, (g) Colour and pleochroism, (h) Optical data. In the same year *Donnay* and *Mélon* published "Crystallochemical Tables for the Determination of Tetragonal Substances by means of their Barker Angle and Auxiliary Physical Properties" based upon the recommendations of the above-mentioned essay⁸). Although these tables give data only for one crystal system and for a comparatively few substances (456 in all) they constitute a useful experiment for guidance to those who are engaged in the more ambitious project.

Miss *Porter* and Mr. *Spiller* propose to include data for 3000 substances in the first volume of the Barker Index and in subsequent volumes it is hoped to publish data for 4000 monoclinic and 1000 triclinic compounds. The responsibility for this publication rests upon a joint committee of chemists and crystallographers including representatives from British scientific societies and chemical industry. This committee plans to include available X-ray powder data (the three strongest lines) and also the unit cell dimensions, if known. In addition to an alphabetical index, separate indexes of Barker angles, refractive indices, specific gravities, and melting points are contemplated.

Undoubtedly useful as this culmination of Barker's work will be it is unlikely to be the signal for a goniometric assault upon the myriads of yet unmeasured organic crystals. It is also just as unlikely that any

group of workers utilising X-ray diffraction technique will be content with recording only powder data of known or newly discovered organic substances when, with a little extra trouble, even minute and imperfect crystals can be made to reveal symmetry, unit cell dimensions, molecular weight and some information of crystal structure. The organic chemist will tend rather to restrict his investigations to a group of related compounds falling back upon the powder method for differentiation and identification when compelled to do so by the nature of the material.

Since single crystal or powder data are known for only a small proportion of organic substances how then does one set about identifying an unknown using X-ray methods? It is generally possible to gain a great deal of information by the simplest means, heating a small sample in a bulb tube, measurement of the refractive indices and optic axial angle with a polarising microscope, and measurement of specific gravity. If the method of synthesis is known then optical examination often suffices to distinguish between isomers. Identification can often thus be narrowed down to a few possibilities which can be checked by single crystal or powder methods. There will be numerous instances where crystals large enough for optical determination are too small for mounting singly on an X-ray goniometer. The powder method is then a necessity for final identification. To those familiar with X-ray technique the final confirmatory evidence of an X-ray photograph decides a successful identification, and, moreover, provides a record denied to all other methods. *Franzen's* beautiful comparison photographs taken with the *Astbury* plate camera are an impressive example in their clarity and resolution of the power of the X-ray technique for substances of low symmetry.

Several workers have been doubtful as to how far powder photographs can be used to distinguish organic substances with only small differences in constitution. An examination of the scanty data so far available is reassuring but not a complete answer. Hexachlor- and hexabrom benzene for instance are readily distinguished by their patterns on cards I—1581 and I—1190, and so are α - and β -glycine, cards II—1431 and II—327.

Mrs. *Barbara Rogers*⁹⁾, who has used only X-ray methods for the identification of organic compounds, prefers the single crystal method whenever possible but states that she found only powder methods were suitable for the examination of small quantities of substances, often impure, which had been prepared from natural products. In almost all cases powder data have proved exact enough to discriminate unambiguously between different compounds, even those of essentially similar chemical structure which differ only slightly from each other, as for example, in the nature of the side-chain. Often slight changes in chemical structure are sufficient to produce definite changes in crystal structure and, consequently, in the appearance of the powder diagrams; even where the two compounds are practically isomorphous change in the relative intensities of lines can frequently be observed. In certain instances both powder and single crystal photographs of racemates have proved very similar to those of the optically active components, suggesting that a preliminary examination of synthetic

inactive products can often usefully be made before resolution into *d*- and *l*-forms is attempted.

I have already mentioned that the A.S.T.M. Index and first supplement of powder data includes data cards for only 400 organic substances. This index is in the nature of a first attempt and deliberately makes its chief objective the determination of crystalline substances and the analysis of mixtures of two or more constituents. English workers have proposed various refinements and improvements. *Bunn* and others think that the A.S.T.M. index is somewhat unwieldy with its three cards for each substance⁹⁾. One can usually track a substance by its strongest line and *Bunn* recommends taking out all the "first" cards to form a more manageable index, keeping the rest as a reserve. His own index is simpler still. He lists all substances having the same strong line spacing (to the nearest 0.01 Å) with adequate references to the complete pattern. There may be now, with improvements in powder technique, need to record not only the spacings of the three strongest lines but also that of the innermost line with the longest spacing.

In the experience of those who have attempted to use the index for determining the inorganic crystalline phases present in a mixture there is need to obtain more accurate data and, wherever possible, to assign indices to the lines recorded. This involves greater resolution of powder patterns which can usually be achieved by increasing camera size and wave length of the X-rays. If the powder pattern of an organic compound is to have more than finger-print significance not only should indices be assigned to lines as has been done for instance by *Ksanda* and *Tunell*¹⁰⁾ for α - and β -glycine but we should attempt to resolve the orthorhombic, monoclinic and triclinic patterns which predominate. The accurate measurement of low angle spacings is not only essential for determinative work but also for attempting analysis of a low symmetry powder pattern when crystals are too small for single crystal methods. *Brindley's* method, applied recently with striking success to a new study of the triclinic kaolinite structure, may well be utilised for such studies¹¹⁾.

- 1) *Groth, P.*, Chem. Kryst. Leipzig, 5 volumes (1908—1919); vol. 1 (1906), vol. 2 (1908), vol. 3 (1910), vol. 4 (1917), vol. 5 (1919).
- 2) *Donnay, J. D. H.*, Crystallochemical Analysis, chapter 13 of the Physical Methods of Organic Chemistry, New York, 1945, p. 561.
- 3) Strukturberichte, supplementary volumes to the Z. Krist. Leipzig; vol. 1 (1931) for 1913—1928, vol. 2 (1937) for 1928—1932, vol. 3 (1937) for 1933—1935, vol. 4 (1938) for 1936, vol. 5 (1940) for 1937, vol. 6 (1941) for 1938, vol. 7 (1943) for 1939.
- 4) *Hanawalt, J. D., Rinn, H. W. and Frevel, L. K.*, Chemical Analysis by X-ray diffraction. Classification and use of X-ray diffraction patterns. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 10, 457 (1938).
- 5) A.S.T.M. card index of X-ray diffraction data, published jointly by the American Society for Testing Materials and the National Research Council, 1942. The first appendix was published jointly by the A.S.T.M., the American Society for X-ray and Electron Diffraction and the British Institute of Physics, 1944.
- 6) *Haan, J. H.*, Kristallogometrische determineeringsmethoden. Proefschrift Univ. Groningen, 1932.
- 7) *Terpstra, P., Donnay, J. D. H., Mélon, J. and van Weerden,*

W. J., "Studies on Barker's Determinative Method of Systematic Crystallography". Z. Krist. 87, 281 (1934).

8) Donnay, J. D. H. and Mélon, J., Crystallo-chemical tables for the determination of tetragonal substances. (Laboratory compounds and artificial minerals) by means of their Barker angle and auxiliary physical properties. The Johns-Hopkins University, Studies in Geology No. 11, 305 (1934).

9) Physical Methods for the identification of materials. Report by F. A. Bannister of a joint meeting of the X-ray Analysis Group and the Midland Branch of the Institute of Physics. J. Sci. Instruments 23, 34 (1946).

10) Ksanda, C. J. and Tunell, G., Am. J. Sci. 35, 173 (1938).

11) Brindley, G. W. and Robinson, K., Min. Mag. 27, 242 (1946).

Uit Wetenschap en Techniek

Technische electrochemie

621.357(43) : 661.41 : 661.32

De ontwikkeling der Electrolyse in Duitsland

De nog steeds aanhoudende stroom van rapporten der Field Information Agency, Technical USA Group (FIAT) en van de British Intelligence Objectives Sub-Committee (BIOS) bevat enige interessante gegevens over de electrolyse van zout. Vergelijkende kostprijzen en productiecijfers⁷⁾, constructie van horizontale⁴⁾ en verticale⁵⁾ cellen, kaliloogproductie in kwikcellen⁹⁾, natriumsulfaatontleding in kwikcellen⁶⁾ en smeltelectrolyses¹⁷⁾ blijken in Duitsland een grote vlucht genomen te hebben. Aan genoemde rapporten zijn de hiervolgende gegevens voornamelijk ontleend.

Van het begin af heeft men bij de electrolytische ontleding van zout twee grondgedachten gevolgd. Volgens het ene principe laat men het primair aan de kathode gevormde natrium met het in de pekkel aanwezige water reageren onder vorming van natron en waterstof. Volgens het andere lost men het natrium op in kwik tot natriumamalgam dat in een tweede cel met water wordt omgezet in natronloog, waterstof en kwik. Dit laatste wordt weer teruggevoerd in de electrolyse-ruimte.

Het eerste principe eist een goede scheiding van kathode- en anoderuimte om vermenging van het chloor zowel met de waterstof als met de gevormde natronloog te voorkomen. Met mengen der gassen voorkomt men door gebruik van een diafragma en het reageren van chloor en natron, door de pekkel bij de anode toe te voeren en bij de kathode af te tappen. In de uitlopende pekkel is het zout ten hoogste voor 50% omgezet en in het gunstigste geval krijgt men dus een vloeistof met 15% NaOH en 15% NaCl te verwerken. Door indampen tot ongeveer 50% natron kristalliseert het grootste deel van het zout uit. Voor vele toepassingen en in het bijzonder voor de rayonindustrie is echter nog een extra zuivering nodig ter verwijdering van de rest van het zout.

Daarentegen leidt het kwikprocédé direct tot een zuivere loog mits men het amalgam omzet met zuiver water. De meest gebruikelijke opstelling is afkomstig van Solvay waarbij twee hellende cellen naast elkaar worden geplaatst. Uit het laagste punt van de loogcel pompt men het kwik naar het hoogste punt van de chloorcel. De in de 7 of 14 m lange chloorcel als kathode fungerende kwikstroom neemt natrium op; het gevormde amalgam loopt daarna door de evenlange loogcel waarin het van natrium wordt bevrijd. Het is duidelijk dat de in de chloorcel aanwezige pekkel verarmt: men laat deze daarom circuleren waarbij zij door toevoeging van vast zout weer op de juiste concentratie wordt gebracht. Eveneens is het duidelijk dat de loogcel gevoed moet worden met water, waarvoor men gewoonlijk gedestilleerd of gepermutueerd water neemt, om de zuiverheid van de gevormde loog zo hoog mogelijk op te voeren. Terwijl men gewoonlijk een natronloog met 20 tot 30% natron verkreeg is men er in

de latere jaren in geslaagd de concentratie op te voeren tot 50% en uit de rapporten blijkt dat het zelfs mogelijk is 70% te bereiken indien men de temperatuur voldoende hoog houdt.

Hoewel het voor insiders reeds lang vaststond dat het zeer elegante kwikprocédé op den duur zeker de andere werkwijze zou verdringen is het tot 1939 toch eigenlijk steeds op het tweede plan gebleven. Dit is een gevolg van de omstandigheid dat de technische toepassing zeer moeilijk is: het procédé is uiterst subtiel en gevoelig voor sporen verontreinigingen die waterstofontwikkeling in de chloorcel veroorzaken. Er waren dan ook ettelijke be-

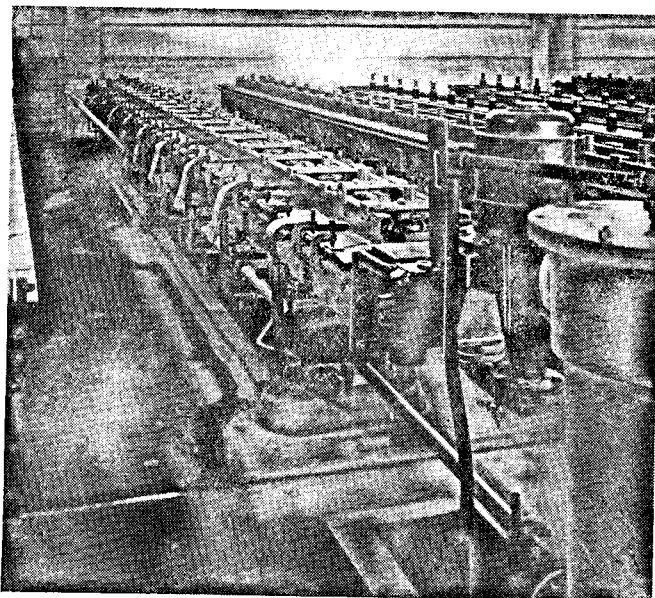


Fig. 1. Door de Mathieson Alkali Works aangeboden cel voor „kwikelectrolyse”.

drijven die na jaren van ellende in arrenmoede besloten tot het diafragmaprocédé over te gaan. Bovendien waren de financiële voordelen twijfelachtig: de investeringskosten en het energieverbruik zijn merkbaar hoger dan voor het diafragmaprocédé, de grote hoeveelheden circulerende pekkel vragen een grote zuiveringsinstallatie die weliswaar niet opweegt tegen de investaties van de indampinstallatie voor de loog uit de diaframacellen en de pekkelzuivering, maar de cellen zelf, de eisen aan het gebouw en het kwik vragen enorme investaties boven die nodig voor een diafragmainstallatie. Ook de hygiënische bedenkingen tegen het werken met de zo grote hoeveelheden kwik mogen niet te licht worden geteld.

Voor de oorlog was de toestand dan ook zo dat in Europa weliswaar een tendens merkbaar was om tot het kwikprocédé over te gaan, maar dat het toch de diaframacellen waren die verre de overhand hadden. Het was dan ook een volkomen verrassing toen na de oorlog bleek dat de Duitse industrie, de IG voorop, alle uit-

breidingen sinds 1935 had uitgevoerd met kwikcellen zodat, terwijl in 1946 slechts 4,3% van de chloorproductie in Amerika voor rekening van dit procédé kwam, dit percentage in Duitsland in 1942 reeds 59% bedroeg, dat zonder de ineenstorting volgens de plannen, in 1944 tot 71% opgevoerd zou zijn. Niet alleen was de boven in het kort beschreven cel aanmerkelijk verbeterd, maar bovendien bleek een nieuw type, de verticale cel, zover ontwikkeld te zijn, dat men het wellicht wat praematuur, aangedurfd had enige electrolyses hiermede te installeren. Dat de Amerikanen grote belangstelling voor deze ontwikkeling hebben blijkt uit de artikelen in hun bladen (bijv. 1²), 1⁴), 1¹), 2¹), 2²), 2³),). Thans kan men daar te lande reeds licenties krijgen voor de bouw van kwikelectrolyses; de hierbij gevoegde foto (fig. 1) geeft de cel weer, zoals deze door de „Mathieson Alkali Works” wordt aangeboden. De loogcel en de kwikpomp doen sterk aan de in de genoemde rapporten beschreven constructie der IG denken.

Terwille van de overzichtelijkheid wordt in het navolgende puntsgewijs een overzicht gegeven van de in de rapporten medegedeelde constructies en werkwijzen.

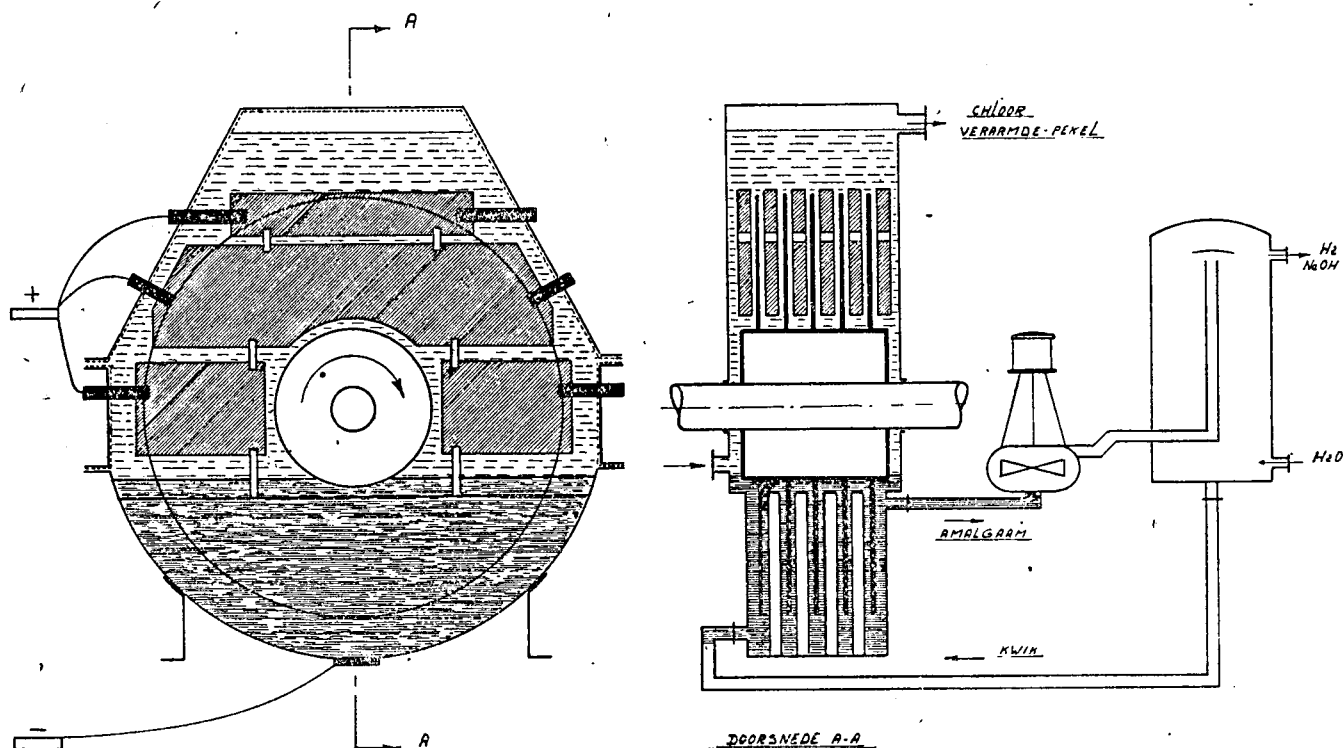


Fig. 2. Kwikcel met roterende schijven volgens octrooien van „E. I. Dupont de Nemours & Co. Inc.”.

Horizontale cel.

Pekel. In alle fabrieken werd de pekkel die met ongeveer 270 gram NaCl uit de cellen liep aangezuurd, ontchloord en daarna verzadigd met ruw zout d.w.z. 300 gram per liter. Na het verzadigen volgde een zuivering met een geringe ondermaat bariumcarbonaat ten opzichte van het aanwezige sulfaat. Voorts zorgden toevoegingen van loog en soda dat alle zware metalen en aardalkali verbindingen in het neerslag bezonken, waarna ten overvloede meestal nog twee maal werd gefiltreerd. Behalve de zware metaalverbindingen golden die van calcium en magnesium als schadelijk ook in zeer minimale hoeveelheden.

Energie. Veelal werd de nodige kracht aan het bestaande Duitse krachtnet onttrokken. De omzetting tot gelijkstroom geschiedde met kwikdampgelijkrichters; een nieuwe vinding de contactgelijkrichter, had het nog niet verder dan tot enige proefopstellingen kunnen brengen.

De stroomsterkte was tot 24 kA opgevoerd met anodische stroomdichtheden tot 40 A/dm². Er waren tot 120

cellen in serie geplaatst, zodat de spanning per electrolyse tot 700 V bedroeg.

Chloorcel. De cel bestond uit een I profiel 80 of 100 in lengten van 7 tot 14 m, voor en achter afgesloten met gietijzeren bakken; door sloten kon het kwik worden toe- en afgevoerd. Op dit geheel rustte een plaatijzeren deksel waar de anoden door staken. Een effectieve bescherming tegen aantasting is natuurlijk nodig; dat men geleerd had dergelijke grote voorwerpen met eboniet te bekleden heeft in niet geringe mate bijgedragen tot het slagen van het procédé. Natuurrubber bleek tot 5 jaar bestand tegen chloor en amalgaam; in de oorlog moest men overgaan op Buna dat echter slechts de halve levensduur had. Om de kwikstroom het nodige contact met de negatief geschakelde cel te geven waren er in de bekledingen uitsparingen gelaten, waarbij speciale voorzieningen nodig waren om loswerken van de bekleding te voorkomen.

De anoden waren van grafiet, ten dele afkomstig van de Siemens-Plania Werke, ten dele door de IG zelf vervaardigd²⁸). Vooral in de latere jaren heeft men veel last ondervonden van waterstofontwikkeling in de chloorcellen, eerst na langdurig en moeizaam onderzoek heeft

men kunnen vaststellen dat dit een gevolg was van de aanwezigheid van spectroscopisch aan te tonen sporen vanadium in het grafiet, afkomstig van de olieindustrie. De levensduur der anoden blijkt vooral in de oorlog aanzienlijk minder te zijn geweest dan die der anoden vervaardigd uit Amerikaanse grafiet.

De hoge stroomdichtheid maakte het noodzakelijk de weerstand van de cel zo laag mogelijk te houden. Dit werd bereikt door het aanbrengen van groeven en gaten in de anode waardoor de vorming van een gasfilm werd voorkomen. In vele gevallen was bovendien de afstand anode-kathode, die als gevolg van de aantasting van het grafiet tijdens het bedrijf voortdurend groter werd, instelbaar gemaakt.

Loogcel. Deze was in sommige gevallen met rubber bekleed, doch veelal bestond deze uit ijzeren goten met deksels of naadloze pijpen. In de dunne kwikstroom stonden grafietblokkjes, onderling met ijzeren bouten verbonden, als kortsluitelement. Om dit grafiet voor de waterstofontwikkeling geschikt te maken was soms een

speciale behandeling met ijzerzouten toegepast.

Door het voedingwater in de loogcel niet in tegenstroom met het doorgevoerde amalgaam te laten lopen, was men in staat de concentratie van de loog tot 50% op te voeren waarbij de temperatuur tot ca. 90° opliep. Proeven met 70% ige loog worden eveneens vermeld; hiertoe werd de cel met warmte-isolerend materiaal bekleed, zodat de temperatuur tot 120—140° opliep.

Als kwikpomp diende steeds een ijzeren conus, die 400 omwentelingen in de minuut maakte en die van binnen met een of meer geleide-vaantjes was voorzien.

Verticale cel.

In enige octrooien van „E. I. Dupont de Nemours & Co. Inc.”^{16), 19), 20)} was een constructie van een kwikcel met roterende schijven, zij het niet enkel voor chloor-alkali electrolyse, aangegeven. Dit principe blijkt door de IG sinds 1937 te zijn ontwikkeld voor de chloorcel en werd zelfs, zij het wellicht wat voorbarig, in vier bedrijven op technische schaal toegepast. Dit ontwikkelingswerk is met grote geheimhouding verricht en de eerste publicatie²²⁾ gaf dan ook terecht uitdrukking aan verrassing.

Op bijgaand schetsje (fig. 2) vindt men de gehele opstelling schematisch weergegeven.

Chloorcel. Deze werd minutieus samengesteld uit drie stukken. Het onderstuk was een ijzeren kathodisch te schakelen bak, waarin het kwik en/of amalgaam zich verzamelde. Voorzover dat mogelijk was met het oog op de door de bak draaiende ijzeren schijven waren verdringers aangebracht om de kwikinhoud tot een minimum terug te brengen. Hierop werd een rand met eboniet bekleed aangebracht, waaraan zich de lagers voor een as bevonden, die enige malen per minuut ronddraaide. Die as was tot een trommel verdikt en draaide daardoor juist in het kwik. Op de trommel waren dikke ijzeren schijven gemonteerd, welke zich met amalgaam bedekten en de eigenlijke kathode vormden. Door het draaien werd deze amalgaamlag steeds weer ververs. Tussen de schijven werden in de rand al de nodige stukken grafiet geplaatst, gedeeltelijk hangend aan de rand, gedeeltelijk op geïsoleerde pootjes steunend op de verdringers van de onderbak. De bevestiging aan de rand was al een horlogemakerswerk, maar om door die bevestiging tevens de anodische stroom toe te voeren zonder dat corrosie optrad is zeker niet bevredigend opgelost. Het beklede deksel tot slot droeg het merendeel der grafiet anoden. Ook hier diende men pootjes aan de grafiet te geven om dit broze materiaal niet ontijdig een kortsluiting te doen veroorzaken. Waar tijdens het bedrijf de afstand tussen anoden — de grafieplaten — en de kathode — de draaiende ijzeren schijven — gering moest zijn om geen energieverlies door pekeweerstand te krijgen was eerst de montage van het grafiet en later het aanbrengen van het geheel op de rand, werk voor specialisten. Dit werk diende bovendien elk half jaar herhaald te worden, daar dan de grafiet vernieuwd moest worden.

De pekel werd vlak boven het kwik toegevoegd en stroomde verarmd, bovenin met de chloor samen over. De samenstellingen en bewerkingen waren gelijk aan die voor de horizontale kwikcellen.

In tegenstelling met de horizontale cellen waar kwik van de loogcel naar de chloorcel werd gepompt, werd bij deze werkwijze amalgaam van de chloorcel naar de loogcel gepompt. Men bezigde daarvoor ijzeren centrifugaal pompen; daar de opvoerhoogte meer dan een meter was voldeden eenvoudige pompjes hier niet.

In de overloop van het amalgaam uit de cel naar de pomp bestond de mogelijkheid om verontreinigingen uit het kwik weg te nemen, waarvoor alle aanleiding schijnt geweest te zijn.

Loogcel. In ijzeren torentjes van 80 cm hoog en 50 cm diameter bevonden zich grafietblokjes, afval van anoden, waarover het amalgaam via een zeef verdeeld werd. Het relatief grote contactvlak tussen amalgaam, grafiet en voedingwater bleek voldoende groot te zijn;

indien de toren geïsoleerd werd kon zelfs 70% natron worden gemaakt bij ca. 130°. Onderuit de ontleder vloeide het kwik, boven werden de 50% loog en de waterstof tezamen afgevoerd.

Deze loogcel verdient vooral de aandacht omdat het een uiterst eenvoudig en klein apparaat is. Het is dan ook door de Amerikanen reeds overgenomen zoals uit de foto blijkt. Ook hier was weer de enige aanduiding voor een dergelijke werkwijze in een Amerikaans octrooi te vinden²⁰⁾.

Resultaten. De vooropgezette bedoeling van deze constructie was besparing op materiaal en ruimte, waarbij ook een verhoging van de stroomsterkte in de opzet aanwezig geweest kan zijn. Deze doeleinden zijn ontegenzeggelijk bereikt; terwijl de horizontale cel per m² 20 kg chloor per dag produceert, levert bijv. de electrolyse te Hüls waar verticale cellen worden toegepast 50 kg per m². De stroomsterkte bedroeg hier 30 kA, waarbij er geen principiële bezwaren zijn om deze, door vermeerdering van het aantal schijven, bijv. op 100 kA te brengen.

Overigens moeten de resultaten slecht genoemd worden. Het stroom- en energierendement zijn laag, het kwikverlies hoog en de ingewikkelde constructie maakt inves-

Tabel I.

Productie van chloor per hoofd der bevolking in kg per jaar

in Duitsland		in USA	in Nederland	
		1914 0.08		
		1919 0.4		
1927	1.4	1929 2.0	1930	0
1939	4.6	1939 3.4	1937	0.3
1943	6.2	1944 8.4	1941	1.2
1945	8.0 plan	1949 9.8 plan	1947	1,4 (?)

tering en onderhoud zeer duur. Of het op den duur zal gelukken deze nadelen te ondervangen dient te worden afgewacht.

Vlak voor en in de eerste jaren van de oorlog is de chloorproductie zeer sterk gestegen. Tabel I geeft hiervan een beeld, terwijl in tabel II de verdeling over de voornaamste verbruikers is gegeven.

Tabel II.

Percentage van de chloorproductie in Duitsland in 1940 verwerkt voor

organische syntheses	51.5 %
anorganische omzettingen	14. — %
ontsmetting e.d.	13. — %
zoutzuur	12.5 %
cellulose bleken	4. — %
export of vernietiging	5. — %

In de loop van de oorlog werden steeds toenemende hoeveelheden chloor verbruikt voor de fabricage van glycol, waarvan een nitroverbinding de steeds schaarser wordende nitroglycerine verving.

Sinds 1935 waren 14 kwikelectrolyses gebouwd in 1942, „plangemäsz” zou dit in 1944 19 hebben bedragen. De productie per bedrijf varieerde bij de IG van 13000 ton chloor per jaar tot 34000 ton, er waren echter plannen om tot 53.000 ton per bedrijf te gaan⁸⁾. In de USA blijkt het gemiddelde voor de diafragma-bedrijven bij 30.000 ton per jaar te liggen (54 bedrijven) en bij 25.000 ton voor de daar in drie bedrijven doorgevoerde Castner kwikcellen.

Misschien is de Duitse voorkeur voor kwikelectrolyses naast het uiterst geringe verschil in kostprijs der producten, te verklaren uit de omstandigheid dat men wel over voldoende kwik, echter niet over asbest kon beschikken, dat voor de diafragma's moeilijk vervangbaar was gebleken.

Of Amerika uitgaande van de in Duitsland verkregen ervaring, een even snelle overgang van diafragma —

naar kwikcel te zien zal geven is een open vraag. Wel blijkt ook voor hun omstandigheden de kostprijs van de producten der diafragma-electrolyses — op papier — iets hoger¹²⁾; hoewel de huidige Amerikaanse constructies (bijv. de Hooker S cel) duidelijk verder zijn dan de Duitse constructies, die meest volgens Billiter waren uitgevoerd.

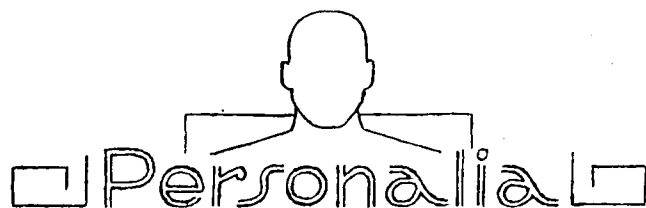
Wel is bekend dat in de USA vele electrolyses worden gebouwd en wellicht zal dus over enkele jaren hierop een antwoord gegeven kunnen worden.

J. J. de Haas.

Boekelo, Febr. 1948.

- 1) BIOS Final No. 846, German Chlorine Plants in Amer. Fr. Brit. Zones.
- 2) BIOS Final No. 1301, The Electrochemical Industry in Germany.
- 3) BIOS Final No. 847, Liquid Chlorine. Including Distribution of Gaseous Chlorine.
- 4) FIAT Final No. 816, Horizontal Mercury Cell, I.G. Farben-ind. A.G.
- 5) FIAT Final No. 817, Vertical Mercury Cell, I.G. Farben-ind. A.G.
- 6) FIAT Final No. 831, Sodiamsulfate Electrolysis with Mercury Cathode.
- 7) FIAT Final No. 797, The Electrical Chlorine Plant in Höchst on Main.
- 8) FIAT Final No. 431, Survey of the Chlorine & Caustic Plants in W. & S. Germany.

- 9) FIAT Final No. 834, Production of Caustic Potash in Mercury Chlorine Cells.
- 10) Chemical Engineering Feb. 1947, 110, Alkaliproduction fails to.
- 11) Chemical Engineering July 1947, 148, Mercury Cells.
- 12) Chemical Industries, July 1947, Macmullin, Diafragma vs. Amalgam Cells.
- 13) Chem. & Metal Eng. Aug. 1944, 115, Chlorine Industry.
- 14) Chem. & Metal. Eng. July 1945, 110, Gardiner, Basic Princ. of Mercury Cells.
- 15) Die Chemische Industrie 1941, 539, Bewirtschaftung von Chlor in U.S.A.
- 16) E. I. du Pont de Nemours & Co Inc. Zw. Patent 213242.
- 17) FIAT Final No. 819, Metallic Sodium in Vertical Cells.
- 18) FIAT Final No. 790, Production of Sodiamsulfide from sodiumamalgam.
- 19) E. I. du Pont de Nemours & Co Inc. Zw. Pat. 213292, Na-bereiding in vert. cellen.
- 20) E. I. du Pont de Nemours & Co Inc. U.S.A. Pat. 2.083648, loog uit amalgam in torencellen.
- 21) Chem. Trade J. 15-8-46, pag. 165, Amalgaamcellen.
- 22) Chem. & Metal. Eng. Jan. 1946, 113, Vertical Cells.
- 23) Chem. & Metal. Eng. Oct. 1946, Hunter, Diafragma and Mercury Cells etc.
- 24) FIAT Final No. 431, pag. 48—49, Reacties met amalgaam als reductie-middel.
- 25) FIAT Final No. 820, Sodiumproduction in Downs Cells.
- 26) Ind. & Eng. Chem. Maart 1947, pag. 235—436, Fluor-bereiding en verwerking.
- 27) FIAT Final No. 832, Hydrochloric-Acid Electrolysis at Wolfen.
- 28) BIOS Final No. 1230, The Carbon Industry in Germany.



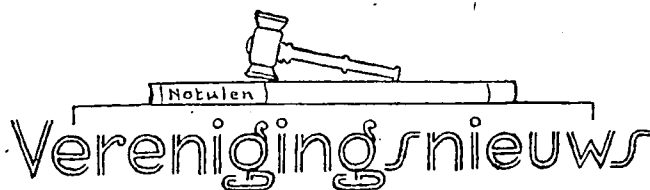
Mej. Dr. E. P. Steyn Parvé te Amsterdam is benoemd tot conservatrice aan het laboratorium voor physiologische chemie der Rijksuniversiteit te Utrecht.

* * *

Drs. G. J. H. Lubberink te Enschede is benoemd tot chemicus bij de firma Gebrs. van Heek N.V. aldaar.

* * *

Aan de Universiteit van Amsterdam is geslaagd voor het doctoraal examen wis- en natuurkunde, hoofdvak pharmacie, de heer W. S. B. Teug.



Mededeelingen van het Secretariaat

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

De in het Chemisch Weekblad van 14 Februari 1948 onder 153 t/m 159 genoemde candidaat-leden zijn thans aangenomen als gewone of buitengewone leden.

Candidaat-leden

- 190: Eyk (Mej. A. van der), tech. stud., Overschie (Rotterdam), Zestienhovenschekade 174; voorgesteld door Ir. A. de Kroes en Ir. L. Kuiper, beiden te Hilversum.
- 191: Ruzicka (Professor Dr. L.), Zürich (Zwitserland), hoogleraar org. scheikunde aan de Eidg. Techn. Hochschule; voorgesteld door Prof. Dr. J. P. Wibaut te Amsterdam en Dr. T. van der Linden te Voorburg.
- 192: Zwagers (C.), cand. scheik. ing., Hengelo (O.). Lansinkeschweg 3; voorgesteld door Ir. W. Mak te Vlaardingen en Ir. J. C. Pfeiffer te Almelo.

Adreswijzigingen, aanvullingen, enz. van de ledenlijst 1947

- Blz. 13: Ned. Ver. v. Fotografie en Fotochemie; secretaris: Dr. G. W. A. Rijnders, Hilversum, Orionlaan 18.
- „ 32: Bolt (G. H.), chem. cand., Wageningen, Lawickse allee 25.
- „ 38: Dooren (Ir. J.), Dordrecht, Singel 85.
- „ 68: Kuizinga (S. P.), chem. cand., 's-Gravenhage, Galvanistraat 91.
- „ 96: Steyn Parvé (Mej. Dr. E. P.), Utrecht, A. Neuhuysstraat 7 II.

* * *

Het Bureau is in de regel geopend van 9.30—12.30 u. en van 14.00—16.30 u., des Zaterdags van 9.30—12.00 u.

Contributie 1948

Voor zover dit nog niet is geschied, wordt den leden verzocht, de contributie (eventueel incl. Recueil) zo spoedig mogelijk te willen doen overschrijven op postrekening 7680 van de Nederlandse Chemische Vereniging te 's-Gravenhage.

De contributie bedraagt:

- a. voor gewone leden in Nederland, N.O. en W. Indië f 20.—
 - b. voor leden in het buitenland f 22.—
 - c. voor buitengewone leden f 14.—
 - d. voor huisgenoot-leden f 5.—
- in de gevallen a, b en d eventueel te vermeerderen met f 10.— en in geval c met f 6.— voor een abonnement op het Recueil.

De penningmeester roept de medewerking van alle leden in om in het belang der Vereniging te komen tot een vlotte inning van de verschillende contributies.

Ned. Chem. Vereniging,
Lange Voorhout 5, 's-Gravenhage.
Telefoon 110744.

Nieuwe druk van Chemisch Jaarboekje, Deel I A, Personalialia

Binnen afzienbare tijd zal een nieuwe druk van dit jaarboekje verschijnen. Den leden, wier naam, titel, adres of beroep niet, of niet meer, in overeenstemming zijn met de desbetreffende opgaven in de ledenlijst van 1947 en die de aan te brengen veranderingen nog niet aan het Secretariaat hebben opgegeven of ook zonder die opgave niet in het Chemisch Weekblad vermeld hebben gezien, wordt dringend verzocht hiervan ten spoedigste kennis te geven aan het Secretariaat, Lange Voorhout 5, 's-Gravenhage. Hetzelfde verzoek geldt voor Besturen van Chemische Kringen en Secties in geval er mutaties hebben plaats gevonden, die nog niet aan het Secretariaat zijn opgegeven.

Oproep voor het Analystexamen Diploma C, eerste en tweede gedeelte, te houden in Juni/Juli 1948.

Aanmeldingen voor de in hoofde genoemde examens worden voor 12 Mei 1948 ingewacht bij het Secretariaat van de Centrale Commissie voor de Analystexamens p/a Ned. Chemische Vereniging, Lange Voorhout 5, 's-Gravenhage.

De aangiften moeten geschieden op formulieren, welke op aanvraag worden toegezonden en zo volledig mogelijk moeten worden ingevuld. Deze aanvraag moet geschieden voor 8 Mei 1948.

Oude formulieren mogen niet meer worden gebruikt.

Aangiften voor het eerste gedeelte van het klinische Analystexamen moeten vergezeld gaan van:

1. het bewijs, dat men het analystexamen eerste gedeelte met gunstig gevolg heeft afgelegd;
2. een verklaring omtrent de duur der praktische opleiding, ondertekend door degene(n) onder wiens (wier) onmiddellijke leiding de candidaat gewerkt heeft;
3. Bewijs van storting of overschrijving van een bedrag van f 15.—, op postrekening 173900 van de Centrale Commissie voor het Analystexamen der Ned. Chem. Vereniging, Lange Voorhout 5, 's-Gravenhage. Duidelijk vermelden op welk examen de betaling betrekking heeft. Andere wijze van betalen is niet toegestaan.

Aangiften voor het Klinische Analystexamen tweede gedeelte, moeten vergezeld gaan van:

1. het bewijs, dat men het eerste gedeelte van het klinische analystexamen met gunstig gevolg heeft afgelegd.
2. een verklaring omtrent de opleidingsduur (ten minste een jaar) en de aard der verrichte werkzaamheden, ondertekend door degene(n) onder wiens (wier) onmiddellijke leiding de candidaat heeft gewerkt.
3. Bewijs van storting of overschrijving van een bedrag van f 30.— op girorekening 173900 van de Centrale Commissie voor het Analystexamen der Ned. Chem. Vereniging, Lange Voorhout 5, 's-Gravenhage. Duidelijk vermelden op welk examen de betaling betrekking heeft. Andere wijze van betalen is niet toegestaan.

N.B. Alleen stukken, waarbij het bewijs van storting of overschrijving is gevoegd, worden in behandeling genomen.

Het Bureau der Centrale Commissie behoudt zich het recht voor om aanmeldingen, die te laat binnenkomen of niet aan de eisen voldoen, terzijde te leggen, zodat de desbetreffende candidaten niet worden opgeroepen.

Onvoldoend gefrankeerde stukken worden geweigerd.

In verband met de mogelijkheid van verloren of in het ongereede raken van stukken is het zeer gewenst van getuigschriften afschriften te zenden, die dan „voor copie conform” door een der opleiders moeten zijn getekend.

Ook candidaten, die in Januari of Februari j.l. zijn afgewezen, met toestemming het examen in Juni of Juli te herhalen, al dan niet met vrijstelling in een der vakken, moeten zich op de bovengenoemde wijze aanmelden. Zij moeten bovendien het uitgereikte stuk overleggen, waaruit blijkt in welk(e) vak(ken) zij moeten worden geëxamineerd.

Het examengeld bedraagt bij examen in één vak voor het eerste ged. klinisch analystexamen f 12.50, voor het klin. anal.-examen tweede gedeelte f 20.—.

De Centrale Commissie voor het Analystexamen.

Lange Voorhout 5, 's-Gravenhage.

Secties

Nederlandse Vereniging voor Biochemie

(Sectie van de Nederlandse Chemische Vereniging)

Vergadering op Woensdag 21 April a.s. in de collegezaal van de Hortus Botanicus, Plantage Middenlaan te Amsterdam. Aanvang half vijf.

Agenda:

Mrs. D. M. Ne ed h a m. Cambridge: „Recent advances in biochemistry of muscle”.

Belangstellenden zijn welkom.

Chemische Kringen

Amsterdamse Chemische Kring. Op Vrijdag 30 April te 20 uur zal in het Gebouw van de Amsterdamse Keuringsdienst van Waren, Keizersgracht 732, voor de leden van de Amsterdamse Chemische Kring spreken: Prof. Dr. A. W. H. van Herk (hoogleraar aan de Gemeente Universiteit te Amsterdam) met als onderwerp: „De betekenis van het fosphaat in de stofwisseling”.

Arnhemse Chemische Kring. Op Dinsdag 27 April a.s. wordt een huishoudelijke vergadering gehouden in restaurant Royal, Nieuwe Plein 56, aanvangende om 20.00 uur. Na afloop spreekt Dr. N. Benninga over „De wereldvetpositie”.

Dordrechtse Chemische Kring (Dordrecht). Vergadering op Vrijdag 23 April 1948, des avonds om 8 uur, in Hotel Ponsen.

Voordracht van Prof. Dr. J. H. de Boer (Port Sunlight) over „Enige grepen uit de grondslagen van adsorptie”.

Introductie tot deze vergadering aan te vragen bij de secretaris: Drs. E. T. de Haan, Singel 71, Dordrecht.

Chemische Kring Eindhoven, den Bosch e.o. Op Maandag 10 Mei 1948 te 20.00 uur zal Prof. H. Mark (Polytechnic Institute of Brooklyn, N.Y.) in het gebouw van het Academisch Genootschap, ten Hagestraat 1 te Eindhoven, een voordracht houden over: „Mechanical properties of high polymers”.

Haarlemse Chemische Kring. Voordracht van de heer A. J. de Jong te Vlaardingen, Directeur van Lever Brothers & Unilever N.V. en Fabrieksdirecteur van de Lever's Zeepfabrieken te Vlaardingen over: „Nieuwere opvattingen omtrent het probleem van het wassen”, op Donderdag 22 April a.s. te 20.00 uur precies in het Kennemer Lyceum te Overveen.

Samenvatting. In het verleden hebben de onderzoekers op het gebied van waswerking zich voornamelijk geconcentreerd op oplossingen in water van alle mogelijke wasmiddelen, dus op de eigenschappen van sop, doch weinig of geen aandacht geschonken aan de eventuele beïnvloeding van het waseffect door de structuur van het weefsel en de geaardheid van het vuil. Op alle mogelijke wijzen is getracht, reinigend effect in verband te brengen met vermindering van oppervlaktespanning en grensvlaktespanning, met eigenschappen zoals schuimvermogen, emulgerend vermogen, schut-kolloïdale werking, enz., met het gevolg, dat de resultaten nogal eens misleidend waren en de theorieën elkaar op vele punten tegenspreken.

Nieuwere opvattingen hebben zich baan gebroken. Er is bij het wassen een driehoeksverhouding: Weefsel—Vuil—Wasmiddel. Ieder dezer drie afzonderlijk kan in wijde zin verschillen in samenstelling, zowel in chemisch, fysisch als mechanisch opzicht. Er zijn talloze permutaties en combinaties mogelijk. De wederzijdse beïnvloeding van alle factoren is uiterst gecompliceerd, hetgeen in deze voordracht getracht wordt duidelijk te maken aan de hand van de structuur van natuurlijke en kunstmatige wol- en cellulosevezels; aan de geaardheid van het vuil; aan de eigenschappen van het sop en de beïnvloeding door de al of niet hardheid van het oplosmiddel water.

Een en ander wordt toegelicht aan de hand van lantaarnplaatjes en proefdoeken.

Introductie wordt gaarne toegestaan.

Excursie naar de Kon. Ned. Hoogovens en Staalfabrieken te IJmuiden op Zaterdagmiddag 8 Mei a.s. Vertrek van station Haarlem met de trein van 14.00; verzamelen op het perron. Aankomst te 14.20 aan het station Velsen-Hoogovens, waar de trein wordt verlaten. Om 14.30 bereiken we te voet de poort der fabrieken. De terugreis kan' geschieden met de trein, die te 17.55 het station Velsen-Hoogovens verlaat in de richting Haarlem. Bezichtiging zal plaats hebben van de Walsery-West en de Cementfabriek. Aan hen, die van plan zijn mede te gaan, wordt verzocht, hiervan uiterlijk 30 April mededeling te doen aan het secretariaat, Molijnstraat 13 te Haarlem en zelf voor een treinkaartje te zorgen. Het entreegeld ad f 0.50 per persoon, bestemd voor het Wenckebachfonds voor Arbeiders, zal de secretaris gaarne ontvangen op de dag van de excursie.

Commissies

Commissie voor reorganisatie van de bestuursvorm der Nederlandse Chemische Vereniging

Verwijzende naar de mededeling in het Chemisch Weekblad van 10 April j.l., blz. 214, vestigt de Commissie er nog eens de aandacht op, dat als sluitingsdatum der aan de mededeling ver-

bonden enquête, zoals vermeld op de enquête-briefkaart, 1 Mei a.s. is vastgesteld. Voorts deelt de Commissie mede, dat niet alleen de gewone leden, maar ook de buitengewone leden aan deze enquête kunnen deelnemen. Ook op hun opinie in dezen wordt prijs gesteld. Hun wordt verzocht op de kaart te vermelden, dat zij buitengewoon lid zijn.

Mededelingen van verwante verenigingen

Afdeling Petroleumtechniek

van het

Koninklijk Instituut van Ingenieurs

De eerstvolgende vergadering van de Afdeling voor Petroleumtechniek zal worden gehouden op *Woensdag 28 April 1948*, te 14 uur, in het gebouw van het Koninklijk Instituut, Prinsessegracht 23, 's-Gravenhage.

Agenda:

- Huishoudelijk gedeelte.
- Lezing met lichtbeelden door Ir. P. W. van Bleijswijk Ris over: „Brand en brandbestrijding in de petroleumindustrie“.

Introductie wordt gaarne toegestaan.

Mededelingen van verschillende aard

Aanvullend rooster van het mathematisch centrum

A.

Op Woensdag 21 April des avonds om 8 uur (de Lairessestraat 174) zal spreken:

Prof. Dr. Saunders Mac Lane, Professor of Mathematics of the University of Chicago, over een onderwerp dat ligt op een grensgebied van algebra en topologie. De juiste titel is: „Algebraic Relations between Cohomology and homotopy „groups““.

De mogelijkheid bestaat, dat Professor Mac Lane eveneens een voordracht in Rotterdam zal houden.

In Juni bezoekt Prof. Dr. P. Erdős ons land. Hij zal een voordracht houden voor het Mathematisch Centrum op een nader vast te stellen datum.

B.

De voordrachten „Elementaire onderwerpen van hoger standpunt uit“ zullen worden hervat op Woensdag 28 April en zullen plaats vinden om de 14 dagen telkens om 8 uur, de Lairessestraat 174, Amsterdam. Voor de grote vacantie zullen nog 4 voordrachten plaats vinden en wel:

28 April: Prof. Dr. E. W. Beth:

„Metamathematische beschouwingen over elementaire rekenkunde“.

12 Mei: Dr. F. van der Blij:

„Uit een school-boeck der Wijnroeyerijen met aanhangh „genaemd den Brill voor de Amsterdamsche belachelijke „geometristen““.

26 Mei: J. Korevaar:

De titel van deze voordracht wordt nog nader bekend gemaakt.

9 Juni: Prof. Dr. J. G. van der Corput:

„Rationale eigenschappen in de elementaire meetkunde“.

Vragen
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:

Mica- en gipsplaatjes voor polarisatiemicroscop.
E. Müller, Neuere Anschauungen d. org. Chemie.
2 expl. Grimsehl, Lehrb. d. Physik Bd. I, 7de druk 1933.
Washington, The chemical anal. of rocks, 1930.
Reinisch, Petrograph. Praktikum I en II.
A. Messinger-Comey, Dict. of chem. solubilities, 1921.

Dammer, Nutzbaren Minerale, 1927 Bd. I en II.
P. Niggli, Die Minerale d. Schweizer Alpen. Bd. I en II, 1940.
Moore, Anal. d. selterner Metalle, 1927.
Winchell, Elements of optical mineralogy. Part II, Description o. min.
Clays, Ries 1927.
Kausch, Das Kieselregel u. d. Bleicherde 1927.
v. Duren, Proefschr. Amsterdam. Enige onderz. over bleekarde.
Ter overneming aangeboden.

P. J. v. d. Laan, Synth. onderz. o. h. Muscarine-vraagstuk 1940.
G. J. v. Veersen, Deuterium als hulpmiddel b. d. bepaling v. glutaminezuur i. d. hydrolysaten v. tumorproteïnen 1943.
H. Kunst, Diëlectrische metingen a. solen 1940.
J. J. A. Blekkingh, De invloed d. fijnheid v. verdeling o. d. stabiliteit v. gekristall. stoffen 1938.
W. A. J. Borg, Groei v. gist en activatoren v. d. gisting 1941.
M. B. Coelingh, Optische onderz. o. h. vloeistof-damp-evenwicht in kapillaire stelsels 1938.
J. G. Vogel, Instabiliteitsverschijnselen b. h. grondsol. 1938.
Enig laboratoriumglaswerk, w.o. stopflessen, destilleerkolven, koelers, maakkolven, pipetten, alsmede porseleinen schalen en Büchnertrichters.
Escher, Alg. mineralogie en krist. 1935.

De opgaaf van het aangeboden en gevraagde wordt tweemaal geplaast. 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 advertentie in no. 15.

Research laboratorium in Den Haag zoekt een chemicus (Dr. of Ir.).

Agenda van Vergaderingen

- | | |
|-----------|--|
| 17 April | Nijmeegse Chemische Kring (Nijmegen): Excursie naar het boorterrein van de B.P.M. te Schoonebeek. Vertrek 13.30 h. |
| 21 April | Nederlandse Vereniging voor Biochemie (Amsterdam): Mrs. D. M. Needham, Recent advances in biochemistry of muscle. Zie Chem. Weekblad, pg. 227. |
| 22 April | Haarlemse Chemische Kring (Overveen): A. J. de Jong (Vlaardingen), „Nieuwere opvattingen omtrent het probleem van het wassen“. Zie Chem. Weekblad, pg. 227. |
| 22 April | Utrechtse Chemische Kring (Utrecht): Dr. A. C. Schuffelen, De vruchtbaarheid van de bodem. Zie Chem. Weekblad, pg. 214. |
| 23 April | Dordrechtse Chemische Kring (Dordrecht): Prof. Dr. J. H. de Boer, Enige grepen uit de grondslagen van adsorptie. Zie Chem. Weekblad, pg. 227. |
| 24 April | Ned. Natuurkundige Vereniging (Amsterdam): Zie het volledige programma in Chem. Weekblad, pg. 199. |
| 27 April | Arnhemse Chemische Kring (Arnhem): Dr. N. Benninga, De wereldvetpositie. Zie Chem. Weekblad, pg. 227. |
| 28 April. | Chemische Kring Eindhoven, den Bosch e.o. (Eindhoven): Prof. Dr. A. Rutgers, Elektrokinetische verschijnselen. Zie Chem. Weekblad, pg. 198. |
| 28 April | Afd. Petroleumtechniek v. h. Kon. Instituut van Ingenieurs ('s-Gravenhage): Ir. P. W. van Bleijswijk Ris, Brand en brandbestrijding in de petroleumindustrie. Zie Chem. Weekblad, pg. 228. |
| 30 April | Amsterdamse Chemische Kring (Amsterdam): Prof. Dr. A. W. H. van Herk, De betekenis van het fosfaat in de stofwisseling. Zie Chem. Weekblad, pg. 227. |
| 8 Mei. | Nederl. Vereniging voor Biochemie (Leiden). Symposium over antibiotica. Zie volledig programma in Chem. Weekblad, pg. 198. |
| 8 Mei | Haarlemse Chemische Kring: Excursie naar de Kon. Ned. Hoogovens en Staalfabrieken te IJmuiden. Zie Chem. Weekblad, pg. 227. |
| 10 Mei | Chemische Kring Eindhoven, den Bosch e.o. (Eindhoven): Prof. H. Mark, Mechanical properties of high polymers. Zie Chem. Weekblad, pg. 227. |
| 12 Mei. | Symposium over „Chemie in de electrotechniek“ (Eindhoven). Zie Chem. Weekblad, pg. 142. |
| 13 Mei. | |