No. 2214 - 22 MEI 1948 - 44e JAARGANG - No. 21

CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSE CHEMISCHE VERENIGING

INHOUD

	Blz.
Verhandelingen, Overzichten, Verslagen	285
Dr. J. H. van Santen en Prof. Dr. J. Th. G. Overbeek, Discrete energieniveaux in ionenroosters	
Uit Wetenschap en Techniek	291
Vetten, oliën en wasmiddelen: Dr. P. H. van der Ley, De continue fabricage van zeep. Het Sharples centrifuge procédé	
Suiker: Ir. Dr. A. L. van Scherpenberg, Gesegmenteerd, gezeefd en gepolijst bietenzaad	
Boekaankondigingen	293
Korte economische berichten	294
Personalia	294
Verenigingsnieuws	294
Mededelingen van het Secretariaat. — Contributie 1948. — Examens voor Analyst en Materiaallaborant. — Secties. — Chemische Kringen.	
Vraag en Aanbod	296
Aangeboden betrekkingen	296
Agenda van Vergaderingen	296

548.312.3 : 535.343.2

Discrete energieniveaux in ionenroosters

door J. H. van Santen en J. Th. G. Overbeek.

Natuurkundig Laboratorium der N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven.
Van 't Hoff-Laboratorium der Rijks-Universiteit te Utrecht

§ 1. *Inleiding.*

Bij vrije atomen en eenatomige ionen worden in het zichtbare deel van het spectrum en in het U.V. in het algemeen lijnenspectra gevonden, corresponderende met een optische electronenovergang tussen een discreet, scherp begin-niveau en een discreet eind-niveau.

Geheel anders is de toestand bij kristallen. In plaats van absorptielijnen worden hier meestal absorptiebanden of zeer brede absorptiegebieden gevonden.

In een aantal gevallen kent men de oorzaak van deze verbreding. Voor een deel wordt zij daardoor teweeg gebracht, dat, als gevolg van de onderlinge wisselwerking van gelijksoortige atomen (ionen), groepen van een zeer groot aantal dicht bijeen liggende energieniveaux ontstaan (energiebanden) *).

Voor een ander deel ontstaat een lijnverbreding, doordat met de electronenovergang ook de vibratietoestand van het rooster kan veranderen.

Bij roosters, opgebouwd uit edelgasachtige ionen, blijken slechts brede absorptiebanden op te treden.

Er zijn echter gevallen, waar blijkbaar zowel de wisselwerking tussen de betrokken atomen (ionen) onderling alsook die met de andere roosterbouwstenen zo gering is, dat we in de begin- en in de eindtoestand discrete niveaux hebben. Dit zal optreden, wanneer de stralingsprocessen zich afspelen in de niet aan de periferie van het atoom gelegen electronen-schalen.

Zo vinden we lijnenspectra bij de ionen van de zeldzame aarden (Z.A.) en o.a. bij enkele ionen van de ijzergroep, bij UO_2^{2+}, MnO_4^-, CrO_4^{2-} en $Cr_2O_7^{2-}$.

Met deze lijnenspectra zullen we ons hier bezighouden. We zullen slechts gevallen behandelen, dat de zo juist genoemde ionen deel uitmaken van roosters, die we grotendeels als heteropolair mogen opvatten.

In het bijzonder zullen we laten zien hoe de invloed van de omgeving in de verschillende gevallen kan variëren: soms zal deze als een zwakke electrostatische storing van de niveaux der vrije ionen mogen worden opgevat (Z.A.; § 3), soms zal de invloed van de omgeving veel sterker zijn (ijzergroep; § 4).

Eerst zal echter de toestand worden besproken, zoals die bij de vrije atomen en ionen optreedt.

*) Op het geval, dat we, ondanks het optreden van energiebanden, door selectieregels toch nog lijnenspectra mogen verwachten, gaan we hier niet in.

§ 2. *Energieniveaux van vrije atomen (ionen)* **).

De energie van een electron in een waterstofatoom is practisch geheel bepaald door het hoofdquantumgetal n, dat hier de waarden 1, 2, 3, ... kan aannemen (K-, L-, M-, ... banen). Bij één bepaalde waarde van het hoofdquantumgetal, n, zijn nog verschillende toestanden mogelijk, die zich onderling onderscheiden door de grootte van het impulsmoment van het electron in zijn baan. Men duidt deze toestanden aan met het nevenquantumgetal l, dat de waarden 0, 1, 2, ..., $n-1$ kan aannemen en dat als volgt met het baanimpulsmoment, M_{baan}, samenhangt:

$$M_{baan} = \sqrt{l(l+1)}\,\frac{h}{2\pi} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

(h = const. van *Planck*).

In plaats van over toestanden met $l = 0, 1, 2, 3, \ldots$ spreekt men vaak van s-, p-, d-, f-, g-, ... toestanden.

Bij het aangeven van de toestand van een electron schrijft men eerst het hoofdquantumgetal, n, en dan het nevenquantumgetal, l. Zo is een 3_2- of een 3 d-baan een baan met $n = 3$ en $l = 2$.

Ook bij andere atomen dan waterstof, dus bij atomen waar de electronen zich bewegen in het gecompliceerde electrische veld van de kern en van de overige electronen, beschrijft men de toestanden der electronen met behulp van de quantumgetallen n en l. De energie is hier echter niet alleen afhankelijk van n, maar ook nog in zekere mate van l.

Met n en l blijkt de toestand van een electron nog niet voldoende beschreven te zijn. Men heeft aan het electron, behalve het impulsmoment van zijn baanbeweging nog een impulsmoment om zijn eigen as moeten toekennen. Het verband tussen dit impulsmoment, M_{spin}, en het spinquantumgetal s luidt:

$$M_{spin} = \sqrt{s(s+1)}\,\frac{h}{2\pi} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

waarbij s steeds de waarde ½ heeft.

Beschouwen we eerst weer eens een electron in een waterstofatoom. Aangezien zowel met het baanimpulsmoment alsook met het spinimpulsmoment een magnetisch moment is verbonden, zal het energetisch niet onverschillig zijn hoe het baanimpulsmoment t.o.v. het spinimpulsmoment is georiënteerd. Het is gebleken dat in dit geval alleen de standen parallel en antiparallel optreden. Het quantumgetal van het totale impulsmoment van het electron bedraagt dan $j = l + s$ resp. $j = l - s$. Het totale impulsmoment, M_{tot}, wordt:

$$M_{tot} = \sqrt{j(j+1)}\,\frac{h}{2\pi} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

De energieseparatie tussen de beide componenten van dit doublet, d.w.z. tussen de toestand met $j = l + s$ en de toestand met $j = l - s$ is een maat voor de spin-baankoppeling. Zoals reeds gezegd is, wordt deze splitsing veroorzaakt door een magnetische interactie tussen spin en baan.

Een dergelijke, door bepaalde waarden van l en j gekarakteriseerde toestand, moet in werkelijkheid opgevat worden als een stelsel van $2j + 1$ toestanden, die voor een vrij atoom alle dezelfde energie bezitten, waar die bij aanwezigheid van een geschikt agens (bijv. van een aangelegd magnetisch veld) een verschillende energie zullen krijgen. Quantummechanisch gesproken is een door l en j gekenmerkte energie-eigenwaarde nog $(2j + 1)$-voudig ontaard, er horen dus $2j + 1$ lineair onafhankelijke golffuncties bij. Deze ontaarding kan worden opgeheven door een geschikte storing. Zo heft een magnetisch veld (*Zeeman*-effect) alle ontaarding op.

Beschouwen we thans een atoom met een aantal electronen, eenvoudigheidshalve met eenzelfde hoofdquantumgetal n, nevenquantumgetal l_i en spinquantumgetal $s_i = ½$ (i slaat op het i-de electron).

Er zijn voor zo'n atoom een groot aantal verschillende energietoestanden mogelijk. Deze niveaux, termen, liggen in groepen bijeen. Bij de zeer vaak gerealiseerde z.g. *Russell-Saunders* koppeling is iedere groep (multiplet) in het algemeen gekenmerkt door een bepaalde waarde van L, het totale baanimpulsmoment-quantumgetal van het atoom, en van S, het totaal spinquantumgetal van het atoom *).

**) Zij die op de hoogte zijn met de spectroscopische notaties kunnen deze paragraaf overslaan.

*) Hier geldt, analoog (1) en (2):

$$M_{baan}\,(\text{atoom}) = \sqrt{L(L+1)}\,\frac{h}{2\pi},$$

$$M_{spin}\,(\text{atoom}) = \sqrt{S(S+1)}\,\frac{h}{2\pi}.$$

L kan alle gehele waarden aannemen tussen 0 en Σl_i; S kan voor een even (resp. oneven) aantal electronen alle gehele (resp. „halftallige") waarden aannemen tussen 0 (resp. ½) en Σs_i

Ieder door S en L gekarakteriseerd multiplet bestaat nog uit $2S + 1$ termen (indien $J < S$ uit $2J + 1$ termen), elk gekenmerkt door een waarde van J, het totale impulsmoment van het atoom. J kan de waarden aannemen

$$|L - S|,\ |L - S| + 1,\ \ldots,\ L + S.$$

Ieder door S, L en J gekenmerkt niveau is nog $(2J + 1)$-voudig ontaard. Zo splitst een magnetisch veld het in $2J + 1$ niet-ontaarde niveaux welke wij aangeven met het quantumgetal M_J, dat de waarden kan hebben

$$M_J = -J,\ -J + 1,\ \ldots,\ J.$$

Bij de notatie van termen geeft men aan de waarde van L, met behulp van de letters S, P, D, F, ... voor resp. $L = 0, 1, 2, 3, \ldots$, voorts (als index links bovenaan) de multipliciteit $2S + 1$ van het multiplet, waartoe de term behoort, en tenslotte (als index rechts onderaan) de waarde van J. Zo betekent $^3F_2$: van een door $L = 3$ en $S = 1$ (triplet) gekarakteriseerd multiplet de term met $J = 2$ (welke dus nog vijfvoudig ontaard is).

De energie van een door S en L gekenmerkt multiplet wordt bepaald door de electrische interactie van kern en electronen. De splitsing van dit multiplet in $2S + 1$ termen wordt veroorzaakt door de spin-baan wisselwerking der electronen.

Men drukt dit ook wel uit door te zeggen dat de individuële baanimpulsmomenten en spins der electronen eerst gekoppeld moeten worden tot het totale baanimpulsmoment en de totale spin van het atoom (sterk energie-effect) en dat dit totale baanimpulsmoment en de totale spin onderling gekoppeld zijn tot het totale impulsmoment van het atoom (zwakker energie-effect).

De koppeling is echter in beide gevallen van essentieel verschillende aard: in het eerste geval electrisch, in het tweede magnetisch. Aangezien alleen in het laatste geval een duidelijke analogie met het scalair product van twee vectoren aanwezig is, hebben we bij deze bespreking de gebruikelijke vectortaal zo min mogelijk gebruikt.

Wanneer door een zwakke uitwendige storing, bijv. een magnetisch veld, de $2S + 1$, elk $(2J + 1)$-voudig ontaarde, termen een weinig worden gesplitst, zullen de nieuwe niveaux in $2S + 1$ groepjes bijeen blijven.

Naarmate de storing sterker wordt zullen de spitsingen toenemen en tenslotte groter worden dan de onderlinge afstanden der oorspronkelijke $2S + 1$ termen (de z.g. multipletseparatie). Tenslotte wordt de toestand bereikt, dat men een bepaald, door L en S gekarakteriseerd niveau heeft, dat gesplitst is, in de eerste plaats door bijv. een uitwendig magnetisch veld, en pas in de tweede plaats door de spin-baan interactie. Men zegt dan wel dat door de uitwendige storing de spin en de baan van het atoom zijn „ontkoppeld". Een dergelijke ontkoppeling, die voor een magnetisch veld bekend staat als *Paschen-Back* effect, zullen we voor electrische velden in § 3 en § 4 tegenkomen.

§ 3. *Ionen der zeldzame aarden.*

De driewaardige ionen der Z.A. hebben een electronenconfiguratie, waarbij alle door een bepaalde waarde van n en l gekarakteriseerde electronenschalen geheel gevuld zijn, behalve de 4_3- of 4 f-schaal. Gaande van La^{3+} naar Cp^{3+} neemt het aantal electronen in de 4 f-schaal toe van 0 tot 14. In het algemeen is de electronenconfiguratie der Z.A. aan te geven met de notatie $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6\ 4d^{10}\ 4f^n\ 5s^2\ 5p^6$; hierbij betekent de index rechts bovenaan het aantal electronen dat in de betrokken n_l-toestand is (zie tabel I).

Het is waarschijnlijk, dat de scherpe lijnen worden veroorzaakt door overgangen binnen de $4f^n$-configuratie.

In overeenstemming hiermee vertonen alle Z.A. talrijke lijnenstelsels, uitgezonderd La^{3+} en Cp^{3+}, welke er geen hebben en Ce^{3+} en Yb^{3+}, welke er slechts één hebben (bij deze laatste zijn immers binnen de $4f^n$ schil in absorptie slechts de overgangen $^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$, resp. $^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ mogelijk *).

*) Voor Ce^{3+}, dat slechts één 4 f electron heeft, geldt

Tabel I.

3+ ion van	La	Ce	Pr	Nd		Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Cp
aantal 4 f-electronen	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Grondterm	$^1S_0$	$^2F_{5/2}$	$^3H_4$	$^4I_{9/2}$	$^5I_4$	$^6H_{5/2}$	$^7F_0$	$^8S_{7/2}$	$^7F_6$	$^6H_{15/2}$	$^5I_8$	$^4I_{15/2}$	$^3H_6$	$^2F_{7/2}$	$^1S_0$

De overgangen naar en van 5 d en hoger leveren blijkbaar banden op.

Een bezwaar [1]) tegen deze opvatting is, dat de overgangen binnen de 4 f^n configuratie verboden zijn door de regel van *Laporte*, welke eist, dat bij een optische overgang de verandering van $\Sigma\, l_i$ oneven is (l_i = baanquantumgetal van electron i, sommatie over alle electronen). In ons geval zou echter voor alle termen, die bij een 4 f^n configuratie behoren $\Sigma\, l_i = 3\,n$ = constant blijven.

In overeenstemming met deze verbodsregel is de straling dan ook geen gewone (electrische dipool-)-straling, maar zij is er een van veel geringere intensiteit (electrische quadrupool- of magnetische dipool-straling), waarvoor andere selectieregels gelden.

Bij benadering geldt voor de Z.A. de in § 2 besproken *Russell-Saunders*-koppeling.

De afstand tussen de verschillende termen van een multiplet, de multipletseparatie, bedraagt bij de Z.A. enige duizenden cm^{-1}. Dit is veel vergeleken met de multipletseparatie van bijv. Na $^2P_{1/2,\,3/2}$, waar zij ca. 17 cm^{-1} is (afstand der beide NaD-lijnen).

De oorzaak hiervan is, dat de multipletseparatie zeer snel toeneemt met de effectieve kernlading Z_{eff}, welke hier voor de diep gelegen 4 f-electronen groot is.

Voor „waterstof"-golffuncties geldt voor een term van de hoogste multipliciteit van een aantal electronen, die alle dezelfde waarde van n en l hebben:

$$\text{separatie} = \frac{R\alpha^2(2\,L+1)}{n^3 l(l+1)(2\,l+1)} \cdot Z^4_{eff} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

waarin
$$\begin{cases} R = \text{Rydberg constante} \\ \quad = \dfrac{2\,\pi^2 m e^4}{h^3 c} = 1.097 \times 10^5\ cm^{-1} \\ \alpha = \text{fijnstructuur constante} \\ \quad = \dfrac{2\,\pi e^2}{hc} = \dfrac{1}{137} \\ (e,\ m = \text{lading, massa van electron,} \\ \quad c = \text{lichtsnelheid}) \end{cases}$$

Het is gebleken, dat met de invloed van het kristalrooster op een Z.A.-ion al goed rekening wordt gehouden, wanneer we het electrische veld, door het rooster ter plaatse van het Z.A.-ion veroorzaakt, als storing invoeren [2]).

Het blijkt, dat deze storing een energie-effect van de orde van 100 cm^{-1} heeft, dus klein ten opzichte van de multipletseparatie. Het heeft hier dus zin als eerste benadering, apart één bepaald niveau, gekarakteriseerd door S, L en J, door het „kristalveld" te laten storen.

Hoe ziet zo'n kristalveld er uit?

$S = s = \frac{1}{2}$ en $L = l = 3$; J kan dus alleen de waarden $3 + \frac{1}{2}$ en $3 - \frac{1}{2}$ aannemen.

We kiezen een coördinatenstelsel in welks oorsprong we ons de kern van het Z.A.-ion denken. De electrostatische potentiaal V, van de ionen van het rooster afkomstig, ontwikkelen we in de omgeving van het Z.A.-ion in een reeks:

$$V = V_0 + ax + by + cz + dx^2 + \ldots + ex^3 + \\ + \ldots + fx^4 + \ldots + gx^5 + \ldots + hx^6 + \ldots$$ [5])

Voor onze toepassing kan in ieder geval de constante term V_0 worden weggelaten.

Afhankelijk van de symmetrie kan men met slechts een deel der termen van de reeks volstaan. Beschouwen we eens een Z.A.-ion op een plaats met cubische symmetrie, bijv. een ion geplaatst in het centrum van een regelmatige octaëder op welks hoekpunten zich zes negatieve ionen bevinden (fig. 1).

Wegens de cubische symmetrie vallen alle oneven termen weg, terwijl bovendien de coëfficiënten van corresponderende termen zoals die met x^2, y^2, z^2, of x^4, y^4, z^4 gelijk moeten zijn.

Behalve aan deze symmetrie-eisen moet nog worden voldaan aan de electrostatische betrekking van *Laplace:*

$$\triangle V \equiv \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) V = 0 \quad . \quad . \quad (6)$$

Hieruit volgt dat de term met $x^2 + y^2 + z^2$ wegvalt, terwijl ook tussen de coëfficiënten van $x^4 + y^4 + z^4$ en $x^2y^2 + y^2z^2 + z^2y^2$ een verband wordt gelegd.

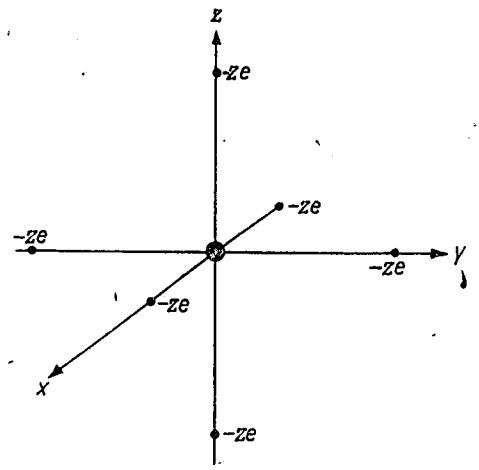


Fig. 1. Een ion geplaatst in het centrum van een regelmatige octaëder op welks hoekpunten zich zes negatieve ionen bevinden, elk met een lading —ze.

Het resultaat is, dat voor een cubische omringing de potentiaal van het kristalveld de vorm krijgt:

$$V = D(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5}\,r^4) + \text{termen met } x^6 + \ldots,$$

waarin $$r = x^2 + y^2 + z^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Voor een octaëderomringing (fig. 1) door zes ne-

gatieve ionen, ieder met een lading —ne (in fig. 1 — ze) en op een afstand R, vindt men *)

$$D = \frac{35\, e^2 n}{4\, R^5} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

In werkelijkheid dragen alle ionen van het rooster tot het kristalveld bij; uit het optreden van de factor R^{-5} zien we echter, dat de grootste bijdragen slechts van de allernaaste buren afkomstig zijn.

De termen x^6 en hoger blijken in het algemeen klein t.o.v. die met x^4 te zijn.

Men voert nu dit kristalveld als een storing in de *Schrödinger*-vergelijking in. In het algemeen gaat men hierbij niet verder dan eerste-orde storingsrekening voor een (hier $(2J + 1)$-voudig) ontaard niveau, d.w.z. men zoekt wel de bij de storing passende nieuwe lineaire combinaties der golffuncties, maar men verwaarloost de deformatie der golffuncties onder invloed van het kristalveld.

Bij deze nieuwe lineaire combinaties behoren energieën die verschillen van de oorspronkelijke energie en electronendichtheden, die niet steeds bolsymmetrisch zijn. Zo heeft men bij een veld van een octaëder van negatieve ionen in bepaalde gevallen een electronenverdeling die dicht is langs de cubische assen en minder dicht in de [111] richting of een verdeling die juist dicht is in de [111] richting en minder dicht in de [100] richting. De energie van laatstgenoemde verdeling zal lager zijn dan die van eerstgenoemde: de electronenwolken worden immers door de omringende negatieve ionen afgesloten.

Door middel van groepentheoretische methoden [3]) is het mogelijk om alleen reeds uit de symmetrie van het veld, waarin het ion is geplaatst, te berekenen in welke mate de ontaarding van de door J gekarakteriseerde eigenwaarde zal worden opgeheven (zie tabel II).

Tabel II.

J		0	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{3}{2}$	2	$\frac{5}{2}$	3
Ontaardingsgraad van het vrije ion		1	2	3	4	5	6	7
aantal componenten, waarin het niveau wordt gesplitst	in cubisch veld	1	1	1	1	2	2	3
	in tetragonaal veld	1	1	2	2	4	3	5
	in rhombisch veld	1	1	3	2	5	3	7
	in monoklien veld	1	1	3	2	5	3	7

Wanneer we òf gehele òf halftallige waarden van J beschouwen is in het algemeen het aantal componenten groter, naarmate J groter en de symmetrie van het kristalveld lager is.

Als qualitatief voorbeeld geven we het door *Freed* en *Weissman* [4]) onderzochte Eu^{3+}-ion. In de grondtoestand, $^7F_0$, heeft J de waarde 0; in een kristalveld, van hoe lage symmetrie ook, zal dus geen splitsing van dit niveau kunnen optreden. De in absorptiespectra gevonden lijnsplitsingen zullen dus uitsluitend berusten op splitsingen van de aangeslagen niveaux.

Er treden drie lijnengroepen op in het zichtbare absorptiespectrum van Eu^{3+}-ionen: in het geel, bij ca. 5780 Å; in het groen bij ca. 5250 Å en in het blauw, bij ca. 4650 Å. Deze lijnengroepen corresponderen met respectievelijk de volgende overgangen

$$J = 0 \rightarrow J = 0$$
$$J = 0 \rightarrow J = 2$$
$$J = 0 \rightarrow J = 3$$

Freed en *Weissman* hebben nu vergeleken de absorptiespectra van EuF_3, dat hexagonaal (D_{6h}) kristalliseert en waarin het Eu^{3+}-ion zich bevindt op een plaats met monokliene symmetrie (C_{2v}), en van mengkristallen van EuF_3 met BiF_3 in een verhouding van ca 1 : 10, waarbij het Eu^{3+}-ion isomorf wordt ingebouwd in het cubische (O_h) BiF_3 en de symmetrie ter plaatse van het Eu^{3+}-ion cubisch (O_h) is. Een veld met de lage symmetrie C_{2v} behoort hier alle ontaarding der niveaux op te heffen: $J = 0$ blijft enkelvoudig, de termen met $J = 2$ en $J = 3$ gaan in 5 resp. 7 componenten uiteen. Dit wordt door het experiment bevestigd. We zien bij EuF_3 in het geel één lijn (5780 Å), in het groen vijf lijnen (5252.3, 5247.5, 5245.6, 5244.1, 5241.3 Å) en in het blauw zeven lijnen (4649.1, 4648.4, 4646.1, 4644.7, 4642.7, 4640.6, 4638.1 Å).

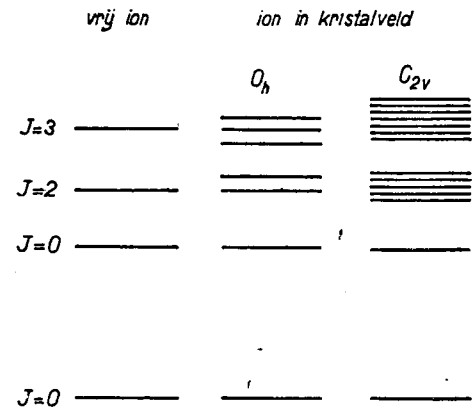


Fig. 2. Energieniveaux behorende bij de gele, groene en blauwe lijnengroepen in het Eu^{3+}-spectrum (zeer schematisch).

Een veld met de hoge symmetrie O_h behoort de ontaarding slechts ten dele op te heffen: $J = 0$ blijft enkelvoudig, de termen met $J = 2$ en $J = 3$ worden in 2, resp. 3 componenten gesplitst.

In overeenstemming hiermee bestaat het spectrum van $(Bi, Eu)F_3$ uit één gele lijn (5780 Å), uit twee groene lijnen (5259.1, 5248.0 Å) en uit drie blauwe lijnen (4656.6, 4647.5, 4638.0 Å).

Als quantitatief resultaat van de storingsrekening krijgen we uitdrukkingen voor de nieuwe energieniveaux, waarin optreden:

a. de sterkte van het kristalveld,

b. middelwaarden van r^n; bijv. bij cubische symmetrie integralen van de vorm $\int R^* r^4 R\, dr$, waarin R het radiële deel van de golffunctie is.

Is de kristalstructuur bekend, dan kan men trachten het kristalveld te berekenen op grond van een electrostatisch model. Indien ook de golffuncties voldoende

*) Men verkrijgt dit resultaat direct door in

$$V = ne^2 \{[(R-z)^2 + x^2 + y^2]^{-1/2} + [(R+z)^2 + x^2 + y^2]^{-1/2} + [(R-x)^2 + y^2 + z^2]^{-1/2} + \ldots\}$$

de wortels te ontwikkelen naar opklimmende machten van x, y en z.

nauwkeurig bekend zijn, kunnen we de splitsingen der niveaux geheel berekenen.

De experimentele gegevens waaraan de berekeningen kunnen worden getoetst zijn ontleend aan de spectra.

Voor het grondniveau staan ons ook vaak magnetische gegevens ten dienste:

De kristalveld-componenten van het onderste door L, S en J gekenmerkte niveau liggen nl. zo dicht bijeen, dat de bezetting van de niveaux sterk varieert met de temperatuur (*Boltzmann*-factor). Bij het absolute nulpunt meet men alleen de magnetische eigenschappen van de laagste kristalveld-component, bij verhoging van de temperatuur zal ook het magnetisme van hogere kristalveld-componenten op de resultaten invloed hebben. Door een analyse van het verband tussen de magnetische susceptibiliteit en de temperatuur verkrijgt men gegevens omtrent de onderlinge ligging der kristalveld-componenten.

Door *Penney* en *Schlapp* [2]) is deze methode voor het eerst met goed gevolg toegepast voor Pr^{3+} en Nd^{3+}.

Ook bij andere Z.A. heeft men succes gehad.

§ 4. *Ionen der ijzergroep.*

Ook bij de ionen van de ijzergroep, met de configuratie $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^2\ 3d^n$, treden in roosters soms betrekkelijk scherpe lijnen op. Het ligt voor de hand deze toe te schrijven aan overgangen binnen de $3d^n$ configuratie. Het bezwaar, dat deze lijnen door de regel van *Laporte* verboden zouden zijn, wordt op soortgelijke wijze ondervangen als bij de Z.A.

We zullen nu nagaan in hoeverre de op de Z.A. toegepaste storingsrekening ook hier gebruikt kan worden.

Doordat de 3 d electronen zich, in tegenstelling met de 4 f electronen bij de Z.A., vlak aan de periferie van het atoom bevinden, zal de effectieve kernlading kleiner zijn dan bij de Z.A.

We verwachten daarom, dat de invloed van de spin-baan interactie kleiner, de invloed van het kristalveld groter zal zijn dan bij de Z.A., daar deze respectievelijk evenredig met Z_{eff}^4 en, bijv. voor een cubisch veld, omgekeerd evenredig met Z_{eff}^4 zijn.

Inderdaad bedraagt de multipletseparatie bij de ionen van de ijzergroep enige honderden cm^{-1}, terwijl de kristalveldsplitsing van de orde van grootte van 10000 cm^{-1} is.

Het quantumgetal J verliest daardoor zijn betekenis (L en S worden „ontkoppeld"). We moeten daarom met de storingsrekening als volgt te werk gaan: We gaan uit van één bepaald, door L gekarakteriseerd multiplet (dus een S-, P-, D- .... term) en zien even af van de invloed van de spin. De niveaux zijn bij deze onderstelling $(2L+1)$-voudig ontaard; een S-term is dus enkelvoudig, een P-term is 3-, een D-term is 5-voudig ontaard.

Wanneer we nu het kristalveld als storing invoeren, krijgen we een gehele of gedeeltelijke opheffing dezer ontaarding. Op de zo ontstane niveaux laat men dan de zwakkere storing der spin-baan interactie werken, waardoor de ontaarding nog verder kan worden opgeheven.

Als voorbeeld geven we in figuur 3 de splitsing van een ^4F-term in een cubisch veld.

Bij het vrije atoom (4e kolom in fig. 3) geeft men met behulp van de in § 2 besproken notatie de waarde van S (hier 3/2; de multipliciteit is dus 4), L (hier 3) en J (hier variërend tussen 3/2 en 9/2).

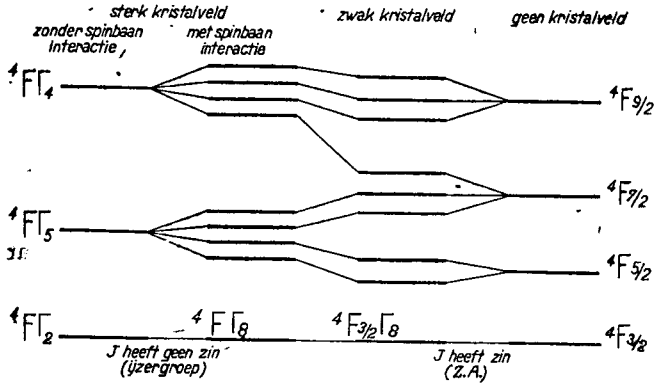


Fig. 3. ^4F multiplet in een cubisch veld (zeer schematisch).

In een zwak kristalveld (3e kolom in fig. 3) kan een door S, L, J gekenmerkte term van het vrije atoom worden gesplitst in een aantal nieuwe niveaux. Dit aantal kan men zien in tabel II: zo splitst de term met $J = 3/2$ zich niet in een electrisch veld van cubische symmetrie, terwijl die met $J = 5/2$ zich in tweeën splitst.

Evenals men in § 2 een nieuwe notatie invoerde bij de splitsing van de door S, L, J gekarakteriseerde niveaux door een magnetisch veld, nl. met het quantumgetal M_J, heeft men hier een notatie ingevoerd voor de niveaux die ontstaan bij aanwezigheid van een electrisch veld. We geven dan aan, eerst de term van het vrije atoom waar de term bij behoort en vervolgens een symbool dat op het kristalveld betrekking heeft *). Zo is de diepste term hier $^4F_{3/2}\ \Gamma_8$.

Bij een zeer sterk kristalveld (linkerhelft van fig. 3) geeft men aan de waarde van de bij het multiplet behorende S en L en vervolgens, niet de waarde van J maar alleen met welk type kristalveld-component we te doen hebben. Zo noemt men, zonder met de spin rekening te houden (1e kolom in fig. 3) de diepste toestand $^4F\ \Gamma_2$, met de spin rekening houdend (2e kolom in fig. 3) $^4F\ \Gamma_8$.

In werkelijkheid is de toestand nog ingewikkelder: We hebben aangenomen, dat we storingsrekening mochten toepassen op één enkele, door L gekarakteriseerde term. Dit is echter niet geoorloofd, aangezien de energetische effecten van het kristalveld niet alleen veel groter zijn dan de multipletseparaties, maar zelfs van dezelfde orde van grootte als de onderlinge afstand der multiplets.

Ook het quantumgetal L heeft dan zijn zin verloren. Wij moeten het kristalveld op voet van gelijkheid behandelen met de wisselwerking der individuele banen. In zekere zin zijn dus de banen hier al „ontkoppeld".

Vergelijken we de theoretische resultaten met de experimenten, dan hebben we ook bij de ijzergroep weer te maken met magnetische en optische gegevens.

Aangezien de kristalveldsplitsing hier zeer groot is,

*) De symbolen voor de toestanden in kristalvelden hebben betrekking op de symmetrie van de bij deze toestanden behorende golffuncties en op de, ook in het kristalveld, nog resterende ontaarding. Er bestaan verschillende systemen voor de notatie van deze toestanden; de hier gebruikte is van *Bethe* [3]) afkomstig.

hebben de magnetische gegevens in het algemeen alleen betrekking op de grondtoestand.

Ze zijn in het algemeen redelijk met deze theorieën te interpreteren; in het algemeen wordt een verklaring gegeven voor het feit, dat voor vele ionen van de ijzergroep haast uitsluitend de spin tot het magnetisme bijdraagt („spin only").

Over de aangeslagen toestanden is betrekkelijk weinig bekend.

Een uitzondering hierop vormt het Cr^{3+}-ion, dat isomorf in verschillende verbindingen kan worden ingebouwd, o.a. in aluinen, $MgAl_2O_4$ (spinel); $ZnAl_2O_4$; α-Al_2O_3 (korund, robijn); $BeAl_2O_4$ (alexandriet); Al_2SiO_5 (alleen als distheen, niet als andalusiet of sillimanniet); $[Al(OH,F)]_2SiO_4$ (topaas); $Be_3Al_2(SiO_3)_6$ (beryll, smaragd).

In deze verbindingen uit de aanwezigheid van het chroom zich door een spectrum van banden en lijnen, dat o.a. een karakteristieke lijnengroep bij ca. 6900 Å (14500 cm^{-1}) bevat. Deze lijnengroep, meestal een doublet, is in absorptie en soms ook in emissie (als fluorescentie) aan te tonen. De geringe variatie van de ligging van het doublet in de verschillende verbindingen hangt daarmee samen, dat het Cr^{3+}-ion hier overal in eerste sfeer door een octaëder van zuurstofionen is omringd.

Door *Deutschbein* [6]) is het doublet toegeschreven aan de overgangen $^4F_{3/2} \rightarrow {}^2G_{1/2}$ en $^4F_{3/2} \rightarrow {}^2G_{9/2}$, waarmede in het vrije ion energieën van resp. 15056 en 15405 cm^{-1} overeenkomen. Gezien de zeer sterke kristalvelden, waarin het Cr^{3+}-ion zich bevindt, is een dergelijke interpretatie al zeer onwaarschijnlijk.

Van Vleck [7]) heeft voor KCr aluin de invloed van het cubische kristalveld zonder spin-baan interactie berekend. Pas toen hij er rekening mee hield dat het quantumgetal L zijn betekenis verloor, kon hij het

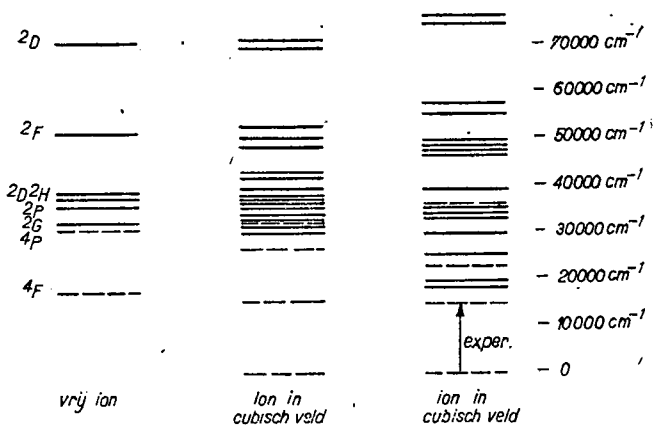


Fig. 4. Energieniveaux in cm^{-1} van het vrije Cr^{3+}-ion en van het in een cubisch kristalveld geplaatste ion. Het middelste schema wordt verkregen door storingsrekening toe te passen op elk door L gekarakteriseerd multiplet apart. In het rechtse schema heeft L zijn zin verloren. De getrokken lijnen stellen doublet-, de gestippelde quartetniveaux voor.
Op grond van het Zeeman-effect moet de waargenomen overgang (pijl in figuur) worden toegeschreven aan een quartet-doublet overgang. (Ontleend aan *Finkelstein en Van Vleck* [7])).

waargenomen doublet verklaren als een overgang van een quartet grondniveau naar een doublet aangeslagen niveau (zie fig. 4). Voor het quartetgrondniveau maakt de verfijning van *Van Vleck* geen verschil uit. Hoewel in het algemeen bij de ijzergroep het quantumgetal L zijn betekenis verliest, kunnen we de verschijnselen die bij de grondtoestand van het Cr^{3+}-ion optreden toch bespreken aan de hand van fig. 3.

Bij chroomfosforen, d.w.z. verbindingen, waarin weinig Cr^{3+}-ionen zijn ingebouwd in een vreemd moederrooster en die zich kenmerken doordat ze bij bestraling met ultraviolet of zichtbaar licht de lijnengroep bij 6900 Å als emissie (fluorescentie) geven, is de invloed van de symmetrie van het kristalveld te demonstreren (fig. 5).

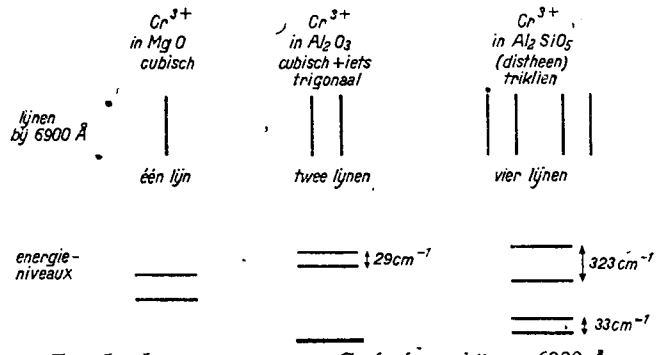


Fig. 5. Lijnengroepen van Cr fosforen bij ca. 6900 Å (zeer schematisch).

In MgO . Cr vindt men één lijn. Over het aangeslagen niveau kunnen we niet veel zeggen. Dat het grondniveau niet splitst is in overeenstemming met de theorie: Het Cr^{3+}-ion bevindt zich zeer waarschijnlijk op een Mg^{2+}-plaats, dus op een punt van cubische symmetrie; uit fig. 3 zien we dat het grondniveau dan niet wordt gesplitst, ook niet tengevolge van spin-baan wisselwerking.

In α-Al_2O_3 vindt men twee lijnen op een afstand van 29 cm^{-1}. Deze splitsing moet aan het aangeslagen niveau worden toegeschreven. Uit een nauwkeurige vergelijking van absorptie en emissie kan men besluiten dat ook het grondniveau nog een kleine splitsing moet vertonen (< 1 cm^{-1}) [8]).

Deze laatste splitsing hebben wij ook theoretisch kunnen schatten *): In α-Al_2O_3 . Cr is het Cr^{+3}-ion geplaatst in een cubisch kristalveld (grotendeels afkomstig van de zes zuurstofburen, die zich op de hoekpunten van een bijna regelmatige octaëder bevinden) met daarop gesuperponeerd een zwakker veld van trigonale symmetrie om de optische as (waartoe ook verder af gelegen ionen bijdragen **) ***).

Dit lager symmetrische veld, gecombineerd met spin-baan wisselwerking, veroorzaakt een geringe splitsing van het grondniveau, iets waartoe deze effecten elk afzonderlijk niet in staat zouden zijn, ook al waren ze sterker. Deze splitsing is in fig. 3 en 5 niet aangegeven.

Bij het trikliene Al_2SiO_5 . Cr (distheen) vindt men qualitatief hetzelfde als bij α-Al_2O_5 . Cr. Hier zijn echter de splitsingen van grond- en aangeslagen niveau veel sterker (resp. 33 en 323 cm^{-1}). De component van het kristalveld met lagere symmetrie is

*) Ongepubliceerd.

**) In de storingsenergie treden nu naast de belangrijke „cubische" termen met

$$x^4 + y^4 + z^4 - 3/5\, r^4 \quad \text{(vergelijk (7))}$$

ook kleinere, „trigonale" termen met $xy + yz + zy$ en $6/7\, r^2(xy+yz+zy) - (x^3y+xy^3+y^3z+yz^3+z^3x+zx^3)$ op [9]).

***) Op deze plaats wensen wij nu wijlen Drs. *E. Heilmann* te gedenken, die te Vught berekeningen heeft uitgevoerd over de cubische en trigonale componenten van het kristalveld in α-Al_2O_3.

hier zo sterk, dat zowel in het aangeslagen niveau als ook in het grondniveau een sterke splitsing optreedt.

Het is echter moeilijk om ook fijnere eigenschappen te begrijpen. Zo hebben de schrijvers getracht het Zeeman-effect van α-Al_2O_3. Cr, dat door *Lehmann* [10]) gemeten is, te begrijpen. Het lukt echter niet het experimenteel gevonden aantal en de polarisatie der componenten te verklaren. Het eerste-orde kristalveld procédé is voor deze details blijkbaar te grof. De deformatie der golffuncties (tweede-orde effect) gaat waarschijnlijk een rol spelen en wel speciaal in de aangeslagen toestand, daar immers de eigenschappen van de grondtoestand in het algemeen wel goed kunnen worden verklaard.

Samenvattend kunnen we zeggen, dat de kristalveld methode bij de ionen van de ijzergroep met goed gevolg is gebruikt voor de grondtoestand, maar dat zij voor de aangeslagen toestanden niet betrouwbaar is.

Over het MnO_4^--ion en over de CrO_4^{2-}- en $Cr_2O_7^{2-}$-ionen willen we kort zijn [11]). Indien deze complexe ionen waren opgebouwd uit Mn^{7+}-, Cr^{6+}- en O^{2-}-ionen, die alle een edelgasachtige configuratie hebben, dan zouden we geen lijnenspectra verwachten. Dat er toch lijnen in het spectrum worden gevonden kan worden toegeschreven aan een zodanige groepering der electronen dat bij het Mn en Cr nog electronen in de 3 d-schaal aanwezig zijn.

§ 5. *Buitengewoon sterke kristalvelden.*

We zagen, dat een kristalveld bij toenemende sterkte eerst de *LS*-koppeling nog intact laat, vervolgens de *LS*-koppeling verbreekt (*J* verliest zijn betekenis) en daarna de *ll*-koppeling vernietigt (*L* verliest zijn betekenis).

Het eerste geval deed zich voor de Z.A. Het derde geval was waarschijnlijk gerealiseerd bij de ionen van de ijzergroep.

We kunnen nu eens nagaan wat er gebeurt wanneer we het kristalveld nog sterker maken. In dit geval zal ook *S* zijn betekenis verliezen. Het is dan voor de electronen energetisch gunstig niet eerst de toestand van de maximale multipliciteit op te zoeken, maar liever eerst de kristalniveaux op te vullen met electronenparen met anti-parallelle spins en pas dan naar een maximale totale spin te streven (zie fig. 6).

We kunnen hier formeel een overgang naar de covalente chemische binding construeren.

Hoewel we geloven dat de factoren, die de ligging der energieniveaux bij de covalente chemische binding bepalen, met onze electrostatische kristalvelden slechts de symmetrie gemeen hebben, wilden we toch wijzen op deze beschouwigswijze [12]).

Men zou zo het kristalveld voor de Fe^{3+}-ionen, omringd door de O^{2-}-ionen, water of F^--ionen, zeer sterk moeten noemen, het kristalveld voor Fe^{3+}-ionen, omringd door CN^--ionen, daarentegen buitengewoon sterk.

Immers men vindt in het eerste geval een paramagnetisme (5 spins), dat voor een dergelijk kristalveld is te verwachten, in het cyanidecomplex een paramagnetisme van slechts één spin.

Samenvattend kunnen we zeggen, dat de zwakke en sterke kristalvelden een redelijke eerste-orde storingsrekening toelaten; dat ook bij zeer sterke kristalvelden de eerste-orde storingsrekening nog de magnetische splitsing van het grondniveau verklaren

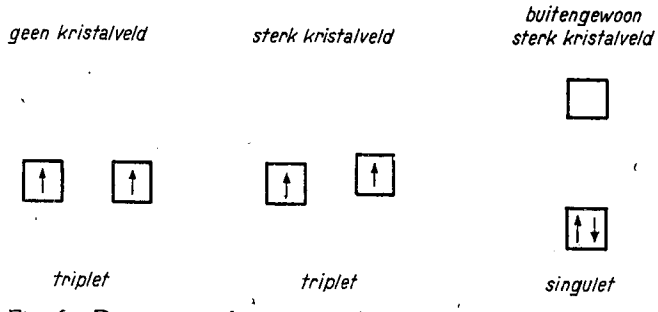


Fig. 6. De energetisch gunstigste bezetting van een tweevoudig energieniveau, waarin twee electronen ondergebracht moeten worden, als functie van de sterkte van het kristalveld (hokje: niveau; pijltje: spin). De plaats der beide niveaux is aangegeven zonder er rekening mee te houden dat paralleliteit der spins meestal met een lagere energie gepaard gaat dan antiparalleliteit. Bij zwakke en sterke kristalvelden compenseert dit laatste effect de invloed van het kristalveld (triplet-toestand); bij zeer sterke velden gaan beide spins antiparallel staan (singulet-toestand).

kan en een schatting toelaat over de ligging en aard der aangeslagen niveaux, maar dat hier in details de beschouwing onbetrouwbaar wordt door de verwaarlozing van de deformering der golffuncties.

Het beschouwen van buitengewoon sterke kristalvelden in eerste-orde storingsrekening lijkt niet vruchtbaar.

1) *Van Vleck, J. H.*, J. Phys. Chem. **41**, 67 (1937). *Hellwege, K. H.*, Z. Physik **117**, 198 (1941).
2) *Penney, W. C., Schlapp, R.*, Phys. Rev. **41**, 194 (1932).
3) *Bethe, H.*, Ann. Physik (5), **3**, 133 (1929).
4) *Freed, S., Weissman, S. J.*, J. Chem. Phys. **8**, 878 (1940).
5) *Gobrecht, H.*, Ann. Physik. **28**, 670 (1937).
6) *Deutschbein, O.*, Z. Physik. **77**, 489 (1932), Ann. Physik (5) **14**, 712, 729 (1932); ibid. **20**, 828 (1934).
7) *Finkelstein, R., Van Vleck, J. H.*, J. Chem. Phys. **8**, 790 (1940).
8) *Deutschbein, O., Joos, G., Teltow, J.*, Naturwissenschaften **30**, 228 (1942).
9) *Ku, Z. W.*, Physik. Z. **41**, 291 (1940).
10) *Lehmann, H.*, Ann. Physik (5) **19**, 99 (1934).
11) *Teltow, J.*, Z. physik. Chem. **B 40**, 397 (1938), ibid. **B 43**, 198, 375 (1939).
12) *Van Vleck, J. H.*, J. Chem. Phys. **3**, 807 (1935).

UIT WETENSCHAP EN TECHNIEK

Vetten, oliën en wasmiddelen

668.03

Continue Fabricatie van Zeep [1])

Het Sharples Centrifuge Procédé.

De voornaamste bewerkingen, die bij de zeepfabricatie plaatsvinden zijn het mengen van vloeibaar vet met vloeibare loog en het daaropvolgende scheiden van de gevormde zeep van de onderloog. Deze scheiding, in de vloeibare phase, vormt een aangewezen toepassingsgebied voor centrifuges.

Sharples Centrifuges Ltd. heeft dit idee in de oorlogsjaren uitgewerkt en in een „Pilot Plant" geperfectionneerd.

Terwijl het verslag van een bezoek van franse chemici aan Amerika in 1946, vastgelegd in een artikel in „Industies des Corps Gras" [2]), nog vermeldde, dat het Sharples procédé slechts op semi-technische schaal werd toegepast, is nu bekend geworden dat het sinds enige jaren door Lever Bros. in Amerika in het groot op commerciële

schaal wordt uitgevoerd. Ook in Zuid-Amerika en in Engeland zullen nieuwe installaties gebouwd worden.[3]).

Een Sharples installatie is samengesteld uit 4 afzonderlijke systemen. Elk systeem bestaat achtereenvolgens uit een mengketel en „mixer", een gewichtscontrôle inrichting, die een stabiele stroom waarborgt van alle reactievloeistoffen, en een scheidingsketel, bestaande uit een of meer centrifuges.

Uit enige voorraadstanks wordt, met behulp van „proportioning"pompen, automatisch en continu een stroom vloeibaar vet van circa 95° C en een evenredige stroom van 50 % ige natronloog, gemengd met afgewerkte loog, van systeem 2, in de mengketel van het eerste systeem gevoerd, waar het vet in de „mixer" grotendeels wordt verzeept. Het toerengetal van deze „mixer" wordt niet opgegeven, maar moet groot zijn. De vervolgens in scheidingsketel 1 afgecentrifugeerde onderloog wordt naar de glycerinefabriek weggevoerd en daar verder geconcentreerd tot onderloogglycerine. De zeep gaat door naar systeem 2, wordt daar volledig verzeept met de wasloog van systeem 3, en komt dan zelf in systeem 3. Hier vindt in hoofdzaak de uitwassing van de glycerine uit de zeep plaats met behulp van een oplossing van zout en loog, gemengd met de wasvloeistof van systeem 4. In systeem 4 wordt de zeep ten slotte „afgericht" door behandeling met verse loog, water en zoutoplossing.
De waterige electrolyt-phase wordt dus successievelijk van systeem 4 naar systeem 1 gevoerd, terwijl de zeep, de vethoudende phase, de systemen in omgekeerde volgorde, nl. van 1 naar 4, doorloopt, dus in continue tegenstroom.

Aangezien de centrifugaalkracht van de „Supercentrifuges" 13200 maal zo groot is als de zwaartekracht, is de tijd nodig om de zeep van onderloog, resp. wasloog te scheiden, hier zeer kort, in tegenstelling met het klassieke open ketel proces, waar de afzetting door middel van de zwaartekracht plaats vindt. „Sharples" pretendeert dan ook binnen 2 uur een zeep te maken identiek aan een geslepen kernzeep! Het klassieke open-ketel-proces heeft hier vier dagen voor nodig.

De gemiddelde samenstelling van de zeep is:
62,8 % vetzuur, 0,06—0,10 % vrij Na_2O, 0,4—0,5 % NaCl en 0.36% glycerol.

De verhouding van de gewichten van de verkregen onderloog tot de verkregen 63 % ige zeep bedraagt 0,36. Deze verhouding is bij het open ketel proces ruim het dubbele. Dit wil zeggen dat bij het Sharples procédé de hoeveelheid onderloog gering is en dat dus die onderloog een hoger glycerine gehalte bevat, nl. 15—18 %, wat tevens inhoudt dat minder stoom nodig is om die onderloog te concentreren.

Naast de korte tijdsduur voor het bereiden van de zeep, valt ook op de betrekkelijk geringe omvang van de apparatuur. Een installatie, die 24 ton zeep per 24 urendag produceert, neemt een ruimte in beslag van 8 × 5 × 8 m. Bij een productiecapaciteit van 144 ton per dag is een ruimte nodig van 24 × 6 × 10 meter.

De inwendige apparatuur is zoveel mogelijk van „stainless steel". Het gehele proces speelt zich af in een gesloten systeem, de vetten komen niet in aanraking met de lucht en zijn slechts korte tijd op hogere temperatuur, welke temperatuur steeds onder 105° C blijft. Dit alles zal de kleur en het uiterlijk van de gevormde zeep ten goede komen.

Er wordt geen open stoom verbruikt. Hier komen wij op een zeer belangrijk punt, nl. de enorme besparing aan stoom in vergelijking met het open ketel proces. Per ton vet wordt verbruikt:

	Bij het Sharples Proces	Bij het open ketel Proces (globaal)
Voor de zeepbereiding	170 kg stoom	1500 kg stoom
Voor het concentreren van de onderloog	230 kg stoom	500 kg stoom
	400 kg stoom	2000 kg stoom

Hier staat tegenover, dat het Sharples procédé betrekkelijk veel electriciteit verbruikt nl. 25 K.W.H. per ton vet, immers alle centrifuges, mixers en pompen worden electrisch gedreven.

Een groot model Sharples installatie zou bij gelijke productie, minder personeel vereisen dan het klassieke procédé. Men moet zich evenwel afvragen of niet te veel „skilled labour" nodig zal zijn voor dat werken met en onderhouden van al die subtiele centrifuges, contrôle apparaten en pompen.

De aanschaffingskosten van de apparatuur zijn natuurlijk hoog.

P. H. van der Ley.

---

1) Zie Chemisch Weekblad **43**, 586 (1947).
2) *Latour, R.*, Industries des Corps Gras **2**, 213 (1946).
3) *Frampton, G. A.*, Soap, Perfumery & Cosmetics **21**, 154 (1948).

Suiker

631.531.1[633.63].

Gesegmenteerd, gezeefd en gepolijst bietenzaad

Vrijwel alle landen hebben na de oorlog te kampen met een gebrek aan werkkrachten. Het is dan ook niet te verwonderen, dat in vele bedrijven mechanisatie of verdere mechanisatie in het brandpunt der belangstelling staat.

Vooral in de Verenigde Staten van Amerika wordt hieraan veel aandacht besteed. Het tekort aan werkkrachten doet zich daar o.a. bij de arbeidsintensieve suikerbietencultuur sterk gevoelen.

Bij de bietencultuur werd vroeger in Amerika zowel als in Nederland het bietenzaad in rijen gezaaid; de plantjes werden dan later op bepaalde afstanden van elkaar — om elkaar bij de groei niet te hinderen — op „hopen" gezet, waarna later deze hopen weer moesten worden uitgedund. Een groot deel van deze bewerkingen is een gevolg van het verschijnsel dat normaal bietenzaad een tot zes kiemen bevat.

Professor *Bainer* te Davis (Californië) propageerde daarom het idee om uitsluitend te zaaien met zaad dat slechts één kiem bevat. Hij trachtte dit te bereiken met „gesegmenteerd" bietenzaad[1]) waarbij de korrel, al naar gelang van de grootte, verdeeld werd in een zodanig aantal segmenten, dat ieder segment slechts één kiem bevatte.

De nadelen van deze methode waren, dat daarmede altijd beschadigde kiemen werden verkregen, dat de opkomst vaak slecht was en dat zeer ondiep moest worden gezaaid.

Ondanks de intensieve propaganda welke in de oorlogsjaren voor deze methode werd gemaakt en ook nu in Amerika nog wordt gemaakt[2]) en enkele verbeteringen welke nog werden toegepast, heeft deze segmenteermethode zich zelfs in Davis niet kunnen handhaven en is daar sedert 1946 weer verlaten.

Men past de eigenlijk veel meer voor de hand liggende methode toe om te zaaien met zaden welke (voornamelijk) slechts één kiem bevatten. De firma Kuhn en Co te Naarden heeft in deze het initiatief genomen en gebruikt bij hare proefnemingen het „gecallibreerde en gezeefde" zaad, waarvoor de fractie van 2.5 tot 3.8 mm uit het normale bietenzaad wordt afgezonderd. Deze fractie bevat een groot percentage zaad met slechts één kiem.

In Californië wordt thans reeds op 50—60 % van het areaal éénkiemig zaad toegepast, dat bij opkomst slechts 10—20 % „dubbele" bleek op te leveren, welke men eenvoudig laat staan omdat daardoor de opbrengst niet noemenswaard wordt beïnvloed.

Het „éénkiemig zaad" is uiteraard zeer licht in vergelijking tot de grotere fracties, hetgeen moeilijkheden geeft bij het werken met de precisie-zaaimachine, welke door het opwirrelende zaad dikwijls verstopt. Om aan

dit bezwaar tegemoet te komen wordt het zaad nog gepolijst, waarvoor in Californië verschillende fabriekjes zijn opgericht.

Per ha te verbouwen land zijn van dit zaad slechts 7 kg nodig, tegen van het normale zaad 15 kg. Een bezwaar dat aan het werken met dit éénkiemige zaad verbonden is, spreekt wel zeer duidelijk, indien men bedenkt, dat vroeger — in jaren van slechte kieming — het kleine zaad werd weggegooid.

Men moet echter bij toepassing van deze methode wel van zeer goede kieming verzekerd zijn, waarvoor een daarop gerichte scherpe selectie, naast die voor een maximale suikeropbrengst, noodzakelijk is.

Het is dan ook begrijpelijk dat er in ons land tegen het gebruiken van éénkiemig zaad, dat zeer gevoelig is voor het „zaaibed", waarschuwende stemmen zijn opgegaan.

R. heeft dit als volgt scherp geformuleerd: „het al of niet slagen van het gebruik van eenkiemig zaad is in ons land in hoge mate afhankelijk van de structuur-toestand van de grond".

Daarom zullen wij in Nederland aangewezen zijn op twee-kiemig zaad, dat niet in zo sterke mate afhankelijk is van de weersomstandigheden bij het oogsten van het zaad en van de bewerkingen die het daarna moet ondergaan.

De resultaten zullen daarbij uiteraard verschillend zijn van die, welke in Californië worden verkregen.

Dit vraagstuk houdt volgens het in Februari te Brussel gehouden congres van het Instituut International des Recherches Betteravières, in alle landen de gemoederen sterk bezig.

Men werkt in ieder geval op het „gezeefde en gepolijste" zaad, doch de definitieve oplossing is nog niet gevonden.

A. L. van Scherpenberg.

[1] R. in „De Suikerbiet" 1, 1—6 (1948, no. 7).

[2] Through the leaves 35, 4 (1947, no. 1). Hierin wordt een verlaging der kosten van 25 % berekend voor het hopen zetten; het trimmen dat nu, door de ijle stand van het gewas met een langstelige schoffel kan geschieden, zou de kosten nog eens met 25 % verlagen.

In totaal wordt de onkostenrekening met 50 % gedrukt bij het gebruik van gesegmenteerd zaad (Uit the intern. Sugar 49, 34 (1948)).

Boek aankondigingen

613.2 : 614.31

S. Blumenthal, Food Products. Chemical Publishing Co Inc., Brooklyn 1947, 10 x 22 cm, 996 pp., $12.—.

De eerste zin van de inleiding geeft volkomen het karakter van dit boek weer. „This book is written for everybody interested in the preparation of food from the manufacturing plant-executive the foodchemists and the foodsalesman right down to the housewife".

Het overgrote gedeelte der 996 bladzijden wordt in beslag genomen door recepten voor bereiding van alle mogelijke levensmiddelen op grote en kleine schaal. Vaak maakt dit boek de indruk van een kookboek. Ook aan warenkennis, conservering, hygiëne van het bedrijf, drogen en bevriezen van levensmiddelen, zijn hoofdstukken gewijd.

Analytische gegevens omtrent samenstelling evenals technologische gegevens, ontbreken echter vrijwel geheel.

De uitvoering is uitstekend. De prijs hoog!

E. Beljaars.

* * *

621.039 : 623.454,9.

Prof. Dr. *G. J. Sizoo,* hoogleraar aan de Vrije Universiteit te Amsterdam, Atoomenergie. Natuurwetenschappelijke reeks no. 1, Monssault's Uitgeverij, Amsterdam 1946, 95 pp., 6 afbeeldingen, 16 x 22 cm, *f* 3.25.

Gisteren: een belangwekkend onderwerp uit de theoretische natuurkunde.

Heden: het schrikbeeld van de atoombom.

Morgen: het uitgangspunt van een ongekende industriële en maatschappelijke omwenteling.

Dit is het motto, waaronder schr. dit boek aankondigt. De ontwikkeling van gisteren wordt geschetst met weglating van alle boven het begrip van de leek uitgaande bijzonderheden op een wijze, die de ervaren docent verraadt. Aan de uitwerking van het schrikbeeld van heden, de atoombom, wordt een apart hoofdstuk gewijd, dat aan de catostrophale gevolgen van een atoomaanval geen twijfel laat bestaan. De mogelijkheden van een industriële en maatschappelijke omwenteling liggen echter nog grotendeels in de windselen.

Een sterke uitbreiding van de winning van energie is het enige wat met zekerheid kan worden voorspeld, maar deze zal vermoedelijk voor de gebruiker weinig sensationeels opleveren. Het vrijkomen van grote hoeveelheden steenkool voor andere doeleinden, bijv. de chemische industrie, kan als groot secundair voordeel worden beschouwd.

Van meer wetenschappelijk belang is het winnen van nieuwe transuranen en van radicactieve isotopen van talrijke elementen op verruimde schaal. Deze radioactieve isotopen kunnen bijv. als indicator dienen bij het onderzoek van chemische evenwichten, waarbij atomen worden uitgewisseld, en processen, waarbij stromings- en reactiesnelheden worden bestudeerd. Op medisch-biologisch terrein is de toepassing van interne bestraling door radioactieve isotopen, die in een bepaald orgaan grotendeels worden geadsorbeerd, zoals bijv. jodium op de schildklier, van belang, evenals de toepassing van radioactieve indicatoren. Deze toepassingen zijn grotendeels niet nieuw, maar kunnen met behulp van de uraanzuil sterk worden uitgebreid.

Het essentieël nieuwe van de atoomenergie blijft de kettingreactie van het kernsplijtingsproces, dat voor de neutronen in stand wordt gehouden.

M. C. Lebret.

* * *

536.

Prof. Dr. *E. C. Wiersma* †, Warmteleer. Derde druk, Martinus Nijhoff, 's Gravenhage 1946, 120 blz, 59 figuren, 24 × 16 cm, *f* 5.90.

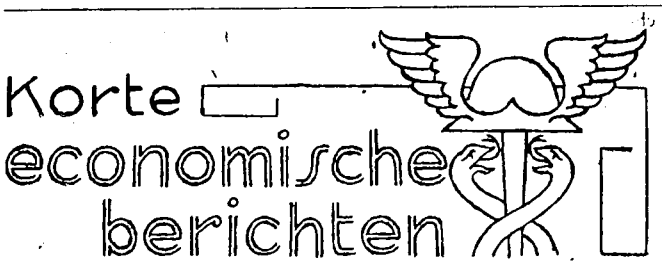
De collegestof van de schijver, de jong gestorven Delftse hoogleraar, is in dit boekje samengevat. Dit bepaalt het karakter ervan: de nadruk valt op een juist begrip van de grondbeginselen, terwijl technische détails en toepassingen in het algemeen slechts kort behandeld worden. De doelstellingen worden op blz. 1 als volgt aangegeven:

1. de begrippen uit de warmteleer, waarop de experimentele gegevens der thermodynamica berusten, duidelijk te maken;
2. een inleiding te vormen voor de toepassing in de techniek en het laboratorium van de besproken methodes.

Naar het oordeel van de recensent beantwoordt het boekje zeer goed aan deze doelstellingen. Een kort overzicht van de inhoud moge hier volgen.
Het eerste hoofdstuk geeft een interessante schets van de historische ontwikkeling van de begrippen temperatuur en hoeveelheid warmte. De volgende twee hoofdstukken behandelen de principes, die aan de thermische en calorimetrische meetmethodes ten grondslag liggen; de gebruikte toestellen worden in het kort beschreven. Hoofdstuk IV is gewijd aan het verkrijgen van constante temperaturen van iedere hoogte tussen — 272 en + 1500 °C, hoofdstuk V aan de kinetische gastheorie en aan de theorie van de soortelijke warmte. Hoofdstuk VI tenslotte bevat een korte discussie van de toestandsvergelijking, in het bijzonder die van Van der Waals.

De beide laatste hoofdstukken, waarin enkele toepassingen van de kinetische gastheorie en de theorie der sterk verdunde gassen worden besproken, zijn in deze derde druk om technische redenen weggevallen.

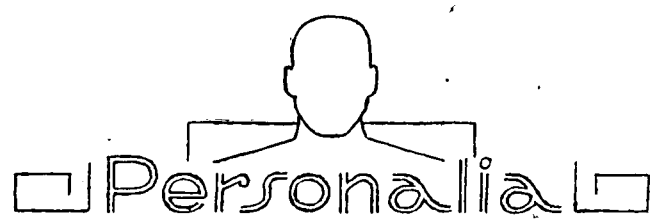
J. H. D. Heine.



Aanwijzigingen voor het overleggen van documenten in verband met de Marshall-hulp aan Nederland

De Centrale Dienst voor in- en uitvoer van het Ministerie van Economische Zaken heeft in een publicatie een aantal aanwijzingen gegeven welke ten doel hebben om de Amerikaanse hulp-verlening voor ons land zo volledig mogelijk te doen slagen. Deze aanwijzingen betreffen o.a. de documenten welke voor iedere invoer in Nederland, waarvoor dollars moeten worden betaald, ten behoeve van de Economic Cooperation Administration nodig zijn, een omschrijving der documenten, de wijze van inzameling, indiening en ontheffingen, en het geheel besluit met een beroep op allen, die bij deze importen zijn betrokken om door hun medewerking de extra-inspanning en arbeid, die de situatie, zowel van het bedrijfsleven als van de overheid, vergt, volledig tot hun recht te laten komen.

Wij beschikken ten behoeve van onze lezers over een beperkt aantal exemplaren van deze publicatie. Lezers die hiervoor belangstelling hebben kunnen een of enkele exemplaren daarvan aanvragen aan het Redactiebureau van het Chemisch Weekblad, Lange Voorhout 5, telefoon 110744.



Ir. L. C. W. Bornhaupt ('s-Gravenhage) is benoemd tot chemicus bij de N.V. Technisch Adviesbureau te Eindhoven.

* * *

Aan de Universiteit van Amsterdam is geslaagd voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak pharmacie, mejuffrouw H. Jansen.

* * *

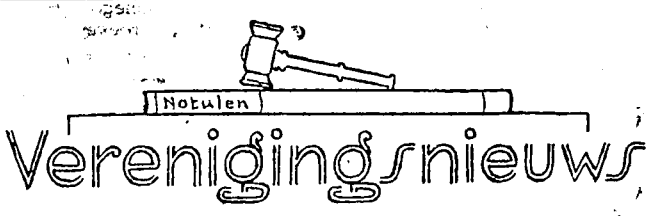
Aan de Universiteit te Groningen is geslaagd voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde, letter l, de heer H. T. Waterbolk.

* * *

Aan de Universiteit te Leiden is geslaagd voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde, letter f, de heer P. Cossee; idem letter l, mejuffrouw E. J. Guittard; idem voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak pharmacie, de heer P. Siderius.

* * *

Aan de Universiteit te Utrecht zijn geslaagd voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde, letter l, mevrouw M. Kreykamp—van Wessem en de heer G. J. P. M. Hundscheidt; idem letter k, mejuffrouw M. Th. C. van Egmond en de heer L. Vlijm.



Mededelingen van het Secretariaat

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

100ste ALGEMENE VERGADERING

op 14, 15 en 16 Juli 1948
te HILVERSUM.

Voorlopig programma:

14 Juli:

14—17	uur	Sectievergaderingen in hotel Gooiland.
18	„	Warme maaltijd.
20	„	Ontvangstavond in de K.R.O.-studio, aangeboden door de Gooise Chemische Kring, opgeluisterd door voordracht, het Radio-orkest van Dolf van der Linden, annex rondleiding door de studio. Gezellig samenzijn met dans in het Palace Hotel van 23 uur af.

15 Juli:

10.15	uur	Voordracht, te houden door Ir. J. W. Bartelds (Centraal Planbureau), over „De toekomstmogelijkheden van de industrie in Nederland".
12	„	Ontvangst ten stadhuize.
13	„	Lunch in Hof van Holland.
14—17	„	Uitstapjes naar Loosdrecht (watersport, museum, orchideeënkassen), Hoge en Lage Vuursche of Muiderslot.
19—20	uur	Receptie door het Algemeen Bestuur van de Nederlandse Chemische Vereniging ter gelegenheid van het 45-jarig bestaan der Vereniging in Hotel Hamdorff te Laren.
20	„	Officieel diner in Hamdorff; na afloop dansen in de zomertuin.

16 Juli:

10.15	uur	Huishoudelijke Vergadering in Hof van Holland.
12	„	Lunch in het Palace Hotel.
14	„	Excursies naar N.S.F., Philips van Houten, Van Houten en de Centrale Ammoniakfabriek.

Verdere bijzonderheden volgen in het definitieve programma, dat omstreeks half Juni in het Chemisch Weekblad zal worden opgenomen.

Candidaat-leden per 1 Juli 1948

200: Douwenga (Dipl. ing. P. H.), Zeist, Boschkant 8, scheik. N.V. Metallic Industry te Hilversum; voorgesteld door de heer J. van der Graaf en Drs. J. M. Odekerken, beiden te Hilversum.

Adreswijzigingen, aanvullingen, enz. van de ledenlijst 1947

Blz. 29: Bahrfeldt (Ir. K.), Padalarang, Java (N. O.-I.), p.a. Papierfabriek Padalarang.
„ 30: Bedaux (F. C.), apotheker, Valkenswaard, Markt 31.
„ 35: Bosch (D. van den), chem. cand., Groningen, Piet Heinstraat 21 A.
„ 39: Burck (Ir. J. W. J.), Terborg, Hotel Lamers.
„ 42: Daniëls (Ir. C. A.), Amsterdam-Z., H. Jacobszstraat 3 belét.
„ 48: Goedhart (Dr. H.), Hilversum, Sterrelaan 66.
„ 69: Lee (Dr. P. J. van der), Gorinchem, Prins Hendrikstraat 7.
„ 84: Postma (Drs. G.), Schiedam, Aleidastraat 6 B.
„ 90: Schermerhorn (Prof. Ir. E. J. G.), Amsterdam-C., Prinsengracht 794 I.
„ 107: Weide (B. M. van der), Dordrecht, Rozenhof 19.

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 de 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 ƒ 20.—
b. voor leden in het buitenland . . . . . ƒ 22.—
c. voor buitengewone leden . . . . . ƒ 14.—
d. voor huisgenoot-leden . . . . . ƒ 5.—

in de gevallen a, b en d eventueel te vermeerderen met ƒ 10.— en in geval c met ƒ 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.

Examens voor Analyst en Materiaallaborant

Programma voor het examen ter verkrijging van het diploma van Analyst

Aan de lijst van rubrieken voor het analystexamen tweede gedeelte voor diploma A worden de volgende nieuwe rubrieken toegevoegd.

31. *Technische chemicaliën en wasmiddelen welke van belang zijn voor de textielindustrie.*

De candidaat dient een keuze te doen van 10 chemicaliën uit de onder *a* opgegeven lijst en dient tevens *twee* van de vier onder *b*, *c*, *d* en *e* opgegeven analysemethodes voor wasmiddelen te kiezen.

a. *Onderzoek op samenstelling (gehalte) of zuiverheid.*

1. Aluminiumsulfaat of acetaat of triformiaat.
2. Azijnzuur of mierenzuur of oxaalzuur.
3. Zoutzuur of zwavelzuur of phosphorzuur of salpeterzuur.
4. Natriumhydroxyde of kaliumhydroxyde of ammoniumhydroxyde.
5. Kalium-natrium-ammoniumphosphaat (meta-, pyro-, orthophosphaat, primair, secundair, tertiair) of oxalaat of persulfaat of acetaat.
6. Kalium-natrium-ammoniumcarbonaat of bicarbonaat.
7. Kalium-natrium-ammonium-chloride.
8. Kalium-natrium-ammoniumsulfaat of bisulfaat.
9. Natriumperboraat of percarbonaat of natriumperoxyde of waterstofperoxyde.
10. Natriummetasilicaat of waterglas.
11. Natriumhydrosulfiet of natrium-formaldehyde-sulfoxylaat.
12. Chloorkalk of bleekloog (Na-hypochloriet).
13. Magnesiumsulfaat of -chloride.
14. Chroomaluin of -chloride.
15. Formaldehyde.
16. Glycerol.
17. Ureum.

Litteratuur:

Bijv. F. P. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, Bnd. II, Quantitatieve Analyse. Franz Deuticke, Leipzig und Wien 1927.
E. Merck, Prüfung der Chemischen Reagenzien auf Reinheit. Darmstadt.
P. Heermann, Färberei- und textilchemische Untersuchungen. Julius Springer, Berlin 1940.

b. *Volledig zeeponderzoek.*

Percentage totaal vetzuur, vluchtige vetzuren, neutraal vet, onverzeepbaar, water, vrij en totaal alkali, harszeep, vulstof.

Van het vetzuurmengsel: stolpunt, joodgetal, zuurgetal en verzepingsgetal.

Litteratuur:

Voorschriften Vezelinstituut T.N.O.
Wasmiddelenbesluit.
P. Heerman, zie boven.
F. H. van Leent, Analyse en Warenkennis der voornaamste vette lichamen. D. B. Centen's Uitg. Mij. N.V. Amsterdam 1934.
E. Merck, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden für die Textielindustrie. Darmstadt.

c. *Chemisch onderzoek van gesulfoneerde oliën als bijv. Turksroodolie.*

Percentage vetzuur, organisch en totaal SO_3, water, sulfoneringsgraad.

Van het vetzuur de gebruikelijke constanten. Nagaan of Na- of NH_4-derivaat aanwezig is.

Litteratuur:

Zie sub a., ook publicaties in Melliand Textilberichte, Rayon Textile Monthly, American Dyestuff Reporter en Burton and Robertshaw, Sulphated Oils and Allied Products. London 1939.

d. *Chemisch onderzoek van gesulfoneerde vetalcoholen.*

Percentage vetalcohol, org. en anorg. gebonden sulfaat, voorts chloride en/of bicarbonaat, water.

Van de vetalcohol evt. hydroxygetal.

Litteratuur: Zie sub b.

e. *Chemisch onderzoek van oleïne.*

Zuurgetal, verzepingsgetal, joodgetal, verontreinigingen als ijzer, tin, zwavelzuur, Mackey getal (β-naphtol).

Litteratuur: Zie sub b., voorts normaalbladen.

Combinatie van rubriek 31 met rubriek 21a is verboden.

32. *Onderzoek van sterk- en apprêteermiddelen, onderzoek van textielhulpmiddelen. Elementaire kennis van kleurstofgroepen, verftechnische eigenschappen en echtheidsbepaling.*

a. Sterk- en apprêteermiddelen (òf aanwezig op de vezel òf als substantiemonster).
Hiertoe worden ook gerekend kunststoffen als polyvinyl- en polyacrylverbindingen, alsmede alkyd, ureum, formaldehyde en melanine-formaldehyde-verbindingen. Voorts wordt ook het aantonen van de meest voorkomende metaalzepen als bijv. van Ca, Mg, Zn, Fe en Al en van zeer kleine hoeveelheden Ca en Mn, beitsen, zuren en alkaliën op de vezel tot deze groep gerekend.

Litteratuur:

A.S.T.M. Standards on textile materials; P. Heermann, Färberei und textilchemische Untersuchungen, Julius Springer, Berlin 1940.
R. Houwink, Chemie und Technologie der Kunststoffe.
J. M. Skinkle, A systematic scheme of identification for organic finishing agents, American Dyestuff Reporter **35**, p. 449 no. 19 (1946).

b. Eenvoudige bepaling van textielhulpmiddelen. Voorts bepaling van hun bestendigheid tegen calcium- en magnesiumverbindingen.
Bij het examen zal voornamelijk de nadruk gelegd worden op reproduceerbare, op de practijk ingestelde proeven.

Litteratuur:

A.S.T.M. Standards on textile materials (Algemeen).
A.A.T.C.C.-jaarboeken (bevochtigend vermogen).
W. Herbig, Die Oele und Fette in der Textilindustrie (Calcium- en Magnesiumbestendigheid). Wiss. Verlagsges. m. b. H. Stuttgart 1929.
W. Kind, Fette und Seifen 1941, pg. 391. De wastechnische waarde van schuim (dispergerend en emulgerend vermogen).

c. Enige theoretische kennis van de verschillende bestaande kleurstofgroepen enz., voorts bekendheid met de stikstofbepaling volgens Kjeldahl (eventueel de gemodificeerde methode van Beet en Balcher) en tevens enige bekendheid omtrent de uitvoering van de pH-meting en omtrent macromoleculaire stoffen.

33. *Chemisch, microscopisch en viscosimetrisch onderzoek van textielvezels.*

a. Chemische, microscopische kwalitatieve vezelanalyse van wol, katoen, linnen, jute, kapok, viscose- en acetaatkunstzijde, melkwol, glasvezel, nylon.

Litteratuur:

A.A.T.C.C. handboeken.
B. Luniak, Die Untersuchung der Textilfasern. Verlag AG. Gebr. Leemann & Co., Zürich 1945.
A.S.T.M. Standards on textile materials.
Verschillende handboeken en publicaties in textielvakbladen.

b. Kwantitatieve vezelscheiding.

Litteratuur: Zie boven.

c. Aantonen van vezelbeschadigingen.
1. Microscopisch (o.a. Krais en Markert — Congorood test — Allwörden, Pauly, Becke).
2. Viscosimetrisch (opl. cellulose cuoxam en NaOH).

Litteratuur:

Zie a en A. Herzog und P. A. Koch, Fehler in Textilien, ihre Erkennung und Untersuchung. Melliand Textilberichte **18**, p. 429, 505, 593, 701, 785, 869, 965 (1937); **19**, 157, 245, 337, 425 (1938). Voorschriften Vezelinstituut T.N.O.

Chemische Kringen

Haagse Chemische Kring. Excursie. Zaterdagmiddag 19 Juni a.s. zal een excursie worden georganiseerd naar de Koninklijke Nederlandsche Hoogovens en Staalfabrieken N.V. te IJmuiden.

Kosten per persoon zijn *f* 3.—.

Vertrek van het Buitenhof per autobus om half één precies, na verzamelen bij het standbeeld.

Beperkte introductie is mogelijk indien plaatsruimte aanwezig is. Bij een te groot aantal aanvragen zal het lot beslissen. De leden gaan natuurlijk voor.

Het plan bestaat na afloop gemeenschappelijk te dineren in het restaurant „'t Jachthuis" v.h. Baulig, Kettingstraat 9, op eigen kosten.

Zij, die aan deze excursie wensen deel te nemen, worden verzocht zich voor 9 Juni op te geven bij Dr. J. G. Frielink, Groot Hertoginnelaan 145, Den Haag, Tel. 335890.

Op de vergadering van 13 April 1948 hield Dr. *L. W. Jansen* een voordracht over *„Biologische synthese"*.

Spreker begon zijn voordracht met er op te wijzen, dat in de chemie na de periode van analyse de synthese gekomen is, maar dat een analoge ontwikkeling in de biochemie nog moet beginnen. Hier heeft men nog maar veel feitenmateriaal: men kent de „duigen" van de cel, maar de „ton" niet. De oorzaken hiervan zijn:

1. velen kennen de cel vitale eigenschappen toe, die chemisch of physisch niet te verklaren zijn,
2. vele biochemici zoeken naar verdere analyse en laten theorie en hypothese buiten beschouwing,
3. men gelooft niet in de oplosbaarheid van het probleem.

Spreker ziet de toestand hoopvoller, immers de cel is zichtbaar, dus bestudeerbaar en tot de cel kan de veelzijdigheid van mens, dier en plant worden herleid. Er is veel chemisch feitenmateriaal aanwezig. De cel bereidt slechts een zeer klein gedeelte van de bekende organische stoffen, nl. eiwitten, lipoïden, koolhydraten.

Alles wat leeft groeit. Zegt men nu: groei is celdeling, dan verschuift men slechts de moeilijkheid. Men moet een verklaring geven voor het feit, dat de cel-materie, zich zelf maakt.

Tot dusverre heeft men twee verklaringen gegeven voor het ontstaan van de natuurlijke celbestanddelen; beiden zijn onhoudbaar. De eerste verklaring berust op de enzymwerking. Enzymen kunnen nl. niet alleen splitsingen teweegbrengen, maar onder bepaalde voorwaarden ook syntheses. Zo kan het enzym emulsine uit glucose en methylalcohol β-glucoside maken, doch deze reactie verloopt slechts bij hoge alcoholconcentratie, hetgeen in het organisme onmogelijk is. Bovendien zijn slechts zeer weinig enzymen omkeerbaar werkzaam. Volgens de tweede verklaring ontstaan de natuurproducten door trapsgewijze overgangen uit meer eenvoudige verbindingen. Vele van de tussenproducten hangen echter volkomen in de lucht, terwijl voor iedere tussentrap in de cel weer andere omstandigheden zouden moeten heersen.

Spreker begint daarom met een schone lei; hij kijkt naar het zetmeel als de in de planten voorkomende reservestof en naar het voor hetzelfde doel bij het dier aanwezige glycogeen. Deze twee stoffen leveren door hydrolyse glucose en deze glucose beschouwt hij als de uitgangsstof voor de biosythese, waaruit de cel met de haar eigen katalytische oppervlakken en structuren de celbestanddelen opbouwt. De biosynthese heeft plaats aan langgerekte ketens of platte vlakken van glucosemoleculen onder de invloed van nucleïnezuren als synthetisator of matrijs.

Er ontstaan nu meer complexe verbindingen uit de glucosemoleculen, terwijl de helft van ieder glucosemolecuul in CO_2 wordt omgezet en de zo nodige energie voor het proces levert. Spreker veronderstelt, dat de C-atomen 1, 2 en 3 voor de synthese worden gebruikt en dat de andere C-atomen van het glucosemolecuul in CO_2 worden omgezet. Langs de matrijs wordt molecuul voor molecuul omgezet, de synthese verloopt als een reeks oxydo-reducties, waarbij de moleculen aan elkaar gebonden blijven, zodat geen tussenproducten ontstaan.

Spreker demonstreerde met behulp van door hem opgestelde schema's een aantal syntheses. Daarbij bleek, dat het niet in de natuur voorkomen van bepaalde hexosen, pentosen, uronzuren en alcoholen met de opgestelde hypothese in overeenstemming is.

Bij de vereniging van de halve glucosemoleculen kunnen ook N- of S-atomen worden aangehecht en kunnen eveneens benzeenringen worden gevormd. Toegelicht werd, dat voor de vorming van ingewikkelde moleculen, zoals penicilline en streptomycine, sprekers theorie een verklaring kan geven. Sprekers synthetisator zou dus het levenselement zijn.

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:

Schouwenburg en Wassink, Het chemisme der ademhaling.
Hückel, Theor. Grundl. d. org. Chem. I en II.
Ihle, Leerb. d. bijzondere dierkunde.
Symposium Kleven en plakken, 1942.
K. Blokhuis, Leerb. v. h. gasfitten.
A. Schäger, Einrichtung u. Betrieb eines Gaswerkes.
G. A. Brender à Brandis, De scheik. v. h. gasbedrijf.
A. Rasche, Lehrb. f. Installateure u. Techniker des Gasfaches.
Abegg's Handb. d. anorg. Chemie.
Ullmann, Enzyklop. d. tech. Chemie, 1e of 2e Aufl.
Krause u. v. Grosse, Die Chemie d. Metall-org. Verbindungen.
Meyer—Jacobson, Lehrb. d. org. Chem.
R. Ripa, Die Ketinstoffe, 2e druk 1937.
Engineering index 1930 t/m 1944.
Anal. gewichtendoos.
Recueil 1940—1946.
Remy, Lehrb. d. anorg. Chemie II.
2 kg bismuthnitraat.
Epidiascoop.
J. Am. Chem. Soc. **63**, no. 1, 2 en 3 (1941); **66**, no. 4, 5, 6 (1944) en **67** (1945).
Chem. Abstracts 1940 van no. 10 af, 1941 en 1945.

Ter overneming aangeboden.

1 electr. exhaustermotor m. afzuigkap en vliegwiel. 220 V wisselstr. ¼ pk.
Grijns, Research on vitamins.
E. J. Holmyard, Makers of chemistry 1931.
Lewis, A system of phys. chemistry 3 dln., 1922—1924.
Eddington, Stars and atoms 1927.
M. Dolch, Betriebsmittelkunde f. Chemiker 1929.
Benecke, Bau u. Leben d. Bakterien 1912.
Hutchison Stirling, The secret of Hegel.
Enkele kilogrammen ammoniumpersulfaat, gedeeltelijk pro analyse.

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. 20.

Bij het Energiebedrijf (afd. Gas) der gemeente Rotterdam kan een scheikundig ingenieur worden geplaatst.

Octrooibureau Vriesendorp & Gaade, Koninginnegracht 71, 's-Gravenhage vraagt een scheikundig ingenieur, Dr. of Drs. in de chemie.

Het Centraal Laboratorium der P.T.T. vraagt voor een op te richten chemische afdeling een jong chemicus (Ir. of Drs.).

Een scheikundige gevraagd voor oorspronkelijk chemisch researchwerk op het gebied van sporenelementen in Utrecht.

Agenda van Vergaderingen

29 Mei	Rotterdamse Chemische Kring (Rotterdam): Prof. Dr. F. Kögl, Het vraagstuk der tumorproteïnen. Viering 35-jarig bestaan. Zie Chem. Weekblad, pg. 284.
1, 2, 3 Juni	Internationaal congres over analytische chemie (Utrecht). Zie het volledige programma in Chem. Weekblad, pg. 182 en 213.
12 Juni	Nederlandse Natuurkundige Vereniging (Groningen): Zomervergadering. Zie het volledige programma in Chem. Weekblad, pg. 242.
19 Juni	Haagse Chemische Kring. Excursie naar de Koninlijke Nederlandse Hoogovens en Staalfabrieken N.V. te IJmuiden. Zie Chem. Weekblad, pg. 296.