

CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSE CHEMISCHE VERENIGING

INHOUD

	Blz.		Blz.
Verhandelingen, Overzichten, Verslagen	693	Verenigingsnieuws	708
Dr. G. Salomon, Reacties aan de dubbele binding II. Radicaalreacties en polymerisatie.		Mededelingen van het Secretariaat. — Examens voor Analyst. — Secties. — Chemische Kringen.	
Dr. I. Lifschitz, Fysisch-chemische grondslagen der bioluminescentie.		Mededelingen van verschillende aard	710
Uit Wetenschap en Techniek	702	Vraag en Aanbod	711
Insecticiden: Dr. Th. M. Meijer, Rotenoïde verbindingen.		Ingezonden	712
Boekbesprekingen	704	Opmerkingen over toegepast natuurwetenschappelijk onderzoek.	
Korte economische berichten	707	Aangeboden betrekkingen	712
Personalia	708	Gevraagde Betrekkingen.	712
		Agenda van Vergaderingen	712

Verhandelingen, Overzichten, Verslagen

Reacties aan de dubbele binding II.

Radicaalreacties en polymerisatie

door G. Salomon.

(Mededeling no. 117 van de Rubber-Stichting.)

A survey is given on recent trends in radical chemistry and their significance for rubber synthesis. Radical formation in bulk and emulsion polymerisation is discussed. The practical importance of the "gel effect" on the delay of chain termination reactions is pointed out. Examples are given on the absolute rate of reactions and on the interaction between radicals and molecules.

Factors influenced by low temperature polymerisation of butadiene are separated from temperature independent phenomena. From a systematic comparison of substituted butadiene polymers the influence of methyl- and polar groups on polymer flexibility can be deduced. The inherent undesirable effect of vinyl- and phenyl groups in GR-S is illuminated by these examples. The properties of oil-resistant rubbers and the synthesis of butylrubber are briefly integrated into the picture.

Inleiding.

Hebben wij ons in het eerste gedeelte hoofdzakelijk bezig gehouden met de interpretatie van reacties, die van oudsher in de praktijk van de organisch chemicus thuis horen, thans zullen wij enkele aspecten bekijken, uit een gebied, waarvan de technologie nauwelijks twintig jaar oud is en waar de theoretische basis pas sedert enkele jaren vaste vorm heeft gekregen. Koningsberger¹⁾ heeft 10 jaar geleden in dit tijdschrift een literatuurstudie over de synthese van rubber gepubliceerd. Typerend voor de snelle groei van onze kennis is, dat in dit vrij volledige betoog het begrip „vrije radicalen” in het geheel niet genoemd wordt. Het is vooral aan de tijdens de oorlog in de Verenigde Staten ontwikkelde productie van synthetische rubber te danken, dat wij nu over een „mer à boire” van gegevens beschikken. Immers men heeft toen met gulle hand middelen voor fundamenteel researchwerk gefourneerd, een investering, die niet alleen voor de rubberindustrie, maar nog meer voor de plastics productie resultaten heeft opgeleverd.

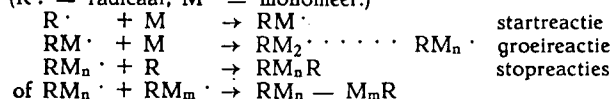
Doch ook Engeland en Duitsland hebben belangrijk bijgedragen tot de nieuwe inzichten. Bij de Rubber-Stichting zijn in dezelfde periode proeven op bescheiden schaal verricht, met het doel de octrooi-literatuur op dit gebied beter te kunnen beoordelen^{2-4) 7)} en bovendien, om een beter inzicht in het verband tussen de structuur van het polymeer en zijn mechanische eigenschappen te verkrijgen^{5) 6)}.

Wij zullen in dit betoog een drietal research richtingen bespreken: 1. de kinetika van het polymerisatie procédé, vormende de gemeenschappelijke basis voor plastics en rubber-synthesen. 2. Hieruit vloeien bepaalde aspecten voort over de wisselwerking tussen radicalen en olefinen, die logisch aansluiten bij deel I van ons overzicht. 3. De daarop volgende discussie over de synthese van rubber moeten wij correleren met enkele opmerkingen over mechanische en fysische eigenschappen om de vooruitgang op dit gebied te kunnen zien. Tenslotte zullen wij nog in het kort de synthese van bepaalde soorten rubber met behulp van polaire polymerisatiereacties vermelden.

1. Kinetica van het polymerisatieprocédé.

a. *Het reactieschema.* Reeds 10 jaar geleden heeft men het volgende schema opgesteld:

(R. = radicaal, M = monomeer.)

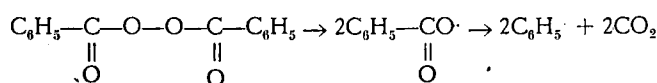


Inmiddels is om ieder van deze drie kernen een ingewikkeld geheel van wetenschappelijke en technische vakbegrippen gegroeid.

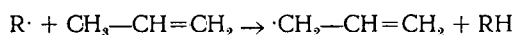
Het ontstaan van radicalen is op zichzelf een gecompliceerd systeem van ketenreacties. In bepaalde gevallen (bijv. bij styreen) kan men de „start” ook zuiver thermisch teweegbrengen. Een methode, nuttig voor het bepalen van absolute reactiesnelheden, is de initiatie met UV licht. Hierbij komt één van de π -electronen in aangeslagen toestand. Zeer recent ⁸⁾, en veel belovend voor het onderzoek bij zeer lage temperaturen, is nog de initiatie met behulp van neutronen.

Het voornaamste doel van de kinetische onderzoeken was echter een verband te vinden tussen de gemiddelde polymerisatiegraad $\bar{P}$, de groei en de stopreacties. Enkele aspecten uit deze studies, die voor de praktijk van belang zijn, zullen wij nu in het kort bespreken.

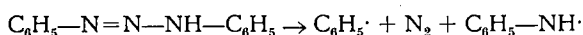
b. *Het ontstaan van radicalen* ⁹⁾. Peroxyden ontleden gemakkelijk bij het verwarmen. Voor benzoyl peroxyde kunnen wij dit als volgt formuleren:



Er kunnen dus twee verschillende radicalen ontstaan, het zeer reactieve phenyl $\text{C}_6\text{H}_5\cdot$ en het veel minder agressieve benzoyl radicaal $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}\cdot$. In het gunstigste geval reageren deze stoffen met de dubbele binding en zetten zodoende het olefine in een radicaal om. In de praktijk blijkt de zaak veel ingewikkelder, o.m. omdat het radicaal in sommige gevallen met een waterstofatoom in allyl-positie reageert:

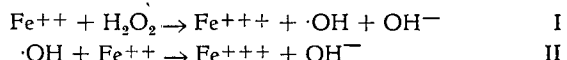


Het nieuwe allyl radicaal is door resonantie gestabiliseerd en derhalve weinig reactief ¹⁰⁾. Zo vonden wij bijv. dat peroxyden de blok-polymerisatie van isopreen slechts onvoldoende „katalyseren”, in tegenstelling met de van ouds bekende werking van peroxyden op styreen. Het lukte ons echter, in navolging van Russische onderzoekers, in diazoverbinding en bijv. diazoaminobenzeen een nieuwe bron van radicalen te vinden. Deze radicalen zijn in staat niet alleen vinylverbindingen maar ook diënen te polymeriseren. Het met de dubbele binding reactieve radicaal is hier waarschijnlijk het phenyl

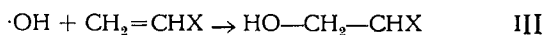


In oplossing of in blok-polymerisatie is men dus aangewezen op stoffen, die bij kamertemperatuur nog stabiel zijn en pas bij verwarmen ontleden, anders zou het amper mogelijk zijn de leverancier van radicalen in het olefine op te lossen. Nieuwe mogelijkheden doen zich echter voor bij emulsies. Men kan hier gebruik maken van het feit, dat H_2O_2 en perzuren onder

invloed van metaalzouten het $\cdot\text{OH}$ radicaal leveren, hetgeen volgens *Haber* en *Weiss* een eenvoudige „electronenovergang” is:



De tweede reactie wordt nu volgens *Evans* en medewerkers bij aanwezigheid van een olefine voorkomen door:



Het olefine is in een nieuw radicaal omgezet, dat voor de groei van de reactieketen zal zorgen. Reactie I heeft reeds een kleine activeringsenergie, bij meer ingewikkelde „redox” systemen heeft men kunnen bereiken, dat deze startreactie in glycol-water mengsels reeds ver beneden 0°C plaats heeft. Een resultaat, dat van grote betekenis bleek te zijn voor de synthese van „cold rubber”.

c. *De groei- en de stopreactie.* In het gunstigste geval zal nu het radicaal $\text{RM}\cdot$ een macromolecuul kunnen opbouwen. Tal van onderzoeken van vinylverbindingen zijn erop gericht geweest het bestaan van genoemd inleidend mechanisme te bewijzen. Toch hebben deze onderzoeken weinig invloed gehad op de technische ontwikkeling. Eén van de redenen is het feit, dat men bij kinetische onderzoeken meestal genoegen neemt met een onvolledig gepolymeriseerd product. Immers het monomeer is in laboratoriumproeven gemakkelijk te verwijderen. Bovendien zijn veel van deze proeven in oplossing gedaan, een methode die voor de techniek meestal te kostbaar is. Zo heeft men vrij laat één van de meest merkwaardige verschijnselen op dit gebied ontdekt.

Bij de polymerisatie van bepaalde vinylverbindingen, bijv. methacrylaten, lukt het niet de temperatuur in het reactievat constant te houden. Werkt men in een thermostaat bij 50°C dan neemt men (afhankelijk van de hoeveelheid peroxyde) na 1, 2 of 3 uur een plotselinge stijging van de temperatuur van $120-150^\circ\text{C}$ waar. Opvallend is nu, dat deze hevige reactie, die onder iets gewijzigde omstandigheden in een explosie kan overgaan, pas optreedt als de viscositeit van het reactiemengsel groot is. Nadat *Schulz* ¹¹⁾, *Kern* en hun medewerkers dit phenomeen beschreven hadden, mocht het Engelse onderzoekers, vooral *Melville* ¹²⁾ en *Norrish* ¹³⁾ gelukken, deze „autokatalyse” met geleringsverschijnselen te correleren. Men heeft argumenten om het effect in verband te brengen met een remming van de stopreactie. De groeiende radicalen $\text{Rm}_n\cdot$ worden minder beweeglijk en kunnen daardoor niet meer voldoende met elkaar botsen, maar nog wel monomeer adderen. Dit „gel-effect” verklaart waarschijnlijk ook het heftige karakter van de acrylonitril polymerisatie, die wij reeds 10 jaar geleden waargenomen hebben. Polyacrylonitril is in het monomeer onoplosbaar en geeft dus misschien op overeenkomstige wijze aanleiding tot vertraging van de stopreactie.

Voor de praktijk mogen wij een tweetal conclusies uit deze kinetische studies trekken. In de eerste plaats ligt voor de hand, dat het werken in waterige emulsies tot een beter thermoconstant blijven van de reactie zal leiden en ook het optreden van explosies hierdoor wordt voorkomen. In de tweede plaats kunnen blijkbaar kleine variaties in de bereidingswijze van invloed zijn op het verloop van het laatste gedeelte van de

reactie en daarmede ook op de uiteindelijke mechanische eigenschappen van het vinylpolymeer.

d. *Absolute snelheid van de reacties.* Met deze betrekkelijk oppervlakkige beschrijving van het polymerisatieprocédé heeft men natuurlijk geen genoeg genomen en pogingen gedaan de absolute snelheden van de reactieketens te bepalen. Dit lukte het eerst aan Bartlett¹⁴⁾ in de Verenigde Staten en aan Melville¹⁵⁾ in Schotland. In beide laboratoria onderzocht men dezelfde stof, vinylacetaat. De uitkomsten kwamen binnen de factor 10—40 overeen, hetgeen voor een eerste oriëntering bevredigend mag worden genoemd.

De methode berust op initiëren van de reactie met behulp van UV licht, dat door toepassing van een sector gedoseerd kan worden. De uit de metingen afgeleide gegevens moet men op vrij ingewikkelde wijze combineren met de resultaten van de met peroxyde gekatalyseerde polymerisatie. Ons interesseert hier alleen de orde grootte van de absolute waarden:

1. De concentratie van de groeiende radicaalketen $RM_n \cdot = 10^{-8}$ mol/l. Deze is dus zo klein, dat men het groeiende radicaal met geen enkele fysische methode kan aantonen.
2. De snelheid van de groei reactie $RM_n \cdot + M \rightarrow RM_{n+1} \cdot = 10^3$ mol/l sec⁻¹, dus 10^4 — 10^8 maal vlugger dan een „normale” dubbele omzetting bij $\pm 50^\circ$ C.
3. De snelheid van de stopreactie $RM_n \cdot + RM_n \cdot \rightarrow RM_{2n}R = 10^8$ mol/l sec⁻¹, dus nog eens 10^5 maal vlugger dan de groeireactie. Dit valt te begrijpen, want de groeireactie speelt zich af tussen radicaal + molecuul, terwijl de stopreactie tussen twee radicalen geen activeringsenergie nodig heeft. Alléén het feit, dat de concentratie van het groeiende radicaal zo klein is, maakt de stopreactie zeldzaam en daarmede de opbouw van macromoleculen mogelijk.
4. De kinetische ketenlengte, dus het aantal herhalingen van het groeiprocéde bedraagt $\pm 10^4$, hetgeen natuurlijk overeenkomt met de gemiddelde polymerisatiegraad.

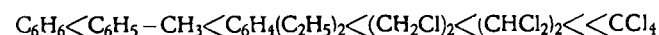
De verdere ontwikkeling van dit nieuwe „vak” geeft dan ook enig inzicht in de temperatuursfunctie van de ketenreacties. Gebleken is, dat naast kleine activeringsenergieën individuele sterische factoren van grote betekenis zijn voor de botsingen tussen radicalen en moleculen, die het gewenste resultaat opleveren. Welke chemische denkbeelden wij hieraan mogen vastknopen, zal thans worden aangestipt.

2. De reactie tussen radicalen en moleculen.

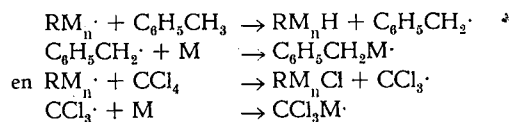
Wij hebben reeds opgemerkt, dat de radicalen onderling in reactiviteit sterk kunnen verschillen. Stabilisering door resonantie is hierbij zeker één van de essentiële factoren. Zo behoren de radicalen $CH_3 \cdot$, $C_6H_5 \cdot$ en $HO \cdot$ tot de meest reactieve stoffen, die wij kennen, terwijl $C_6H_5CH_2 \cdot$ en het klassieke $(C_6H_5)_3C \cdot$ niet geschikt zijn de opbouw van macromoleculen te katalyseren. Polariteit en sterische factoren vertroebelen enigszins dit beeld, zodat onze inzichten omtrent de reactiviteit van het radicaal $R \cdot$ met het monomeer M en de neiging tot groeien van het radicaal $RM \cdot$ nog min of meer empirisch zijn. Bovendien moeten wij nog rekening houden met een nevenreactie, de keten-overdracht reactie. Een radicaal

geeft dikwijls de voorkeur aan de reactie met een C—H of C—Cl binding boven de gewenste reactie met de dubbele binding. Dit kan funeste gevolgen hebben, waarop wij aan de hand van enkele voorbeelden nader willen ingaan.

Polymeriseert men styreen in oplossingen, dan neemt in benzeen de polymerisatiegraad $\bar{P}$ evenredig met de verdunning af. Andere oplosmiddelen hebben echter een meer dan evenredige werking op $\bar{P}$. Deze invloed op $\bar{P}$ neemt toe in de reeks



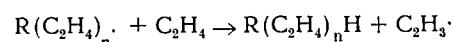
De verklaring moet gezien worden in een reactie van het type:



De groei van de keten komt voortijdig tot een eind door reactie met het oplosmiddel. Er ontstaat echter een nieuw radicaal, dat een nieuwe keten opbouwt. De totale reactiesnelheid, d.w.z. het verdwijnen van het monomeer vermindert niet, maar wel wordt $\bar{P}$ kleiner.

Volgens Nozaki¹⁶⁾ kan deze reactie zelfs bij afwezigheid van een oplosmiddel optreden.

Bijv. bij aethyleen



Hierdoor wordt de maximale waarde van $\bar{P}$ voor polytheen, PVC, PV-acetaat beslissend beïnvloed. In het extreme geval van isobuteen ontmoet een radicaal zoveel allylwaterstofatomen, dat het nauwelijks een kans krijgt aan de dubbele binding te adderen. Er ontstaat een allylradicaal, dat door resonantie tussen 3 vormen gestabiliseerd is en daarom weinig neiging vertoont de ketenreactie voort te zetten. Dit verklaart dus het feit, dat men isobuteen bij voorkeur met polaire katalysatoren polymeriseert.

Terwijl nu deze „chain transfer” reactie een meestal storende nevenreactie bij de opbouw van grote moleculen is, lukte het aan Kharasch¹⁷⁾ en medewerkers en aan een reeks industriële laboratoria (I.C.I., Du Pont, Shell)¹⁸⁾ op deze ontdekking een nieuw principe voor de organische synthese te baseren. Immers als het radicaal $MCCl_3$ slechts langzaam reageert dan wint de reactie $CCl_4 + \cdot MCl_3 \rightarrow \cdot CMCl_3 + \cdot CCl_3$ het van de polymerisatie. Het olefine wordt in het halogeen paraffine omgezet. Is M aethyleen, dan ontstaat dus $Cl-CH_2-CH_2-CCl_3$, een tetrachloorpropaan. Tal van moleculen XY kan men op deze manier aan olefinen en diënen adderen.

Gregg en Mayo¹⁹⁾ hebben de neiging van een oplosmiddel om een waterstof- (of chloor) atoom aan een groeiend styreen radicaal af te staan gemeten met behulp van $\bar{P}$ bepalingen aan het uiteindelijk gevormde polystyreen. Tabel I geeft enkele van hun cijfers weer.

Deze „transfer” constante is een maat voor de verhouding van de reactiesnelheden

$$\frac{RM \cdot + \text{oplosmiddel}}{RM \cdot + \text{monomeer}}$$

Men ziet, dat de invloed van de meeste oplosmiddelen zeer gering is. Zelfs in het geval van tetra

Tabel I.

„Transfer” constanten van koolwaterstoffen in de reactie met styreen bij 60° C (Gregg en Mayo).

benzeen	0.000 0018	cyclohexaan	0.000 0024
tolueen	0.000 0125	heptaan	0.000 042
i-propylbenzeen	0.000 082	decaline	0.000 04
triphenylmethaan	0.000 35	tetrachloor- koolstof	0.009
fluoreen	0.007 50	mercaptanen	2
pentaphenylaethaan	2		

is de relatieve reactiesnelheid van $RM\cdot + CCl_4$ slechts 0.9 % van de reactie $RM\cdot + M$. Om deze reden is tetra nog bruikbaar als oplosmiddel van styreen, al ontstaat dan een polymeer met een kleinere $\bar{P}$. De situatie verandert daarentegen met mercaptanen. De reactie $RM\cdot + XSH \rightarrow RMH + XS\cdot$ wint het van de groeireactie. De aanwezigheid van 0.1 % mercaptaan in de oplossing is reeds van invloed op $\bar{P}$ van het polymeer²⁰). Een toepassing van dit feit zullen wij nu bij de synthese van rubber bespreken.

3. De synthese van rubber.

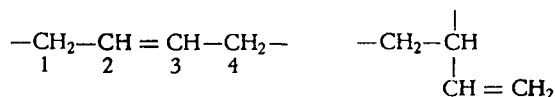
Twee groepen van synthetische rubber moet men onderscheiden: 1. Speciaal rubbers, die op grond van hun chemische samenstelling bepaalde eigenschappen bezitten, die de natuurrubber mist; 2. „General purpose” rubber, die men voor politiek-strategische en (of) politiek-economische reden maakt, doch die zuiver technologisch gezien in vele opzichten aan natuurrubber inferieur is. Deze tweede groep wordt tegenwoordig in de Westerse wereld alleen door de GR-S vertegenwoordigd. Van een totale rubberconsumptie van 2 miljoen ton/jaar neemt de eerste groep nauwelijks 5 % voor haar rekening, terwijl de GR-S met 340.000 ton wel een belangrijke factor is. Zonder een in de U.S.A. wettelijke bepaling voor de toepassing van GR-S in banden, zou echter de belangstelling voor dit product vooralsnog beperkt zijn.

Van chemisch standpunt bezien, geef ik de voorkeur aan de volgende indeling van de materie.

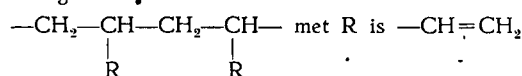
- Bereiding en eigenschappen van polybutadiënen, de chemisch reactieve component in GR-S;
- Het verband tussen structuur en mechanische eigenschappen;
- Rubbers met speciale eigenschappen.

a. Polybutadiënen.

Bij de polymerisatie van butadiënen kunnen twee structuureenheden ontstaan, 1,4- en 1,2-polymere groepen:



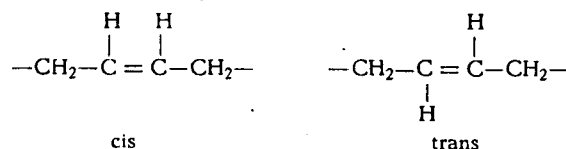
Een rubber volledig opgebouwd uit 1,4 eenheden zou een zeer regelmatige symmetrische ketenstructuur bezitten, terwijl een polymeer uit 1,2 eenheden opgebouwd afgeleid kan worden van een polyvinylverbinding:



Gebleken is nu, dat bij de polymerisatie van butadiënen met behulp van radicalen altijd de verhouding

1,4:1,2 eenheden 4:1 is, onafhankelijk van de tot nu toe bekende proefomstandigheden tussen temperaturen beneden 0° en 120° C. Een resultaat, dat de Amerikaanse rubberfabrikanten diep heeft teleurgesteld, want het bereiden van een zuiver 1,4-polymeer zou technisch van groot belang zijn. Deze ervaring is bovendien een onaangename verrassing geweest, immers bij de reactie met behulp van alkalimetalen is door het onderzoek van Ziegler c.s.¹⁾ al lang bekend, dat men de verhouding 1,4:1,2 groepen door de proefomstandigheden wel kan beïnvloeden.

Het 1,4-polymeer komt in een cis- en een trans-vorm voor:

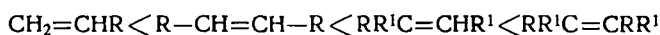


Uit de meest recente onderzoeken heeft men door middel van het infrarood onderzoek aanwijzingen verkregen, dat deze verhouding wel van de polymerisatietemperatuur afhankelijk is²¹⁾. Volgens de Amerikaanse auteurs bestaat de bij lage temperatuur gemaakte rubber, de z.g. „cold rubber” hoofdzakelijk uit de trans configuratie. In hoeverre dit feit voor de praktische toepassing van betekenis is, valt nog te bezien.

Duidelijk is de, zeer lastige invloed van de 1,2 groepen op de eigenschappen van het groeiende polymeer. Er bestaat een principieel verschil tussen vinylpolymeren en onverzadigde polymeren.

Vinylpolymeren beïnvloeden de groei van een keten slechts weinig. De dubbele binding van polydiënen wedijvert echter met die van het monomeer. De in eerste instantie uit butadiënen gevormde rechte keten addeert andere groeiende ketens, zodat uiteindelijk een zeer ingewikkeld vertakt netwerk ontstaat. Men kan dit overtuigend demonstreren door polymeren als functie van de opbrengst of (en) katalysatorconcentratie onderling te vergelijken. Men vindt achter elkaar de consistentie van olie, stopverf, rubber en brosse poeders.

Waarom zijn nu de vinylgroepen het zwarte schaap? Welnu, wij hebben in deel I de volgorde van de reactiviteit in polaire reacties leren kennen:



en bij de radicaalreacties is de reeks juist omgekeerd. (De theoretische verklaring voor dit feit is vrij ingewikkeld en nog niet in alle details duidelijk.) De vinylgroepen afkomstig van de 1,2-polymerisatie, zijn dus in hoofdzaak door hun reactiviteit verantwoordelijk voor het verlies aan regelmaat van de GR-S-keten. Het lijkt wel de moeite waard iets meer te vertellen over de op grote schaal gedane pogingen dit gebrek te overwinnen.

De Duitsers brachten oorspronkelijk een stug, „vernetzt”, dus hard en moeilijk verwerkbaar product op de markt. Door thermische oxydatie poogde men ad hoc deze Buna S in een voor de fabrikant van rubberartikelen aanvaardbare toestand te brengen. Omstreeks 1941 probeerde men in Duitsland een mengsel met minder butadiënen en meer styreen toe te passen (Buna SS). Dit bleek inderdaad beter verwerkbaar te zijn, maar ten koste van een verlies aan elasticiteit bij lage temperaturen. Een gebrek, dat

funeste gevolgen had tijdens de vermaarde, koude Russische winter. In het begin van 1943 was men ook in de U.S. bezig van de oude Buna-S formule af te komen en wel langs twee wegen: In de eerste plaats onderbrak men de reactie bij ca. 60 % omzetting en bereikte zodoende reeds een plastisch product. In de tweede plaats voegde men mercaptanen toe, die door „chain transfer” een grote invloed op de molecuul-grootte en daarmee op de vloeie-eigenschappen van de GR-S uitoefenden.

Het is vooral aan de scherpe analyse van deze reactie door Flory²²⁾ c.s. te danken, dat men in de U.S. al spoedig de vicieuze cirkel ontdekte, die in de toepassing van mercaptanen schuilt. „Chain transfer” immers betekent het maken van kleinere moleculen, die geenszins minder vertakt zijn. Wil men ketens opbouwen, die groot, maar tevens weinig vertakt zijn, dan dient men de secundaire reacties van de 1,2-vinylgroepen te voorkomen en niet ad hoc de structuur met mercaptanen te corrigeren. Dit lukte in het bijzonder door met redox systemen bij lage temperaturen te polymeriseren. De moeilijkheden, door de fabrikant bij de verwerking ondervonden, heeft men zodoende gedeeltelijk vervangen door een ingewikkelder en dus kostbare wijze van bereiding toe te passen. „Cold rubber”, alhoewel beter verwerkbaar dan GR-S, bezit onveranderlijk twee structurelementen, de 1,2-vinylgroepen en de phenylgroepen van het styreen, die hen voor toepassing in banden minder bruikbaar maken dan natuurrubber.

b. Structuur en mechanische eigenschappen.

Elasticiteit houdt nauw verband met de snelheid van terugvering. Een „rubber”, die traag terugveert mist alle praktische waarde. Gebleken is, dat een correlatief verband bestaat tussen het overgangspunt van de tweede orde, dit is de temperatuur waarbij het polymeer bros wordt (brittle point) en de veerkracht bij kamertemperatuur. Het „brittle point” van natuurrubber ligt bij -58°C . Een bruikbare synthetische rubber moet ook op dit punt met natuurrubber vergelijkbare eigenschappen bezitten.

Men kan nu op zeer eenvoudige wijze laten zien, hoe structuurfactoren deze polymeer-eigenschap be-

deren de beweeglijkheid van de ketens en daarmee de rubbereigenschappen.

De 1,2-vinylgroepen kan men eveneens als substituenten opvatten. In fig. 2 is het „brittle point” als functie van het gehalte aan 1,2-polymeer eenheden opgedragen. Men ziet welk een funeste invloed deze nevenreactie op de beweeglijkheid van de polybutadiën- en polyisopreenketen heeft.

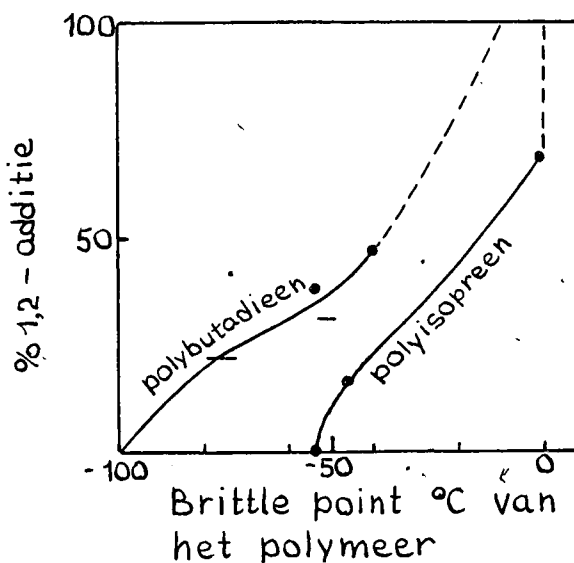


Fig. 2. De invloed van 1,2-additie op de beweeglijkheid van polydiënen.

Wordt bij de copolymerisatie een polaire groep in de keten gebracht, dan heeft deze eveneens een verhoging van het „brittle point” tot gevolg. Polybutadiën wordt pas bij -80°C bros, dus ongeveer een 25° lager dan natuurrubber (invloed van de methylgroep!). Deze extreme beweeglijkheid van de keten heeft waarschijnlijk een ongunstige invloed op bepaalde mechanische eigenschappen, hoofdzakelijk de trekvastheid. Door copolymerisatie met styreen kan men nu het „brittle point” op die van natuurrubber „stellen”. Verhoogt men de styreen-concentratie dan ontstaat „Buna SS”, die dus vanwege zijn geringe elasticiteit bij -30°C practisch een te beperkte bruikbaarheid in banden had. Geleidelijk aan ontstaan bij nog hogere styreen-concentraties in het mengsel, plastics die niet meer met natuurrubber concurreren, omdat ze een ander toepassingsgebied hebben.

Het ligt voor de hand, dat men alle denkbare variaties van dit twee componenten-systeem heeft onderzocht, om tot een met natuurrubber gelijkwaardige „general purpose” rubber te komen. Eén van de onoverkomelijke gebreken van GR-S is nog altijd het ontstaan van een te grote frictiewarmte in banden. Men is geneigd dit in verband te brengen met de polariseerbare phenylgroepen in GR-S. De suggestie vindt steun in het feit, dat geen van de bekende vinyl-componenten met polaire groepen (acrylestere, acrylonitril, chloorstyrenen) een essentiële verbetering in de warmte-ontwikkeling teweeg bracht. Evenmin lukt het betere rubbers te maken door een andere diënbasis te kiezen. In de reeks polybutadiënen, polyisopreen (natuurrubber) en polydimethylbutadiënen (methylrubber) komt het „brittle point” door de methylgroep hoger te liggen (zie fig. 2). Copolymerisatie bijv. met acrylonitril geeft drie reeksen

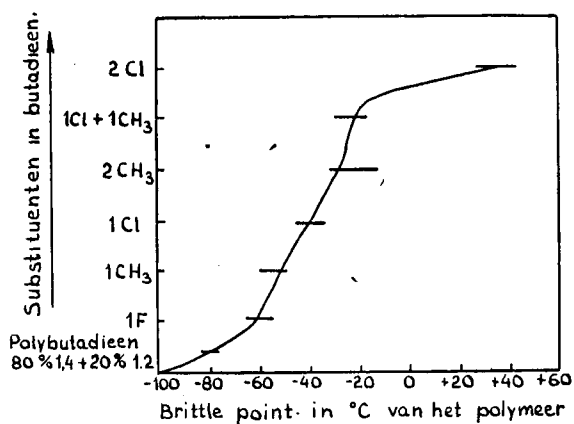


Fig. 1. De invloed van substituenten op de beweeglijkheid van polybutadiënen (half schematische weergave).

invloeden. In figuur 1 zijn de „brittle points” voor een reeks polybutadiënen, waarin één of meer H atomen door substituenten zijn vervangen, verzameld. Polaire groepen evenals volumineuse methylgroepen vermin-

polymeren, waarvan de minimum temperatuur van de elastische eigenschappen door het diën bepaald wordt, zie figuur 3. De copolymeren op methylrubber

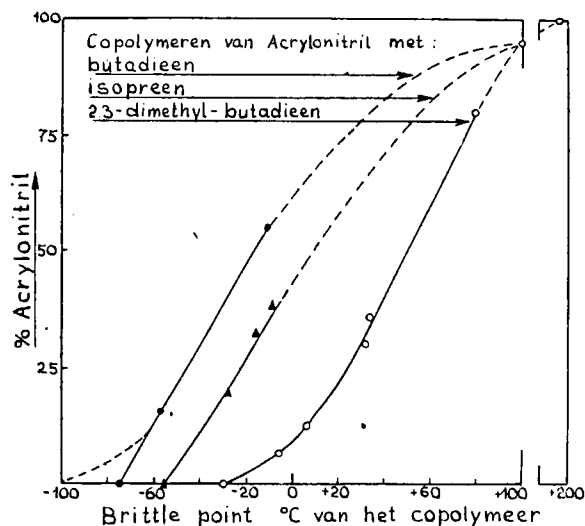


Fig. 3. De invloed van de acrylonitril concentratie op de beweeglijkheid van het copolymeer.

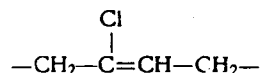
basis zijn dan ook plastics; terwijl wij deze in het oog springende invloed van het diën op de eigenschappen van het copolymeer reeds 10 jaar geleden hebben ontdekt, vonden wij pas door een onderzoek naar de temperatuursfunctie van de elastische eigenschappen het structurele verband, zoals dat in figuur 3 te zien is. De insider kan nu uit combinatie van zulke gegevens tal van voorspellingen doen over de kwaliteit van rubbers. Men is het dan ook in Duitse en Amerikaanse rubberkringen over de toekomstige ontwikkeling eens. Vervanging van butadiën in GR-S door een ander diën zal evenmin tot de noodzakelijke verbetering van de warmte-ontwikkeling bij GR-S leiden, als substitutie van styreen door andere vinylverbindingen heeft gebaat. De hoop van de GR-S fabrikant blijft op de bouw van een rechte polybutadiënketen gevestigd en men beschouwde verleden jaar „cold rubber” als de eerste stap in deze richting.

c. Rubbers met speciale eigenschappen.

Slangen voor benzinetransport uit natuurrubber vervaardigd voldoen niet aan de eisen van de praktijk. De rubber zwelt in benzine en verliest, in gezwollen toestand, zijn treksterkte. Een synthetische rubber, die minder in benzine zwelt, is dus een nieuw en welkom constructiemateriaal. Nu wordt deze wisselwerking tussen polymeren en vloeistoffen beheerst door de mengwarmte²³⁾. Natuurrubber zwelt weinig in vloeistoffen met polaire groepen en polymeren met polaire groepen zwellen weinig in aliphatische koolwaterstoffen. Het probleem is niet in eerste instantie de bestendigheid tegen benzine, maar het behoud van de elastische eigenschappen. De nitrilgroep heeft een klein volume maar een zeer groot dipoolmoment. Een nitrilgroep op 10–12 koolstofatomen is dan ook al voldoende om de zwelling van een polymeer in heptaan te verminderen (maar niet de zwelling in benzeen!). De 3 reeksen copolymeren, die volgens figuur 3 fundamenteel van elkaar in mechanisch gedrag verschillen, komen in hun geringere zwelling in benzine praktisch overeen²⁴⁾. Het acrylonitril copolymeer met butadiën, door de Duitsers ontdekt en

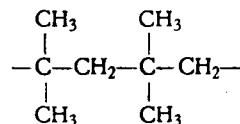
ontwikkeld, is nu in tal van variaties (Perbunan, Hycar) op de markt.

Een andere „oliestabiele” rubber is het door Carothers ontdekte polymeer van 2-chloorbutadiën (Neoprene). De C-Cl binding heeft een veel kleiner dipoolmoment als de CN-groep. Er is dan ook een chlooratoom op vier koolstofatomen nodig om de gewenste verlaagde zwelbaarheid in benzine te bereiken. Toch zouden wij de uitvinding van Carothers te kort doen, als wij ze slechts als „oliestabiele” rubber classificeerden. De vinylchloride binding



is arm aan π -electronen en daarom weinig reactief met ozon en zuurstof (zie deel I), een voor vele technische toepassingen, vooral in de vliegtuigbouw, belangrijk voordeel. Bovendien kristalliseert Neopreen onder rek en lijkt in dit opzicht op natuurrubber. Evenals natuurrubber kan het dan ook voor de bereiding van „pure gum” artikelen (ballons chirurgische handschoenen) worden gebruikt. De volumeprijs van Neopreen bedraagt echter meer dan het dubbele van die van natuurrubber, zodat alleen voor de genoemde technische voordelen het gebruik van Neopreen economisch verantwoord is.

De doorlaatbaarheid van rubber voor gasen wordt eveneens door polaire groepen verminderd, toch bleek hier een andere Duitse ontdekking, die in de U.S. verder ontwikkeld is, van groter praktisch belang. Polyisobuteen



(Oppanol) een thermoplast met rubberachtige eigenschappen, laat gas ca. 10 maal langzamer door dan natuurrubber. Door copolymerisatie met enkele procenten isopreen (dubbele bindingen) ontstaat de vulcaniseerbare butylrubber, die in de U.S. voor de constructie van binnenbanden veel toepassing vindt.

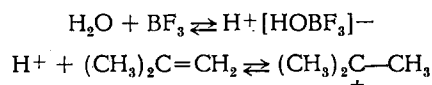
Van Amerongen²⁵⁾ lukte het plausibel te maken, dat de geringe diffusiesnelheid van gasen door butylrubber een gevolg is van de opeenhoping van volumineuze methylgroepen. De tussenmoleculaire krachten worden hierdoor verhoogd. Inderdaad ligt het „brittle point” met -45°C aanzienlijk boven die van natuurrubber, een feit, dat bij de toepassing van butylrubber binnenbanden in de Canadese winter aanleiding gaf tot onaangename verrassingen. Het wonderlijke aan deze indrukwekkende reeks uitvindingen, die in butylrubber culmineren, is wederom het behoud van „nog net voldoende” elasticiteit in combinatie met de bijzondere eigenschap, lage gasdoorlaatbaarheid. Voor de bereiding van butylrubber volgden de Amerikanen en Canadezen bovendien een volkomen afwijkende weg van de tot nu toe besprokene.

5. Polaire polymerisatiereacties.

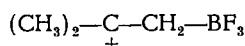
De dubbele binding in isobuteen is rijk aan π -electronen. Tal van polaire additiereacties zijn met dit nucleophile reagens mogelijk (zie deel I). Dikwijls neemt men hierbij een negatieve temperatuursfunctie van de reacties waar. Bij de synthese van grote moleculen met behulp van Friedel-Crafts kata-

lysatoren, is dit nu in extreme mate het geval. Polymerisatie van isobuteen bij +20° C leidt tot olieachtige producten, terwijl bij -50° C moleculen met $\bar{P} > 1000$ ontstaan, die de gezochte rubberachtige of plastics eigenschappen bezitten.

Het mechanisme van de reactie is minder uitvoerig bestudeerd dan dat van radicaal-reacties²⁶⁾. De groei van de keten hangt misschien af van sporen vocht. In dit geval zou dus het proton de katalysator kunnen zijn



maar ook het ontstaan van het complex



als primaire reactie lijkt niet uitgesloten. De groei van de ketens wordt nu, evenals bij de radicaalreacties, belemmerd door ketenoverdrachtreacties en afbraakreacties. Uit het feit, dat slechts bij zeer lage temperaturen macromoleculen ontstaan, mogen wij verwachten, dat de storende reacties een grotere activeringsenergie nodig hebben. Een tweede factor van betekenis is de exotherme en reversibele natuur van de startreactie, want de dissociatie van het complex wordt eveneens door temperatuursverhoging begunstigd. Er zijn hier nog veel raadsels onopgelost. Men weet, dat de aanwezigheid van diënen schadelijk is voor de reactie, toch lukte het de Amerikaanse onderzoekers de benodigde hoeveelheid isopreen (3—5 %) te copolymeriseren. Butadiëen bleek hiervoor iets minder geschikt.

Het academisch onderzoek is dus ook hier niet in staat gebleken het adembenemende tempo van de industriële ontwikkeling bij te houden. Niettemin begrijpt men, bij benadering, waarom de polaire katalyse de voorkeur verdient. Het zijn meestal moleculen die

gemakkelijk een allylwaterstof aan een radicaal afstaan, stoffen dus, die te reactief met radicalen zijn en die men met BF_3 of HF toch in lange molecuulketens kan omzetten. Tal van variaties, bijv. de combinatie styreen-isobuteen, zijn mogelijk en verruimen zodoende de kans polymeren met specifieke eigenschappen te bereiden.

6. Toekomstige ontwikkeling.

Welke voordelen kan nu de chemie en de technologie uit deze, zeer gespecialiseerde onderzoeken trekken? Ik durf te voorspellen, dat de gevolgen in uiteenlopende richtingen zullen liggen.

De organische synthese zal, door het werken met vrije radicalen in oplossing, haar arsenaal aan standaardreacties belangrijk uitbreiden. In de biochemie zal men de ervaringen, opgedaan bij de synthese van „cold rubber”, toepassen op de interpretatie van enzymatische reacties. Het academische onderzoek van polymeren krijgt van de industrie gehele staalkaarten van monomeren ter beschikking (bijv. methylacrylonitril was tot voor kort uitermate bezwaarlijk op de gebruikelijke manier te bereiden, terwijl het thans door de Shell-groep op eenvoudige wijze uit olie geproduceerd wordt) en men zal dus meer en meer tussen de bekende feiten kunnen interpoleren.

Verrassingen zijn vooral nog te verwachten door de combinatie van grondstoffen. In de rubbertechnologie bestaat veel belangstelling voor de combinatie rubber + kunsthars en rubber + (goedkope) vulstof. In de vezelindustrie ziet men niet alleen een sterke neiging kunst- en natuurvezel te combineren, maar bovendien zoekt men naar nieuwe reacties tussen kunstharsen en vezels. De ondervindingen het eerst opgedaan bij het bestuderen van rubberreacties en rubbersynthesen zullen voor deze, meer ingewikkelde onderzoeken, een leerzame basis vormen.

Delft, Augustus 1949.

¹⁾ Koningsberger, C., Chem. Weekblad 36, 35 (1939).

²⁾ ^{a)} Koningsberger, C. en Salomon, G., J. Polymer Sci. 1, 200, 353 (1946).

⁴⁾ ^{b)} Salomon, G. en Koningsberger, C., ibid. 1, 364 (1946); 2, 522 (1947).

^{6a)} Salomon, G., ibid. 3, 32 (1948).

^{b)} Salomon, G., Disc. Faraday Soc. 2, 361 (1947).

^{c)} Salomon, G., Proc. 21e Congrès Chimie Industrielle, Brussel 1948.

⁷⁾ Salomon, G., Boonstra, B. B. S. T., Meer, S. van der en Ultée, A. J., J. Polymer Sci. 4, 203 (1949).

^{8a)} Landler, I. en Magat, M., Compt. rend. 226, 1720 (1948).

^{b)} Magat, M. en medewerkers, Int. Coll. Macromolecules 1949, in druk.

^{c)} Wildschut, A. J., Chem. Weekblad 45, 2 (1949).

⁹⁾ Waters, W. A., The Chemistry of Free Radicals, Clarendon Press, Oxford 1946.

¹⁰⁾ Voor een recent overzicht op dit gebied zie Disc. Faraday Soc. 2 (1947). „The labile molecule”.

¹¹⁾ Schulz, G. V. en Blaschke, F., Z. physik. Chem. B 50, 305 (1941).

¹²⁾ Burnett, G. M. en Melville, H. W., Proc. Roy. Soc.

(London) A 189, 494 (1947).

¹³⁾ Bengough, W. I. en Norrish, R. G. W., Nature 163, 326 (1949).

¹⁴⁾ Bartlett, P. D. en medewerkers, J. Am. Chem. Soc. 67, 2273 (1945); 68, 2377 (1946).

¹⁵⁾ Burnett, G. M. en Melville, H. W., Nature 156, 661 (1945); Proc. Roy. Soc. 189, 456 (1947).

¹⁶⁾ Nozaki, K., zie l.c. 10.

¹⁷⁾ Kharasch, M. S. en medewerkers, tot nu toe 20 mededelingen, voor No. 20 zie J. Org. Chem. 14, 248 (1949).

¹⁸⁾ Zie bijv. Octrooi U.S. 2 401 099 en B.P. 583 118.

¹⁹⁾ Gregg, R. A. en Mayo, F. R., l.c. 10.

²⁰⁾ Kolthoff, I. M. en Dale, W. J., J. Am. Chem. Soc. 67, 1672 (1945).

^{21a)} Meyer, A. W. { preprint A.C.S. Spring Meeting, May
^{b)} Hampton, R. R. { 23—25, 1949.

²²⁾ Flory, P. J., J. Am. Chem. Soc. 69, 2893 (1947).

²³⁾ Salomon, G. en Amerongen, G. J. van, J. Polymer Sci. 2, 355 (1947).

²⁴⁾ Salomon, G., ibid. 3, 173 (1948).

²⁵⁾ Amerongen, G. J. van, J. Applied Phys. 17, 972 (1946).

²⁶⁾ Heilgmann, R. G., J. Polymer Sci. 4, 183 (1949).

Bioluminescentie is een chemoluminescentie, en berust dus op eenzelfde fysisch-chemische grondslag, als de talrijke chemoluminescenties der photochemie.

In een chemisch systeem kan emissie optreden, wanneer daarin op enigerlei wijze aangeslagen atomen of moleculen worden verwekt, waarvan de energie, althans gedeeltelijk, niet door photochemische reacties of botsingen onder energiedissipatie (warmte) verbruikt wordt. Chemoluminescentie is de enige niet-thermische straling (in de zin van *Bunsen-Kirchhoff*) die met een chemische omzetting gepaard gaat. Zij begeleidt de *specifieke* afloop van bepaalde reacties. Daarbij ontstaan moleculen met hogere vibratorische energie, die door de reactiewarmte geleverd wordt en als straling uitgezonden kan worden. Voor emissie in het zichtbare spectrum is dus een reactiewarmte van 40—60 kcal per mol. een noodzakelijke — echter niet toereikende — conditie. De emissie is verregaand onafhankelijk van de temperatuur- en reactiesnelheid. Berekend op het aantal omgezette moleculen is het aantal geëmitteerde quanten bijna steeds klein (enige pro mille); uitzonderingen hierop vindt men bij de verdunde gassen en sommige koude vlammen.

De uiterst zwakke „chemische” stralingen (een $h\nu$ op 10^{12} — 10^{15} omgezette moleculen), die met behulp van Geiger-Muller tellers aantoonbaar zijn, en de zogenaamde mitogentische straling waarvan de natuur en zelfs de existentie nog omstreken is, kunnen niet tot de chemoluminescenties worden gerekend. Ook met deze beperking is chemoluminescentie een zeer vaak waargenomen verschijnsel. Men dient in aanmerking te nemen dat:

1. de meeste chemoluminescenties toevallig ontdekt werden;
2. dat ultraviolette chemoluminescenties wel bekend zijn, hun aantal echter bij benadering niet te schatten is;
3. er nagenoeg geen systematische onderzoeken over de mogelijkheden en de verbreiding dezer verschijnselen bestaan en
4. ook de factoren, die chemoluminescentie begunstigen (zie verder) nauwelijks zijn bestudeerd.

Theoretisch doorzichtige chemoluminescenties heeft men bijna alleen in verdunde gassen (*Beutler-Polanyi*, *Kallmann* e.a.) vooral alkalimetaaldampen (ev. ook Hg e.a.) met halogenen. Hier is het emitterende atoom en het mechanisme der reactie duidelijk na te gaan, de stralingsopbrengst is hoog, daalt echter met stijgende druk. De hier verkregen inzichten kunnen principieel ook op luminescenties in dampen, vloeibare en vaste systemen toegepast worden, waarbij echter talrijke complicaties optreden. Niet vaak slaagt men erin 1. de reactie die luminescentie verwekt en het chemisme daarvan en 2. het emitterende molecuul vast te stellen.

In het algemeen kan gezegd worden:

*) Kort verslag van een lezing op het Symposium der Nederlandsche Biochemische Vereeniging, 12 Februari 1949 te Amsterdam.

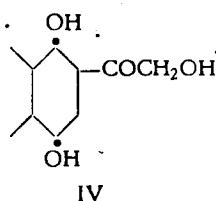
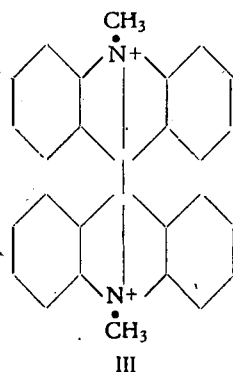
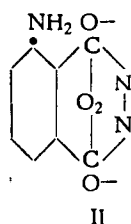
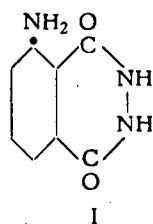
1. Chemoluminescentie treedt op bij vele oxydaties, echter niet *alleen* bij oxydaties (hydrobenzamide onder H_2 , jodide der Millon-base, hydrataties, enz.).
2. Een grote reactiewarmte (zie echter boven) of reactiesnelheid is geen vereiste (bijv. bij Grignard-verbindingen, silicalen enz. aangetoond). Vandaar ook dat temperatuur en concentratie geen belangrijke factoren zijn. Bij hogere temperatuur kan echter de reactieweg en daarom de luminescentie veranderen. Meestal bestaat een optimum concentratie; een nader onderzoek der optima is zeer gewenst voor het verkrijgen van een dieper inzicht.
3. Belangrijk — ook biochemisch — is, dat vorming van molecuulverbindingen en solvaten, dus het medium bij oplossingen, de luminescentie sterk beïnvloeden, zelfs vernietigen kan. De vormingswarmte van dergelijke verbindingen (soms 10—15 kcal) of verandering van de reactieweg zijn dus van principiële invloed. Onderzoeken over de afhankelijkheid der chemoluminescentie van het medium enz. zijn tot nog toe niet uitgevoerd, beloven echter belangrijke resultaten. (Gewezen moge worden op de buitengewoon sterke invloed van het medium op de fluorescentie, o.a. reeds de invloed der viscositeit.)
4. Van doorslaggevende betekenis is de aanwezigheid van katalysatoren (colloïde metalen, oxyden en zouten, luciferase enz.) die *niet* door versnelling der reactie door verandering van de reactieweg effectief zijn.
5. Van bijzonder belang (ook biochemisch) is de invloed der adsorptie, die niet licht te overschatten — echter nauwelijks onderzocht — is.

De door *Kautsky* c.s. onderzochte silicaalverbindingen, leveren hier een treffend voorbeeld, de verschijnselen zijn alleen begrijpelijk wanneer men de invloed der adsorptie in aanmerking neemt. Door adsorptie worden de moleculen gedeformeerd, electronenconfiguratie en overgangsmogelijkheden veranderd. Deze toestandsveranderingen uiteten zich in optische veranderingen (kleur, fluorescentievermogen enz.). Mogelijk kunnen sommige stoffen alleen in geadsorbeerde toestand chemoluminescentie vertonen (zoals bij fluorescentie bekend). De silicalen en silico-oxaalzuur adsorbaten leveren ook een klassiek voorbeeld van chemofluorescentie.

Voorzover chemoluminescentie op oxydatie (of reductie) berust, kan deze uiteraard ook electrochemisch aan een anode of kathode verwekt worden, wat voor de techniek van het onderzoek belangrijk kan zijn. Echter zijn niet alle „voltaluminescenties” chemoluminescenties¹⁾. De afhankelijkheid der luminescentie van het elektrodenpotentiaal, die belangrijke inlichtingen kon verschaffen, is tot nog toe evenmin onderzocht.

Doordat aan de ene kant nog lang niet alle mogelijkheden van onderzoek zijn gebruikt en systematisch onderzoek ontbreekt, terwijl aan de andere kant de chemoluminescerende systemen — eerst recht de bio-

luminescerende — vrij ingewikkeld zijn, is het tot nog toe doorgaans uiterst moeilijk om de verschijnselen op te helderen. Twee bijzonder lichtsterke chemoluminescenties, in recenten tijd ontdekt, kunnen als voorbeelden dienen, nl. de luminescentie bij de oxydatie van aminophtalhydraziden en van het dimethyldiacridylumnitraat (Lucigenin).



Aminophtalhydraziden (formule I) emitteren bij oxydatie met H_2O_2 hypochloriet enz. een blauwachtig licht. Het emissiespectrum vertoont twee maxima, wier ligging nogal afhankelijk is van de condities, o.m. van aanwezige katalysatoren; niet de oxydatie, doch de oxydatieweg is dus beslissend. De aanwezigheid van de hydrazide-zesring is noodzakelijk. Fluorescentie en chemoluminescentie zijn spectroscopisch verschillend. Volgens *Albrecht* ontstaat primair een azine, dat tot phtaalzuur en diimide hydrolyseert, waarop onder N_2 -ontwikkeling hydrazide wordt geregenereert. Het emitterend molecuul is de uitgangstof (formule I).

Kautsky en *Kaiser* menen het azine te hebben geïsoleerd, *Drew* en *Gaarwood* beweren daarentegen het Na-zout van een peroxyde (formule II) te hebben geïsoleerd, dat (met haemoglobine als katalysator) emitteert. Hoewel plausibel, is ook deze opvatting niet algemeen aanvaard. Opmerkelijk is, dat toegevoegde kleurstoffen fluoresceren, hetgeen misschien nog conclusies zou kunnen opleveren. Een finale opheldering is ook bij dit relatief eenvoudige systeem nog niet verkregen.

Het dimethyldiacridylumnitraat (formule III) vertoont luminescentie bij de reactie en met oxydantia (H_2O_2 , O_2 in alkali) en met reductantia (hydrosulfiet, stanniet) echter is aanwezigheid van O_2 steeds vereist. Fluorescentie en chemoluminescentie zijn hier identiek (*Eijmers, van Schouwenburg*), volgens *Gleu* is dit toevallig; chemofluorescentie is niet mogelijk. Lucigenine kan al naar gelang van de temperatuur twee verschillende luminescentiespectra vertonen. Volgens *Kautsky* en *Kayser* neemt men bij lagere temperaturen naast chemoluminescentie ook fluorescentie waar, terwijl bij hogere temperatuur de fluorescentie verdwijnt en de blauwachtige chemoluminescentie overblijft. Emitterend molecuul is vol-

gens hen N-methylacridone. Hoewel deze opvatting energetisch mogelijk is, blijft daarmee moeilijk te verklaren:

1. de grote invloed van pH;
2. de uitwerking van reductiva en
3. dat het in kleine hoeveelheden gevormde acridon de emissie kan leveren.

Ook hier is een finale conclusie niet bereikt.

Des te opmerkelijker is het, dat de inzichten in de zo ingewikkelde bioluminescenties gedurende de laatste jaren belangrijke stappen vooruit konden gaan. In de eerste plaats kon *Anderson* een verregaand zuiver luciferine isoleren, dat (naar de luminescentie beoordeelt) 2000 maal zuiverder is als het door *Harvey* gebezigde (uit *Cypridina hilgendorffii*). Zijn praeparaat is stabiel tegen oxydatie, gevoeliger tegen Cy' , wat aanwezigheid van een $-\text{C}=\text{O}$ of $>\text{CO}$ aannemelijk maakt. Het molecuulgewicht is volgens *Anderson* e.a. kleiner dan 1000, misschien slechts enige honderden. Immers volgens *Chacravorty* en *Ballentine* bevat het alleen C, O en H en heeft het waarschijnlijk formule IV. Volgens *Elroy* en *Ballentine* bevat het echter nog labiel fosphaat. Het spectrum van *Anderson*-luciferine lijkt volgens *van der Kerk* en *van der Burg* op die van naphtho- of anthrachinonderivaten. Het spectrum verandert bij aanwezigheid van O_2 op eigenaardige wijze: de absorptieband bij 3450 Å verdwijnt nl. terwijl een nieuwe band bij 4650 Å optreedt, die op zijn beurt langzaam verdwijnt. Hierin mag wel een aanwijzing voor de constitutie worden gezien.

Het luciferine is aan twee verschillende oxydaties onderhevig, nl.

1. zonder luciferase, deze is reversibel, redox-potentiaal 0.01 volt tegen chinhydron bij pH 6.8, door bestraling te versnellen. ($\lambda < 3000 \text{ Å}$) CO_2 wordt niet ontwikkeld, niet luminescerend. De reactie lijkt op chinon-hydrochinon resp. kleurstof-leuco omzettingen;
2. met luciferase, niet reversibel, wel luminescerend.

De spectra der reactieproducten zijn, naar beweerd wordt, in beide gevallen gelijk (chromophor dus niet aangetast). Volgens formule IV is de eerste reactie een oxydatie tot chinon, de tweede een oxydatie der zijketen. Een hydrochinon van type IV kan best lichtgevoelig zijn (*Spruyt*).

De verdere opheldering der luciferineformule is een zuiver organisch probleem. Opgemerkt zij echter dat wij ook hier een heterogeen systeem hebben en adsorptie van luciferine aan de grote proteinachtige luciferase-complexen als mogelijkheid onder het oog moet worden gezien. Geadsorbeerd- en vrij luciferine zullen stellig verschillend emitteren, misschien houdt ook de verandering der spectra hiermede verband.

Verdere inzichten heeft een onderzoek aan lichtgevendende bacteriën opgeleverd, hun emissie kan door blauw licht uitgedoofd worden, dus zal tenminste één component van het emitterende systeem geïnactiveerd worden. Het is mogelijk gebleken het inactiveringspectrum te bepalen, de interpretatie hiervan is echter nogal lastig. Met dat alles kon *van der Kerk* een reactieschema opstellen, dat nog vrij plausibel is. In de bacteriën (ev. ook elders) bevindt zich volgens

hem een dehydroluciferine dat enzymatisch met een H_2 -donator luciferine levert (flash verschijnselen). Dit vormt met luciferase een adsorptiecomplex. Dit adsorptiecomplex wordt door O_2 geoxydeerd tot een aangeslagen adsorptiecomplex van oxyluciferine aan luciferase, dat dan als emitterend molecuul kan beschouwd worden. De emissie wordt dus bepaald door het aanwezige luciferine, dat geadsorbeerd is, niet direct door de luciferase als zodanig. Al dient dit schema ook nog in details verder en meer algemeen

te worden ontwikkeld, in principe geeft het wel degelijk een aanvaardbaar beeld der bioluminescentie-verschijnselen.

Groningen, Laboratorium der Anorganische en Physische Chemie der Rijks Universiteit, Bloemsingel 10, Groningen.

¹⁾ Zie I. Lifschitz, Versl. Koninkl. Akademie van Wetenschappen Amsterdam 22, No. 6.

Uit Wetenschap en Techniek

Insecticiden

632.951 : 547.816

Rotenoïde verbindingen

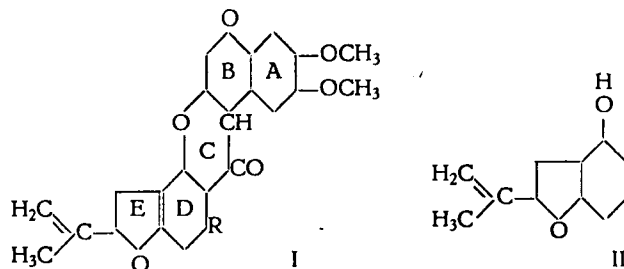
De naam rotenoïde-verbindingen werd door Roark¹⁾ gebruikt ter aanduiding van een groep verbindingen van het rotenon-type, welke een karakteristieke kleurreactie vertonen volgens de Durhamproef. Deze proef berust op de kleur²⁾, welke ontwikkeld wordt bij de inwerking van salpeterzuur op de oplossing in aceton en daarop volgende toevoeging van ammoniak, waardoor een blauwe kleur optreedt. Verschillende andere kleurreacties hebben deze verbindingen gemeen, o.a. de paarse kleur, welke ontstaat bij de inwerking van nitriethoudend zwavelzuur; deze wordt voor de colorimetrische bepaling van rotenoïde-stoffen gebruikt³⁾.

Ofschoon van al deze verbindingen de structuur nog niet geheel vaststaat, mag men aannemen dat zij nauw verwant zijn met de meest bestudeerde verbinding van deze merkwaardige groep van natuurstoffen, nl. rotenon. Rotenon werd het eerst in 1902 door de Japanner Nagai⁴⁾ in kristallijne toestand geïsoleerd als het fysiologisch werkzame bestanddeel uit de wortel van *Derris chinensis* Benth of *Millettia taiwaniana* Hayata, welke op het eiland Formosa bekend stond onder de naam Roh-ten en als visvergift werd gebruikt. Een plant van hetzelfde geslacht, *Derris elliptica* Benth, werd in Indonesië reeds lange tijd voor hetzelfde doel gebruikt en werd hier akar tuba genoemd. Deze plant kwam echter pas in het brandpunt der belangstelling toen bleek, dat de wortel een sterke insecticide-werking bezat. Ofschoon dit feit ook reeds lang aan groentenkwekers in Malakka en aan de tabaksplanters in Deli bekend was, die met waterige decocten luizen, rupsen en ander ongedierte bestreden. De belangstelling voor dit insecticide werd echter veel later gewekt, omstreeks 1930 in de Verenigde Staten. Men is dan ook begonnen deze plant als cultuur op grotere schaal in Malakka en Indonesië te gaan aanplanten. Ook in Zuid Amerika kwamen rotenonhoudende planten voor, nl. *Lonchocarpus*-soorten, evenals *Derris* behorende tot de familie der Leguminosen. Zij worden verhandeld onder de naam van Cube-wortel. Het voorkomen van rotenon- en rotenoïdeverbindingen is echter niet beperkt tot genoemde geslachten, men heeft later deze klasse van verbindingen nog in een groot aantal planten aangetoond.

Een overzicht hiervan vinden wij in een rapport van Jones⁵⁾, waar 68 verschillende planten worden genoemd, waarvan 21 soorten *Tephrosia*, 12 soorten *Derris*, 12 soorten *Lonchocarpus*, 10 *Millettia* en 2 *Mundulea*.

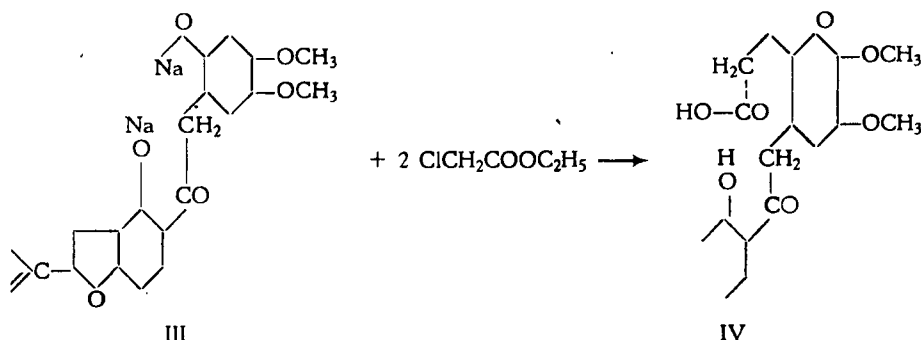
Zoals reeds boven werd vermeld, is rotenon de meest bestudeerde verbinding en een aantal Japanse, Amerikaanse, Duitse en Engelse chemici hebben in de jaren 1922—1932 gewedijverd om tot de opstelling van de structuur te geraken, met name door S. Takei, S. Miyajima en M. Ono, T. Kariyone, H. Haller, F. B. La Forge, L. E. Smith, E. P. Clark, A. Robertson, F. S. H. Head, A. Butenandt, F. Hildebrandt, e.a. Uitnemende overzichten van dit werk vinden wij vermeld door Takei Miyajima en Ono⁶⁾ en door La Forge, Haller en Smith⁷⁾.

Algemeen werd de formule, welke in 1932 door Haller en La Forge⁸⁾ werd opgesteld, als de juiste aangenomen, zij bezit de formule $C_{23}H_{22}O_8$ en de structuur als in I is aangegeven. (R=H) Als karakteristieke afbraakproducten werden o.a. gevonden het 2-oxy-4,5-dimethoxy-benzoëzuur, het tubazuur (II) en derritol (III).

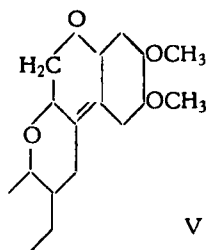


Door inwerking van de chloorazijnzure aethylester op het dinatriumzout van derritol werd door Takei en medewerkers⁹⁾ naast geringe hoeveelheden dehydro-rotenon (V) ook derriszuur (IV) verkregen. Derriszuur ontstaat door hydrolytische splitsing van dehydro-rotenon met alcoholische kaliloog.

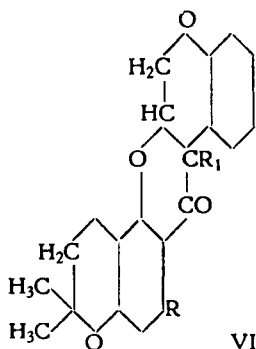
Het dehydro-rotenon werd eveneens verkregen door waterontrekking van derriszuur met azijnzuuranhydride en natriumacetaat bij verhitting. La Forge en medewerkers geraakten ongeveer gelijktijdig tot dit resultaat, hetgeen één der grootste successen van een gedeeltelijke synthese van rotenon vormde.



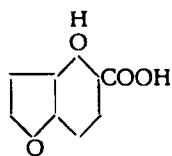
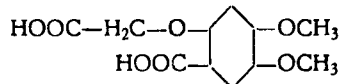
Rotenon was echter niet het enige werkzame bestanddeel. In 1930 werd door *Clark*¹⁰⁾ uit het van rotenon bevrijde aetherextract van derriswortel, (ook wel resthars genoemd) door alkalibehandeling een aantal kristal-



lijne stoffen geïsoleerd, nl. deguelin, tephrosin en toxicarol. Hieraan werden de volgende formules gegeven: Deguelin formule VI ($R_1 = H$, $R = H$) en toxicarol ($R = OH$, $R_1 = H$). Tephrosin bleek later een oxydatieproduct van deguelin te zijn ($R = H_1$, $R_1 = OH$)¹¹⁾. De verkregen stoffen bleken allen optisch inactief te zijn en betrekkelijk weinig insecticide-waarde te bezitten. Latere onderzoeken hebben echter bewezen, dat deze stoffen in hun optisch actieve vorm een grotere insecticidewerking bezitten. Zo kon *La Forge*¹²⁾ door hydrering van resthars het optisch actieve α -dihydrodeguelin hieruit isoleren, hetwelk een insecticidewerking bezat van dezelfde orde als rotenon. De racemiserende werking van alkali op de restharsbestanddelen heeft een nadelige invloed op de insecticidewerking, hetgeen vooral door *Cahn*, *Phipers* en *Boam*¹³⁾ is aangetoond bij rotenon en verwante stoffen. Ook 1- α -toxicarol werd door *Harper*¹⁴⁾ in actieve vorm geïsoleerd uit de wortel van *Derris Malaccensis*. Hij slaagde er tevens in door gefractioneerde kristallisatie



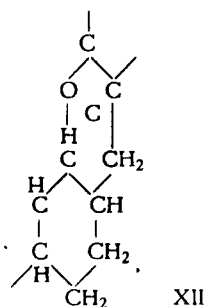
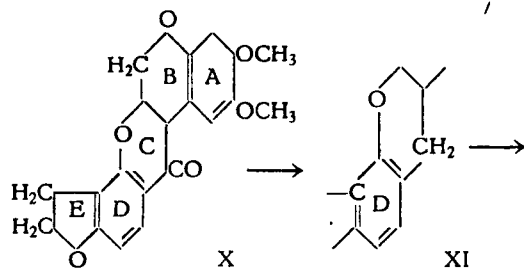
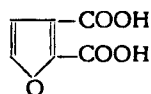
en extractie met loog van verschillende sterkte het aetherextract systematisch te scheiden in een groot aantal fracties, waaruit malaccol, sumatrol, toxicarol, een onbekende verbinding waaraan hij een isoflavonstructuur toeschreef, ellipton, rotenon en degueline in kristallijne vorm werden afgescheiden. Malaccol was reeds eerder geïsoleerd door *Meyer* en *Koolhaas*¹⁵⁾, die op de nauwe betrekking wazen, welke tussen malaccol en toxicarol bestaat; malaccol zou analoog aan toxicarol zijn, echter zonder de twee methylgroepen in de pyraankern (zie formule VI). Sumatrol was reeds in 1935 geïsoleerd door *Cahn* en *Boam*¹⁶⁾. *Robertson* en medewerkers¹¹⁾ kenden hieraan de rotenonstructuur toe met op de plaats R een phenolische OH-groep. (Zie formule I). Ellipton werd onafhankelijk van *Harper* ongeveer gelijktijdig geïsoleerd uit *Derris*-



wortel door *Meyer* en *Koolhaas* (loc. cit.), die er de naam derride aan gaven. De structuur van ellipton werd door genoemde auteurs aan een diepgaand onderzoek onderworpen en de analogie met iso-rotenon, echter zon-

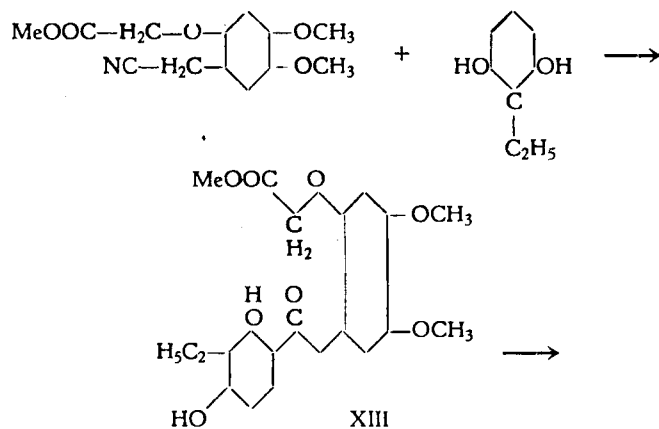
der de isopropylgroep, kon worden aannemelijk gemaakt. Als afbraakproducten werden o.a. 2-oxy-4,5-dimethoxybenzoëzuur, riszuur (formule VII) gevonden, welke eveneens door oxydatieve afbraak van rotenon waren verkregen.

Voorts werden als karakteristieke afbraakproducten van ellipton gevonden 4-oxy-cumaron-5-carbonzuur (formule VIII) en furan 2,3-dicarbonzuur (IX).



Het 4-oxy-cumaron-5-carbonzuur werd door *Harper* gesynthetiseerd. Vrij gecompliceerd was het gedrag van ellipton bij katalytische hydrering met platinaoxyde. *Harper*¹⁸⁾ slaagde erin door de hydrering te onderbreken op verschillende tijden, de volgende stoffen te isoleren: dihydro-ellipton, dihydrodesoxyellipton en octahydrodesoxyellipton, resp. de formules X, XI en XII.

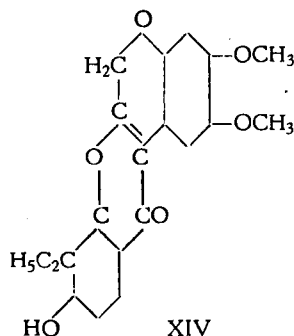
*Harper*¹⁹⁾ slaagde erin volgens de methode van *Hoesch*, welke door *Robertson*²⁰⁾ met succes gebruikt was voor het synthetiseren van dehydrotetrahydrorotenon, het tetrahydroelliptonzuur (XIII) te bereiden door condensatie van methyl-2-cyanmethyl-4:5 dimethoxyphenoxyacetaat met 2-ethylresorcine, gevolgd door hydrolyse:



Door cyclisering van deze verbinding met azijnzuur anhydride en natriumacetaat werd hieruit verkregen O-acetyl-dehydrotetrahydroellipton, waaruit door verzeping dehydrotetrahydroellipton $C_{20}H_{22}O_7$ (XIV) werd vrijgemaakt. Hierdoor vond de configuratie voor ellipton, welke geheel analoog aan die van rotenon was opgesteld, een schone bevestiging. Op overeenkomstige wijze werd ook door *Harper* het tetrahydromalaccolzuur gesynthetiseerd, in plaats van ethylresorcine werd ethylphloroglucine in bovenstaande condensatie gebezigd.

Het aantal rotenoïde-verbindingen werd in de loop der laatste jaren nog met enkele vermeerderd. *Harper*²¹⁾ iso-

leerde uit het aetherextract van *Derris robusta* een verbinding $C_{28}H_{26}O_8$, een monocarbonzuur, robustazuur genaamd, welke twee methoxylgroepen bevatte en waar-



schijnlijk analoog is aan lonchocarpuszuur, een verbinding welke door Jones²²) uit een niet gedetermineerde *Lonchocarpus*-soort uit Venezuela was geïsoleerd.

- 1) Roark, R. C., J. Econ. Entomol. **33**, 416 (1940).
- 2) Jones, H. A. en Smith, C. M., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **5**, 75 (1933).
- 3) Meyer, Th. M., Rec. trav. chim. **55**, 954 (1936); **66**, 312 (1947).
- 4) Nagai, K., J. Chem. Soc. Japan **23**, 744 (1902).
- 5) Jones, H. A., U.S. Dept. Agr., E.T. 571 (1942).
- 6) Takai, S., Miyajima, S. en Ono, M., Mem. Coll. Agr., Kyoto Imp. Univ. no. 23, Aug. 1932, Chemical Series no. 13.
- 7) La Forge, F. B., Haller, H. L. en Smith, L. E., Chem. Rev. **12**, 181 (1923).
- 8) La Forge, F. B. en Haller, H. L., J. Am. Chem. Soc. **54**, 810 (1932).
- 9) Takei, S., Miyajima, S. en Ono, M., Ber. **65**, 10, 41 (1932).
- 10) Clark, E. P., Science **71**, 396 (1930).
- 11) Mers, K. W. en Schmidt, G., Arch. Pharm. **273**, 1 (1935).
- 12) Haller, H. L. en La Forge, F. B., J. Am. Chem. Soc. **56**, 2415 (1934).

Meyer²³) beschreef de afzondering van een tweetal kristallijne verbindingen, uit de wortel- en takbast van *Mundulea Suberosa*, $C_{23}H_{20}O_7$, een kleurloze verbinding met een smeltpunt van 193—195 °C. en $[\alpha]_D = 9.6^\circ$ in benzol en een gele stof $C_{23}H_{20}O_7$, smeltpunt 216—222 °C en $[\alpha]_D = -32^\circ$ in benzol.

Uit de zaden van *Pachyrrhizus erosus*²⁴) werd behalve rotenon een kleurloze verbinding $C_{21}H_{16}O_7$ het pachyrrhizon geïsoleerd, smeltpunt 248 °C en $[\alpha]_D = +95^\circ$ in chloroform. Behalve deze stoffen bevatten deze zaden nog verscheidene andere rotenoide-verbindingen, welke echter nog niet nader zijn bestudeerd.

Subla Ras en Seshadri²⁵) isoleerden uit *Derris scandens* een drietal rotenoide-verbindingen, welke zij nallalin, chandanin en scandanin noemden. Nallalin had volgens hen de samenstelling $C_{20}H_{26}O_5$, smeltpunt 217—218° en bevatte één methoxylgroep en twee hydroxylgroepen. Chandanin $C_{20}H_{30}O_7$, smeltpunt 201—202° had drie methoxylgroepen en vier phenolische hydroxylgroepen.

Th. M. Meijer.

- 13) Cahn, Phipers en Boam, J. Chem. Soc. **1938**, 513, 734.
- 14) Harper, S. H., J. Chem. Soc. **1939**, 812.
- 15) Meyer, Th. M. en Koolhaas, D. R., Rec. trav. chim. **58**, 207, 875, 1119 (1939).
- 16) Cahn, R. S. en Boam, J. J., J. Soc. Chem. Ind. **54**, 42 T (1935).
- 17) Robertson en Rusby, J. Chem. Soc. **1937**, 497.
- 18) Harper, S. H., J. Chem. Soc. **1942**, 587.
- 19) Harper, S. H., J. Chem. Soc. **1942**, 593.
- 20) Robertson, J. Chem. Soc. **1933**, 1163; **1939**, 1601.
- 21) Harper, S. H., J. Chem. Soc. **1942**, 182.
- 22) Jones, J. Am. Chem. Soc. **56**, 1247 (1934).
- 23) Meyer, Th. M., Rec. trav. chim. **66**, 177 (1947).
- 24) Meyer, Th. M., Rec. trav. chim. **65**, 835 (1946).
- 25) Subba Rao, N. V. en Seshadri, T. R., Chem. Abstr. **41**, 3250 (1947).

Boekbesprekingen

62„36”

J. Burchard, M.I.T. in World war. Q.E.D. The Technology Press. John Wiley & Sons, New York en Chapman & Hall, London, 19... 8° 554 p., geb. \$ 3.50.

Dit is een zeer merkwaardig boek, dat een overmaat van interessante studies bevat en probeert de talloze werkers, verbonden aan dat beroemde technologisch instituut recht te doen wedervaren. Voor ons zijn vele namen geheel onbekend, maar de methodes, die gevolgd zijn en de speciale en algemene inzichten, die gevolgd werden, hebben geweldig veel opgeleverd. Af en toe schemert er in dit boek ook iets van onderlinge tegenwerking, zoals Nigel Balchin deze in zijn „The small Backroom” op zo'n felle wijze hekelt. Ook deze glimpjes kunnen leerrijk zijn voor geleerden, die zo dikwijls vergeten dat bijzondere kennis op een enkel gebied niet bevoegd maakt tot oordelen op vreemde gebieden.

Het boek is vooral van waarde, omdat het duidelijk doet uitkomen welk enorm werk goed ingerichte laboratoria met groepen van werkers, bezield door een coöperatieve geest kunnen verrichten.

Van de zes belangrijkste groepen van onderwerpen in dat boek, is ook het 2e, dat uitlegt wat het M.I.T. deed voor allerlei leger- en vlootonderdelen van belang; het geeft allerlei feiten weer, die tot dusver niet bekend gemaakt zijn. Het derde hoofdstuk is verdeeld in 8 onderdelen. Ze worden in de index zó kort aangeduid, dat men goed doet niet af te gaan op die korte benamingen, maar de stukken zelf goed te lezen, want zonder enige uitzondering geven ze inzichten in het werk voor vuurleiding, constructie van vuurwapenen, radar, radioactieve stof-

fen, chirurgische hulpmiddelen, voedsel, water, meteorologie, vliegtuigen, automatische bommen, het gedrag van tal van materialen in speciale omstandigheden, chemische oorlog, fotografische opnamen in het duister, werk voor de atoombom, verbetering van het magnetron, Loran, etc.

Op geen der onderwerpen wordt diep ingegaan, maar duidelijk wordt aangegeven welke moeilijkheden te overwinnen waren en hoe men plotseling voor feiten werd gesteld, die op de uitslag van de oorlog een grote invloed hadden kunnen uitoefenen.

Het loont dit boek goed door te lezen en te overdenken.

J. F. van Oss.

* * *

665.5(43)

B.I.O.S. Overall Report No. I. Ministry of Fuel and Power. Report on the Petroleum and Synthetic Oil Industry of Germany. By a Mission from the Ministry of Fuel and Power. London: His Majesty's Stationery Office, 1947. 134 pag., 57 figuren, 33 x 21 cm, 10 s 0 d.

Reeds tijdens de oorlog zijn „investigation-teams”, welke de geallieerde legers op de voet volgden, begonnen zich op de hoogte te stellen van de ontwikkeling van de Duitse industrie. Deze teams van Combined Intelligence Objectives Sub-Committee (CIOS), British Intelligence Objectives Sub-Committee (BIOS), Field Information Agency Technical (FIAT), en Joint Intelligence Objectives Agency (JIOA) hebben intussen rapporten uitgebracht over de bedrijven, die door hen zijn bezocht. Met betrekking tot carbonisatie, hydrogenering, Fischer-Tropsch

synthese, ruwe olie productie en petroleum raffinage is nu een „overall report” uitgebracht, waarin de gegevens van 157 oorspronkelijke rapporten zijn verwerkt.

Bij de bestudering van dit rapport realiseert men zich pas goed, welk een enorme hoeveelheid werk door de verschillende teams is verzet, maar ook de betekenis ervan voor alle landen, die geïnteresseerd zijn in kolonveredeling, d.w.z. de verwerking van kolen tot hoogwaardige eindproducten.

Men zou wensen dat dit rapport in wijde kring bestudeerd werd, daar het een zeer goed beeld geeft van de, in Duitsland bereikte ontwikkeling van deze grootindustrie. Deze ontwikkeling is grotendeels veroorzaakt door de oorlogsbehoeften van dit land, waarbij economische overwegingen slechts een zeer ondergeschikte rol speelden.

De aardolie-productie met bijbehorende raffinage, evenals de fabricage van smeerolie zijn zeker niet de meest interessante gedeelten van dit rapport in tegenstelling tot de verwerking van kolen tot vloeibare brandstoffen en bijproducten (hydrogenering en Fischer-Tropsch synthese) welke laatste in de oorlogstijd een recordhoogte van 5 miljoen ton per jaar bereikte. Deze productie werd tengevolge van bombardementen teruggebracht tot slechts 120.000 ton per jaar.

Het rapport beperkt zich hoofdzakelijk tot het geven van productie-capaciteiten en fabricage-schema's, het bespreken van technische details en het verstrekken van uitvoerige berekeningen over de kostprijzen van verschillende producten. Deze kostprijzen zijn zo goed mogelijk herleid op na-oorlogse Engelse toestanden en prijzen. De voornaamste conclusie van deze berekeningen is, dat noch het Bergius-, noch het Fischer-Tropsch-proces economisch realiseerbaar is, hoewel niet kan worden ontkend, dat dit mogelijk kan worden bereikt door een verdere ontwikkeling van deze procédé's. Hierbij kan worden aangetekend, dat de moderne Amerikaanse ontwikkeling van de „fluidizing” techniek zeker in deze richting gaat.

Met betrekking tot de onderwerpen, welke worden behandeld, kunnen o.m. worden genoemd: ontgassing bij lage temperatuur; watergas productie; productie van synthegas, uitgaande van gasvormige koolwaterstoffen; conversie van watergas tot waterstof of synthesesgas voor de Fischer-Tropsch synthese; hoge druk vergassing (Lurgi); hydrogenering bij 300 en 700 atm. van bitumineuze kolen, olie en teer; de verschillende fasen en producten van het Fischer-Tropsch proces. Voor alle processen worden de ev. gebruikte katalysatoren opgegeven.

T. P. W. Karreman.

678 : 679.5 : 539.21

Elastomers and Plastomers, their chemistry, physics and technology. Edited by R. Houwink, Volume II, Manufacture, properties and applications (19 contributors), 515 p., 18 x 26 cm, prijs f 24.—; Volume III, Testing and Analysis, Tabulation of properties, contributed by B. B. S. T. Boonstra, A.G. Epprecht, R. Houwink, J. H. Teeple, J. W. F. van 't Wout. 174 p., 18 x 26 cm, prijs f 11.90. Elsevier Polymer Series, uitgegeven door Elsevier Publishing Co., Inc., New York, Amsterdam, Londen, Brussel, '48.

Het nieuwe boek van Houwink, Elastomers and Plastomers, kan worden beschouwd als een voortzetting van diens vroegere werk, Chemie und Technologie der Kunststoffe, waarvan in 1942 een tweede druk was verschenen. Dit, met een nagenoeg geheel nieuwe ploeg van medewerkers, opgezette boekwerk bestaat thans uit drie delen, t.w.: Vol. I. General Theory, Vol. II. Manufacturing Properties and Application en Vol. III. Testing and Analysis, Tabulation of Properties, waarvan Vol. I. nog moet verschijnen.

De ontwikkeling van het gebied der Elastomeren en Plastomeren verloopt zo snel, dat de handboeken na

enige jaren reeds verouderd zijn en een geheel nieuw opgezet boek de voorkeur verdient boven een herziene nieuwe druk. Het thans verschenen werk geeft de stand der wetenschap van 1947 aan met een enkele vermelding uit 1948. Veelvuldig wordt gebruik gemaakt van de gegevens, welke Engelse en Amerikaanse onderzoekers in Duitsland hebben verzameld (BIOS, CIOS, FIAT-Reports). Daar deze rapporten slechts ter beschikking staan van de geallieerden, is het begrijpelijk dat het merendeel van de medewerkers uit Engelsen en Amerikanen bestaat. Op deze wijze is een boekwerk ontstaan, dat de eenzijdigheid van de meeste op dit gebied verschenen werken mist.

Volume II is voor de chemicus bijzonder interessant en bevat hoofdstukken over Phenol-formaldehyde Plastomers, Synthetic Resin Ion Exchangers, Urea and Melamine Resins, Polymers from Ethylene Derivatives, Cellulose Derivatives, Protein Plastics, Synthetic Polyamides, Silicone Polymers, Alkyd Resins, Natural Resins, Derivatives of Natural Rubber, Synthetic Rubbers en Asphalts. Men kan van inzicht verschillen over de meer of mindere belangrijkheid van ieder dezer groepen en over de toegestane omvang van de onderwerpen, doch het geheel is bijzonder lezenswaardig en door het grote aantal literatuuropgaven zeer geschikt voor verdere studie. Iedere chemicus zal er aanknopingspunten voor toepassingen op zijn gebied in vinden.

Volume III omvat een inleiding en vier hoofdstukken, getiteld Methods of Testing (55 p.), The Chemical Analysis of Polymers (41 p.), Properties of Elastomers (26 p.) en Properties of Plastomers (31 p.).

De bespreking van de beproevingsmethodes heeft een algemeen karakter, waarin hoofdzakelijk de principes en in mindere mate de details worden behandeld. De „Chemical Analysis” bevat vele interessante details en een analyse-schema volgens Fischer, gedateerd 1938, waaraan de bewerker klaarblijkelijk de voorkeur geeft boven de meer recente gegevens van T. P. Gladstone Shaw, I.A.E. Chem., 16 541 (1944) en J. H. Skinkle, Am. Dyestuff Reporter, 35 449 (1946).

De laatste hoofdstukken van het boek bestaan grotendeels uit tabellen met gegevens over plastische en rubberachtige materialen.

Hoewel in sommige gedeelten wel wat beknopt, bevat ook het derde deel vele interessante gegevens.

J. Rinse.

669(075.2)

Elementary Physical Metallurgy. Edward G. Mahin, Remsen Press Div. Chem. Publ. Comp. Brooklyn, N.Y. 1948, 22 x 15 cm, 276 blz., 121 afb., geen prijs.

Dit boekje, geschreven voor beginners in de studie van de kennis der metalen (metalogie), speciaal studenten, geeft een aardig overzicht van verschillende begrippen. De laatste jaren verschenen in Amerika en Engeland verschillende dergelijke werkjes die meestal dit gemeen hebben, dat ze, hoewel soms wat beknopt, heel wat prettiger leesbaar zijn dan de zwaarwichtige Duitse handboeken van voor de oorlog. Mede daardoor zijn tal van Engelse namen in de laatste jaren gemeengoed geworden: hardenability, S-curves, grain-size, austempering, martempering etc., die we soms dreigen over te nemen.

Iedere auteur doet het meestal op zijn manier en dezelfde stof kan door de één vaak heel anders worden belicht dan door de ander.

Wat de overzichtelijkheid betreft heeft het hier besproken boek geen grote kwaliteiten, een zekere originaliteit is echter niet geheel afwezig.

Begonnen wordt met de metalografie, moge dit historisch volkomen juist zijn, immers de metaalkunde begon zijn bestaan als wetenschap met het microscopische onderzoek, systematisch is het wat vreemd en het stelt de schrijver voor moeilijkheden om zijn betoog voor beginners logisch en samenhangend te maken.

De mechanische eigenschappen worden vrij sober behandeld, bij de hardheid wordt de micro-hardheidsmeting apart genoemd.

In afwijking van de meer gangbare behandeling der fasenleer als afzonderlijk gedeelte, vangt de schrijver in hoofdstuk drie aan met de thermische analyse en gaat van details omtrent apparatuur zonder meer naar de fasen-diagrammen over.

Daarna wordt het ijzer-koolstofdiagram behandeld, de bouw van het metaalrooster en de plastische deformatie. Aan de korrelgrootte is een apart hoofdstuk gewijd.

Het hoofdstuk warmtebehandeling, hoewel het tal van wetenswaardige en nieuwe begrippen behandelt, zou aan duidelijkheid en overzichtelijkheid belangrijk hebben gewonnen als een andere volgorde van de onderwerpen was gekozen.

Enkele non-ferro systemen zijn eveneens in dit gedeelte behandeld in verband met de dispersieharding. Over het mechanisme hiervan wordt grotendeels gezwezen.

De laatste hoofdstukken behandelen: gietijzer, oppervlakteharding en niet-metallische insluitsels in metalen. Uit deze titels ziet men reeds hoe weinig systematisch het boek in elkaar zit. Men zou meer van „Capita Selecta” kunnen spreken. Door de fragmentarische behandeling heeft de leesbaarheid gewonnen, maar bij de keuze van het behandelde ontkomt men toch niet geheel aan het gevoel dat een te grote willekeur de schrijver-docent heeft geleid.

Niettemin een bruikbaar boek, keurig uitgegeven in linnen band en voorzien van tal van goede afbeeldingen.

A. J. Zuithoff.

* * *

133.5 : 54

Ph. Kohnstamm, Menschen Wereld, een personalistische inleiding in de wijsbegeerte. Scheltema & Holkema Uitg. Mij. N.V., Amsterdam, 1947, 16 x 24 cm, 332 pag., geb. f 10.90.

Het is geen gemakkelijke taak om een inleiding in de wijsbegeerte te schrijven, die door de gemiddelde beoefenaar van de natuurwetenschappen met genoegen wordt gelezen. Prof. Kohnstamm is hierin op bewonderenswaardige wijze geslaagd. Niet in het minst doordat hij zijn voorbeelden bij voorkeur op het gebied van de wis-, natuur- en scheikunde kiest. Het moge dan twintig jaren geleden zijn, dat hij een professoraat in de theoretische physica voor een in de pedagogiek verwisselde — oude liefde roest ook in dit geval niet.

Zoals de ondertitel al uitdrukt wordt in dit boek de wijsbegeerte belicht van de wijsgerige richting uit die door de schrijver wordt aangehangen. Doch dit geschiedt op een zeer bescheiden wijze of, zoals de schrijver het uitdrukt: „het boek tracht zoveel mogelijk niet voor één bepaalde wereld- en levensbeschouwing te getuigen, maar de lezer in te leiden in het gehele complex van theoretische mogelijkheden”.

Een speciale vermelding verdient wel zijn betoog dat de overwegend „topologische” methode van bewijsvoering in de organische chemie in geen enkel opzicht als minder exact mag worden beschouwd dan de „metrische” methode waarvan vroeger de wis- en natuurkunde zich in hoofdzaak bedienden. Helaas wordt de misvatting, dat alle ware wetenschap in maat en getal moet worden uitgedrukt, nog vrij algemeen gehuldigd en het is dan ook te hopen, dat ook bijvoorbeeld economen, landbouwkundigen en psychologen dit boek zullen lezen.

Het is wel storend, dat de enige chemische structuurformule in het boek foutief is (benzeen met achttien H atomen), terwijl het begrip „anorganisch” soms als „niet-levend” en op andere plaatsen in chemische zin wordt opgevat. Ook is het wat oppervlakkig, dat op pag. 80 gesproken wordt van de 92 atoomsoorten die er bestaan. Bij de op pag. 56 aan v. Mises ontleende definitie van het waarschijnlijkheidsbegrip had wel vermeld mogen worden

dat deze definitie verre van algemeen aanvaard wordt. Het betoog op pag. 72 betreffende het vervagen van de grenzen tussen chemie en physica zou met meer essentiële argumenten verdiept kunnen worden. Een aantal drukfouten zijn aan de schrijver doorgegeven.

Doch deze kleine tekortkomingen doen geen afbreuk aan het feit dat aan iedere beoefenaar van de natuurwetenschappen dit boek ten eerste kan worden aanbevolen.

C. J. F. Böttcher.

* * *

667.6 : 620.198

A. V. Blom Ph.D., consulting chemist, formerly head of the Paint and Varnish Research Station of the Swiss Institute for Testing Materials. *Organic Coatings in Theory and Practice*. Elsevier Publishing Co., Inc., New York, Amsterdam, London, Brussel, 1949, 298 pp., 18 x 27 cm, f 15.90.

Het feitenmateriaal bij de filmvorming van lakken en verven is zeer omvangrijk en nog steeds toenemende. Met de verklaring van de verschijnselen is echter nog slechts een begin gemaakt, waarbij vooral de studie van de macromoleculaire stoffen goede diensten bewijst. De bekende Zwitserse verfchemicus Blom heeft thans het belangrijkste materiaal samengevat in een zevental hoofdstukken. De bespreking van de beschikbare grondstoffen (oliën, harsen, cellulose- en rubberderivaten, bitumina enz.) is samengedrongen in nog geen 100 bladzijden, gevolgd door Physical- en Chemical Film Formation (50 p.), Pigments (34 p.) en Coating Film Properties and their Testing (69 p.).

Het geheel is vlot geschreven en op de de schrijver eigen wijze verlicht met talrijke grafieken, tekeningen, schema's en foto's. Vele literatuuropgaven wijzen de weg voor diepergaande studie.

Het boek is in belangrijke mate gebaseerd op schrijvers eigen onderzoekingen, maar is niettemin zeer objectief gehouden en bevat mede door de onafhankelijke positie van de schrijver geen verkapte reclame voor speciale merkproducten; zelfs merknamen van belangrijke kunstharsen ontbreken geheel.

De uitvoering van het drukwerk is geheel overeenkomstig de tradities van Elsevier.

J. Rinse.

* * *

679.562

S. van der Meer en Oei Hwie Tjiwan, De bereiding van harsen uit gesubstitueerde phenolen, literatuurstudie, T.A.-rapport nr. 216 van de algemene technische afdeling T.N.O., goedgekeurd door R. Houwink, Sept. 1945, 25 p. gestencild, prijs f 2.75, buitenland f 4.75, uitsluitend verkrijgbaar bij A. T. afd. T.N.O., Koningskade 5, 's Gravenhage.

Dr. S. van der Meer promoveerde in 1943 aan de T.H.S. op een proefschrift getiteld: „De vulcanisatie van rubber met phenol-formaldehyd-derivaten”, waarop deze literatuurstudie een vervolg is.

De inhoud dezer studie is een uitvoerige beschouwing over het hardingsmechanisme van de phenol-formaldehyde-harsen en de wisselwerking tussen deze harsen en vette oliën. Ook de bereiding van phenol- of alkylphenol-harsen, de reactie met oliën, de invloed van de katalysatoren en de invloed van de substituent worden besproken. Natuurlijk is het jammer, dat de literatuur na 1945 niet is opgenomen, doch ook de vermelde gegevens zijn reeds buitengewoon belangrijk o.a. voor de verflakken. Er zijn 67 literatuurplaatsen opgegeven, terwijl ook de octrooischriften zijn bestudeerd.

Ook voor de ontwikkeling van de organische chemie zijn dergelijke studies belangrijk. „Uitgaande van phenolen met twee vrije actieve plaatsen (dit zijn de beide

ortho-plaatsen en de paraplaats t.o.v. de phenolische hydroxylgroep) is reeds één C-atoom in de substituent per phenolische hydroxylgroep voldoende om de resol in neutrale verbindingen van aliphatisch karakter, zoals vette oliën, wassen, rubber, enz. oplosbaar te doen zijn (bijv. derivaten van p-kresol). Indien echter meer dan twee vrije actieve plaatsen aanwezig zijn (bijv. m-kresol), dan dient het aantal C-atomen van de gezamenlijke substituenten volgens Hönel tenminste 4 à 5 te bedragen per phenolische hydroxylgroep.

Deze voorwaarden, in combinatie met het reeds genoemde voordeel van de vertakking, die de reactiviteit verhoogt, vormen waarschijnlijk de reden, dat in de praktijk vooral tertiaire butyl- en amyl-phenolharsen worden gebruikt."

A. L. van Scherpenberg.

* * *

679.5

R. P. van de Kastele, Het Kunststoffen gebied, Chemie, grondstoffen en toepassingen, Amsterdam (N.V. Wed. I. Ahrend & Zoon), 1949, 225 pp., 17 x 24 cm, geb. f 8.50.

Op de omslag van dit boek staat een mededeling, waarmede de auteur de recensent tegemoet komt: „in dit boek heeft de schrijver getracht voor de grote groep van chemisch ontwikkelden, doch niet op dit onderwerp gespecialiseerde geïnteresseerden, een uitvoerige, doch wetenschappelijk niet te gedetailleerde behandeling van de kunststoffen te geven. Na een definitie van kunststoffen een korte behandeling van de verschijningsvorm op de markt en de zich ontwikkelende kunststoffenindustrie geeft de schrijver een beschouwing over de economische betekenis van deze industrie. De grondstoffen en daarmee de chemie van de kunststoffen, condensatieproducten, polymerisatie-producten, half synthetische kunststoffen, kunstrubbers en kunstvezels, de verwerkingstechnieken, persen, spuitten, gieten, vormgeving van laminates worden behandeld.

Het belangrijkste uit het boek is een soort documentatie en een overzicht van de ontwikkeling van de kunststof-industrie:

1. een kunststoffen-index, naar chemische samenstelling op merknamen, 2. een alphabetische kunststoffen-merknamen-index, 3. een overzicht van de voornaamste fysische, mechanische en elektrische eigenschappen van voor vormgeving geschikte kunststoffen, 4. een opgave van literatuur met de geallieerde BIOS, CIOS en FIAT rapporten, 5. een uitvoerig trefwoorden register. Het is praktisch niet mogelijk om bij een documentatierecherche 100% te halen. Zo ook hier, maar dat is ook de bedoeling niet geweest van de schrijver. Hij wil voorlichten en niet onfeilbaar inlichten, zoals men van een handboek kan verlangen. En juist deze voorlichting is de grote waarde van dit boek, zodat ieder chemisch ontwikkelde in dit boek de gewenste voorlichting kan vinden. Chemische documentaristen en lieden, die bepaalde merken van kunststoffen zoeken zij dit boek aanbevelen. Via deze documentaire lijst kunnen talrijke inlichtingen worden verkregen, zoals over: Houwink, Kunststoffen, samenstelling, eigenschappen en toepassingsmogelijkheden 1947. Ned. Chem. Ver. Symposium over: Technologie der volledig synthetische kunststoffen, 1944, Modern Plastics, Encyclopaedia 1947, Smith, Dictionary of Plastics, 1947. Het boek is goed gedrukt op goed papier en de prijs is voor het verwerkte materiaal niet te duur. Het is een Hollands boek, dat de snelle ontwikkeling van de kunstharsen tracht te evenaren, door voorlichting in telegramstijl. Ook een tweede druk moge spoedig volgen om de Hollandse merken bij te houden en enige snelheidsfouten veroorzaakt door inlichtingen van al te voortvarende fabrikanten te verbeteren.

De toepassingsmogelijkheden gebaseerd op gegevens van fabrikanten zijn dikwijls de moeite van het classificeren niet waard. De auteur zou zich overigens volgens referent beter kunnen houden aan een indeling, zoals door Bouman, Houwink en Kappelmeier is voorgesteld.

A. L. van Scherpenberg.

Korte economische berichten

Bedrijvigheid in de Nederlandse industrie

Algemeen productie-indexcijfer over Augustus: 121.

Het Centraal Bureau voor de Statistiek geeft de hieronder vermelde productie-indices:

Indexcijfers per bedrijfstak	Jaargemiddelde		1949				
	1947	1948	Mei	Juni	Juli	Aug.	
Basis 1938							
Algemeen	94	113	122	122	125	121	
Aantal arbeidsdagen in de betrokken maand	23 ¹ / ₂	23 ¹ / ₂	23	23	23 ¹ / ₂	25	
Gemiddelde dagproductie	94	113	125	125	125	114	
Bouwmaterialen	71	95	102	107	111	112	
Chemische producten	83	105	106	103	103	107	
Confectie	59	71	87	98	74	—	
Leder, rubber, schoenen	129	166	138	—	—	—	
Steenkolen	75	82	85	84	87	88	
Metaalproducten	93	122	146	144	150	135	
Papier	84	110	107	129	—	—	
Textiel	87	105	117	118	107	120	
Openbare nutsbedrijven	125	148	154	144	144	145	
Voedings- en genotmiddelen	92	97	100	105	114	—	

P.E.Z.

De Nederlandse in- en uitvoer in September 1949

(zonder pakketpost en diamant).

Volgens de door het Centraal Bureau voor de Statistiek samengestelde voorlopige cijfers had de invoer in September 1949 een waarde van f 408.3 miljoen (Augustus 1949: f 390.3 miljoen) en een gewicht van 1.826.000 ton (v.m. 1.850.000 ton).

Enkele belangrijke importen waren (in mill.):

Vlees 3.3 (5.4), ongebrande koffie 3.2 (5.4), maïs 15.9 (1.9), copra 15.8 (5.4), palmolie 5.6 (1.7), suiker 10.8 (10.1), cacao-bonen 5.8 (2.0), onbewerkte tabak 6.8 (9.6), tinerts 10.2 (10.5), steenkolen 15.7 (16.1), minerale oliën 22.1 (27.8), kunstmest

6.4 (8.6), hout 22.3 (29.1), houtslip en cellulose 4.1 (2.8), ongesponnen wol 10.3 (6.7), ongesponnen katoen 3.8 (10.3), plaatijzer en staal 13.2 (9.8), staaf- en profielijzer 7.8 (12.6), auto's en autochassis 5.1 (7.4), schepen 5.1 (11.0).

De uitvoer had in September 1949 een waarde van f 318.3 mill. Augustus 1949: f 296.0 mill.) en een gewicht van 952.000 ton (v.m. 687.000 ton).

Belangrijke posten bij de uitvoer waren:

Gecondenseerde melk 9.1 (11.2), boter 36.2 (32.2), kaas 11.4 (15.2), eieren 3.0 (3.8), bloembollen 36.8 (10.8), verse groenten 7.4 (12.0), aardappelen 4.0 (1.9), appels en peren 5.8 (3.1), cokes 5.1 (2.9), minerale oliën 13.2 (6.5), kunstzijden

garens 3.8 (6.1), wollen weefsels 3.6 (3.8), katoenen weefsels 12.6 (11.4), vlas 4.1 (2.4), ruw ijzer 2.3 (2.7), tin in blokken 13.9 (5.8), electr. lampen 2.5 (3.2), radioartikelen 8.0 (5.8), schepen 4.8 (18.7).

P. E. Z.

Indexcijfers uurlonen volwassen mannelijke arbeiders.

Het C.B.S. publiceerde de volgende indexcijfers voor de uurlonen volgens regelingen van volwassen mannelijke arbeiders (Juni 1938/Juni 1939 = 100).

Datum	Gemiddelde 24 takken v. nijverheid	Landbouw (akkerbouw en veehouderij)	Nijverheid en Landbouw
1946 30 Juni	163.1	240.5	173.9
31 December	164.8	240.6	175.4
1947 30 Juni	166.4	243.9	177.3
31 December	173.8	243.9	183.6
1948 30 Juni	175.2	258.0	186.8
31 December	181.7	265.5	193.4
1949 31 Juli	181.8	275.0	194.9
31 Augustus	182.1	275.0	195.1
30 September	182.1	275.0	195.1

P. E. Z.

Opheffing prijsstop 1949 ten aanzien van enkele artikelen en tarieven.

In de Staatscourant van 20 October 1949 is gepubliceerd de tweede ontheffingsbeschikking Prijsstop 1949, waarbij o.a. de prijzen voor minerale smeeroliën en -vetten wederom worden vrijgelaten.

P. E. Z.

Personalia

Op Donderdagmiddag 20 October j.l. had in de zaal van het Restaurant van Artis te Amsterdam een huldiging plaats van Prof. Dr. A. H. W. Aten naar aanleiding van diens aftreden als hoogleraar in electrochemie, analytische en toegepaste scheikunde aan de Gemeente Universiteit van Amsterdam. Vele collegae, oudleerlingen, leerlingen en vrienden hadden gevolg gegeven aan de oproep om dit afscheid bij te wonen.

Na een kort woord van welkom van de voorzitter van het Comité van Huldiging, Prof. Wibaut, gaf Prof. Aten een beknopt overzicht van de ontwikkeling van het electrochemisch en analytisch onderwijs te Amsterdam sinds zijn optreden in 1907, eerst als lector, daarna als hoogleraar, in de electrochemie en later ook in de analytische chemie, daarbij, wat dit laatste vak betreft, kort de in de loop der jaren ontstane nieuwe banen en methodes zowel der instrumentele als der chemische analyse schetsende. Hij besloot dit korte afscheidscollege met een woord van dank aan zijn naaste medewerkers.

Hierna bood Prof. Wibaut namens vele collegae en vrienden den aftredenden hoogleraar diens in olieverf geschilderd portret aan.

Vervolgens werd Prof. Aten door een reeks van sprekers hulde gebracht. Prof. Valkhof, rector magnificus der Gemeente Universiteit, sprak namens de Senaat, Mevrouw Prof. van Arkel namens de Faculteit voor wis- en natuurkunde. Mevrouw Dr. Boerlage, reeds 30 jaar assistente voor electrochemie, hier sprekende namens alle assistenten, bood een album aan met foto's van de laboratoria, waarna een vertegenwoordiger van de Pharmaceutische Studentenvereniging „Luctor et Emergo”, Prof. Aten het Erelidmaatschap der Vereniging aanbood en hem ter plaatse als zodanig installeerde onder aanbieding van een desbetreffende oorkonde. Op hem volgden Dr. Deinum namens oudleerlingen, Prof. van Tongeren als opvolger voor de analytische chemie, de directeur van het Gemeentelijk Energie Bedrijf namens dit Bedrijf en Ir. Al, hoofd van de Technische Afdeling T.N.O. namens T.N.O.

Ten slotte dankte Prof. Aten ieder der sprekers afzonderlijk en allen, die aan deze huldiging in enigerlei vorm aandeel hadden.

Hierna konden de aanwezigen persoonlijk afscheid van de hoogleraar nemen.

Dr. H. J. den Hertog, lector in de propaedeutische organische scheikunde aan de Gemeente Universiteit van Amsterdam, is benoemd tot gewoon hoogleraar in de organische scheikunde aan de Landbouwhogeschool te Wageningen.

Dr. H. J. den Hertog werd op 12 Februari 1902 te Amsterdam geboren. Hij bezocht daar het Stedelijk Gymnasium en studeerde

vervolgens in de scheikunde aan de Gemeentelijke Universiteit van Amsterdam, welke studie hij in 1931 afsloot met een promotie (cum laude) op een proefschrift, getiteld: „De bromering van pyridine”. Van 1929—1931 was hij als assistent aan het Laboratorium voor Organische Scheikunde (Directeur: Prof. Dr. J. P. Wibaut) verbonden. Hij bleef daar tot 1934 werken, terwijl hij toen tevens leraar was aan de 1e H.B.S. met 5-j. c. te Amsterdam.

Na een aantal jaren aan Gymnasium, R.H.B.S. en M.M.S. te Deventer te hebben les gegeven keerde hij naar het laboratorium van Prof. Wibaut terug, waar hij benoemd werd tot conservator, terwijl hij tevens enige uren les gaf aan het Amsterdams Lyceum. In December 1945 volgde zijn benoeming tot lector in de propaedeutische organische scheikunde aan de Universiteit en werd hem de gehele opleiding in de organische scheikunde van de studenten in de geneeskunde en de candidandi in de natuurphilosophie opgedragen.

Verscheidene publicaties van zijn hand zagen het licht in het Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas.

Dr. A. C. Schuffelen aanvaardde op 28 October j.l. het ambt van hoogleraar in de landbouwscheikunde aan de Landbouwhogeschool te Wageningen met het uitspreken van een rede.

Dr. H. A. Bakels, voorheen werkzaam bij het Ministerie van Economische Zaken, is thans verbonden aan het Institut International des Brevets te 's-Gravenhage.

Aan de Universiteit te Groningen is geslaagd voor het candidaatsexamen letter I, mejuffrouw F. M. Blijham.

Ir. J. Steffelaar is met ingang van 6 September j.l. benoemd tot leraar schei- en natuurkunde aan de Gemeente M.T.S. te 's-Gravenhage.

Aan de Universiteit te Utrecht is bevorderd tot apotheker de heer M. J. van Es.

Aan de Universiteit te Groningen is geslaagd voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak pharmacie, de heer P. J. Feteris.

Dr. J. M. Stevels (Eindhoven) zal op uitnodiging van het Centre de Perfectionnement Technique op Donderdag 10 November 1949 in het Maison de la Chimie, Rue Saint-Dominique 28, Paris VIIe, een lezing houden, getiteld: „Relations entre les structures des verres et leurs propriétés. mécaniques, physiques et chimiques”.

Verenigingsnieuws

Mededelingen van het Secretariaat

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

Candidaat-leden per 1 Januari 1950.

1. Beuzekom (Drs. W. J. C. van), Oss, p.a. N.V. Organon, leider Octrooiafdeling; voorgesteld door Dr. J. Lens te Nijmegen en Dr. W. L. C. Veer te Oss.
2. Cohen (Ir. M.), Eindhoven, Eksterlaan 1;
3. Datxuong, Paris 5e (France), 26 rue d'Ulm, Institut du Radium; beiden voorgesteld door Dr. T. van der Linden te Voorburg en Ir. J. P. F. Huese te 's-Gravenhage.
4. Giesberts (M. A. H.), chem. stud., Utrecht, v. Mussenbroekstraat 12, ass. R.U.; voorgesteld door Prof. Dr. Ir. J. Smittenberg te Bilthoven en Drs. H. J. Wigman te Lunteren.
5. Hagemann (Drs. F.), Amsterdam, Des Présstraat 6, natuurkundige Kon. Shell laboratorium; voorgesteld door Ir. J. J. de Lange te Rijswijk en Dr. J. A. van Melsen te Badhoevedorp.
6. Heijdemann (Drs. S. F. B.), Roosendaal, Dr. Lemmenstraat 11, chem. b. h. R.K. Ziekenhuis „Charitas”; voorgesteld door Drs. E. Wegelin te Bussum en Drs. J. A. Goedkoop te Amsterdam.
7. Luijper (A. F. M. G.), chem. cand., Soestdijk, Nassaulaan 4; voorgesteld door Dr. C. A. Salemink te Amersfoort en Drs. J. A. Bos te Baarn.

8. Pariaud (Dr. Jean Charles), Lyon II (France), 25 Rue du Plat, attaché de recherches au Centre national de la Recherche scientifique; voorgesteld door Dr. T. van der Linden te Voorburg en Ir. J. P. F. Huese te 's-Gravenhage.
9. Putten (J. F. W. van), tech. stud., Laren (N.H.), Ned. Studenten Sanatorium; voorgesteld door Prof. Dr. Ir. P. E. Verkade te 's-Gravenhage en Dr. Ir. B. M. Wepster te Dordrecht.
10. Sassenus (T. Fr.), tech. stud., 's-Gravenhage, Hoogstraat 28; voorgesteld door Ir. W. J. Hessels en Drs. J. van Steenis, beiden te Delft.
11. Woutman (Fr.), apotheker, Amstelveen, v. IJsselsteinlaan 12, scheik. b. h. CIMO; voorgesteld door Dr. R. Schmidt te Naarden en W. F. Woutman, ap. te Amsterdam.
12. Beerthuis (R. K.), chem. cand., Hilversum, Kam. Onnesweg 193;
13. Vroman (H. J.), chem. stud., Woerden, Burg. H. G. van Kempensingel 3, ass. R.U.; beiden voorgesteld door Dr. Th. Strengers te Utrecht en Drs. H. J. Wigman te Lunteren.
14. Han Bhik Hwa (Mej.), tech. stud., Rotterdam, Henegouwerplein 6a;
15. Tio Liong Hien, (tech. stud.), Delft, Korte Geer 11; beiden voorgesteld door Prof. Dr. P. Karsten te Delft en Ir. H. L. Kies te Schiedam.
16. Borman (W. F. H.), chem. cand., Hilversum, Schoutenstraat 14;
17. Hooghwinkel (G. J. M.), chem. cand., Amsterdam-Z., Kribbestraat 18 bis;
18. Relyveld (E.), chem. cand., Amsterdam-Z., Uiterwaardenstraat 210 I;
19. Veen (A. van), chem. cand., Amsterdam, van Boetzelaerstraat 16 huis;
20. Vincent (J. E.), chem. cand., Santpoort, Willem de Zwijgerlaan 3;
21. Wolschrijn (R. A.), chem. cand., Amsterdam-O., Wijtenbachstraat 33; allen voorgesteld door Prof. Dr. J. A. A. Ketelaar en Dr. H. Gerding, beiden te Amsterdam.

Adreswijzigingen, enz. aan te brengen in de ledenlijst 1949.

- Blz. 29: Baal (J. P. W. van), chem. cand., Utrecht, Joh. Seb. Bachstraat 7.
- „ 36: Bottema (Dr. J. K.), Rotterdam, Stadhoudersweg 31 D.
- „ 46: Dorp (Dr. D. A. van), U.S.A., correspondentie-adres: Oss, Hertogin Johannasingel 15.
- „ 44: Dekker, zie:
- „ 46: Douwes Dekker (Prof. Dr. K.), Durban Z.-Afrika, Howard College, P.O. Box 1525.
- „ 58: Hazewinkel (Drs. H. D.), 's-Gravenhage, Joh. Camp-huisstraat 234.
- „ „: Have (Ir. C. D. ten), Heemstede, Heemstede Dreef 87.
- „ 68: Karsten (Drs. J. G. 'A.), Amsterdam-W., Erik de Roodestraat 23 I.
- „ 88: Ong Tian Lie, chem. stud., Delft, Rob. Koumansplein 1.

Contributie 1949.

De penningmeester doet een beroep op de leden om hun contributie voor het lopende jaar op postrekening 7680 van de Ned. Chem. Vereniging te 's-Gravenhage te doen overschrijven.

Zij bedraagt:

- f 20.— voor gewone leden in Nederland en de overzeese gebiedsdel; Recueil f 10.—.
- f 22.— voor gewone leden in het buitenland; Recueil f 10.—.
- f 10.— voor buitengewone leden (studenten); Recueil f 6.—.
- f 11.— voor gewone leden van de Vlaamse Chemische Vereniging of van de Société Chimique de Belgique.
- f 6.— voor studentleden van beide hiervoor genoemde verenigingen.
- f 15.— voor gewone leden van het Kon. Instituut van Ingenieurs, (geassocieerd lid v. d. Ned. Chem. Ver.) wier ingenieurs- of doctoraalexamen na 1 Januari 1939 plaats vond,
- f 10.— voor alle andere gewone leden van het Kon. Instituut van Ingenieurs (geassocieerd lid v. d. Ned. Chem. Ver.).

Voor leden van de Nederlandse Natuurkundige Vereniging bedraagt de contributie van de Ned. Chemische Vereniging f 17.50.

De contributie als geassocieerd lid van de Vlaamse Chemische Vereniging bedraagt voor onze gewone leden 175 B.Frs (f 10.70) en voor onze buitengewone leden 100 B.Frs (f 6.10).

De contributie als geassocieerd lid van de Société Chimique de Belgique bedraagt, in afwijking van hetgeen hieromtrent op blz. 66 is medegedeeld, voor onze gewone leden 225 B.Frs (f 13.75).

Examens voor Analyst

Algemeen Analystexamen eerste gedeelte, incl. examen naar de algemene ontwikkeling.

Materiaalanalystexamen eerste gedeelte.

Klinisch analystexamen eerste gedeelte en tweede gedeelte.

De aanmelding voor bovengenoemde examens is opengesteld. Men zie voor de bijzonderheden de oproepen in het Chemisch Weekblad van 22 October j.l., blz. 688 e.v.

Secties

Sectie voor Fysische en Kolloïdchemie.

Symposium over Thermodynamica.

Tot ons leedwezen is Prof. Dr. H. B. G. Casimir plotseling verhinderd te spreken op het Maandag 31 October te houden symposium over Thermodynamica. Inplaats van Prof. Casimir zal over hetzelfde onderwerp spreken: Dr. E. de Klerk.

Namens de symposiumcommissie,
De Secretaris.

Nederlandse Vereniging voor Kleurenstudie.

Verslag van de eerste Nederlandse Kleurendag.

Verschenen is het Verslag van de op 12 Mei j.l. te 's-Gravenhage gehouden eerste Nederlandse Kleurendag. Dit verslag bevat naast de door de voorzitter uitgesproken openingsrede uitvoerige referaten van de op dien dag gehouden voordrachten benevens de daarop gevolgde merendeels uitvoerige discussies. Voor namen der sprekers en titels der voordrachten moge verwezen worden naar Chem. Weekblad 45, 231 (1949).

Dit gestencilde verslag met bedrukt omslag is voor zover de voorraad strekt (het aantal is beperkt) tegen de prijs van f 1.25 per exemplaar te bestellen bij het secretariaat der Ned. Ver. voor Kleurenstudie, Piet Heinstraat 111, 's-Gravenhage.

Chemische Kringen

Chemische Kring Eindhoven, Den Bosch e.o. Op Woensdag 16 November 1949 te 20.00 uur zal mejuffrouw Dr. C. H. MacGillavry in het gebouw van het Academisch Genootschap, ten Hagestraat 1, te Eindhoven spreken over „Röntgenvaria uit de Verenigde Staten”. Dr. MacGillavry is kort geleden teruggekeerd van een studieverblijf in de Verenigde Staten, alwaar zij in de gelegenheid is geweest met de modernste Röntgenmethodes kennis te maken.

Op de vergadering van Maandag 17 October j.l. is tot secretaris voor de periode 1 Januari 1950—1 Januari 1953 gekozen Drs. E. W. Gorter, Floralaan-Oost 164 te Eindhoven.

Op 17 October sprak Dr. A. J. Klein over: „Het virusonderzoek, in het bijzonder van het influenza-virus”.

Spreker begon zijn voordracht met een inleiding over virussen in het algemeen. In het bijzonder werden hierbij behandeld de z.g. *mutaties*, d.w.z. overgangen van virussen in immunologisch en fysisch-chemisch verschillende vormen, waarschijnlijk tengevolge van gewijzigde levensomstandigheden. Men moet aannemen dat de synthese van virussen welke in tegenstelling tot die van bacteriën slechts in levende cellen mogelijk is — wel in grote trekken volgens een vast patroon verloopt, maar dat wijzigingen mogelijk zijn. Door *Knight* is de aminozuur-samenstelling van acht mutanten van het tabakmozaiekziektevirus onderzocht; er bleken hierbij duidelijke verschillen op te treden. Ook bij het influenza-virus kent men verschillende mutanten, zoals influenza A en B en influenza A', de „Italiaanse griep”.

De bestrijding van influenza kan geschieden: 1. preventief, waarbij actieve immunisatie wordt verkregen door vaccinatie met een virusoplossing; 2. therapeutisch, door een serumoplossing van een dier, dat influenza heeft gehad, in te spuiten. De bij bacterieziekten met zoveel succes toegepaste chemotherapie (penicilline, streptomycine) hebben bij virusziekten (gele koorts, pokken, kinderverlamming, influenza, mazelen) in het algemeen weinig effect.

Voor de vaccinatie wordt thans door de N.V. Philips-Roxane een viruspraeparaat vervaardigd volgens het volgende procédé. In een tien dagen bebroed kippenei wordt in de allantoïsvloeistof een verdunde virusoplossing ingespoten. Men laat het ei nog twee dagen in de broedmachine waarbij het virus zich ca. 10⁵

à 10⁶ maal vermenigvuldigt. In de 6 à 7 cm³ allantoisvloeistof heeft zich dan ongeveer 1 mg virus gevormd. De allantoisvloeistof wordt uit het ei gezogen, waarna het virus door gefractioneerde centrifugering wordt geconcentreerd. Aan het virus wordt door bestraling met ultraviolet licht of door behandeling met formaline zijn virulentie ontnomen met behoud van de antigene eigenschappen. De inenting met de aldus bereide praeparaten geschiedt subcutaan. De immuniteit duurt dan ½ tot 1 jaar. Men moet echter steeds op nieuwe mutanten verdacht zijn. Zo was bijvoorbeeld het in de vorige winter in gereedheid gehouden influenzavaccin weinig actief tegenover de „Italiaanse griep”. Binnenkort zal men 20.000 à 30.000 eieren per week kunnen verwerken, hetgeen voldoende is voor de immunisatie van een ongeveer even groot aantal personen.

Dordtse Chemische Kring. De eerste vergadering van het nieuwe seizoen werd op Vrijdag 21 October gehouden.

Na voorlezing van de jaarverslagen over 1948—49 van de secretaris en penningmeester werden deze goedgekeurd. Aan het verslag van de secretaris ontleen we de opmerking, dat in het afgelopen seizoen de opkomst der leden op de vergaderingen te wensen overliet.

In de plaats van Drs. E. F. de Haan, die zich niet herkiesbaar stelde, werd Ir. A. W. van Seters bij acclamatie als secretaris gekozen.

Vervolgens werd door de secretaris van de Nijverheidsorganisatie T.N.O., Ir. A. W. van Seters, een inleiding gehouden over de organisatie T.N.O., waarin hij via enkele geschiedkundige gegevens inzake de tot standkoming der organisatie, aan de hand van een schema een overzicht gaf van de huidige toestand.

Door hem werd nader ingegaan op de verschillende werkzaamheden en de financiering. Van enkele instituten werden voorbeelden van verkregen resultaten medegedeeld.

Na de pauze werd door Ir. S. G. Wiechers, wnd. directeur van de Algemene Technische Afdeling T.N.O. een causerie gehouden over het onderwerp: „Ontzouting door middel van electro-dialyse”.

Werd door de eerste spreker in hoofdzaak de organisatorische kant besproken, de tweede inleider gaf in zijn voordracht aan, hoe een technisch vraagstuk door het verrichten van vrij speurwerk, zowel op laboratorium- als op semi-technische schaal door T.N.O. tot oplossing kan worden gebracht.

Momenteel is men bezig in samenwerking met ge-interesseerden de ontzouting tot industriële ontwikkeling te brengen.

Dank zij het „teamwork” van de beide sprekers in deze bijeenkomst werd een duidelijk inzicht verkregen omtrent de mogelijkheden van T.N.O.

Helaas deed ook in deze vergadering zich weer het verschijnsel van de kleine opkomst der leden voor.

Groningse Chemische Kring. Op Zaterdag 29 Oct. zal een excursie worden gehouden naar de Noordelijke Industrie voor Vezelverwerking N.O. te Hoogezand.

Vertrek Gado 13.20 u. van Zuiderdiep af.

Rondleiding in de fabriek 14 u.

Mocht U in Uw auto enige deelnemers kunnen meenemen, dan had de secretaris daarvan gaarne telefonisch bericht op het Org. Chem. Lab., tel. 26355.

De voordrachten, gehouden te Leeuwarden, gebundeld tot „Akademiedagen deel II” à f 2.40 kunt U bestellen via de Secretaris van de Groningse Chemische Kring, Hn. de Vries, Sterbosstraat 20.

De leden, die de contributie (f 3.50) over 1949 nog niet hebben voldaan wordt verzocht dit alsnog te doen op postgiro 195564, ten name van Penningm.sse Gron. Chem. Kring.

Na 15 Nov. zal hierover per postkwitantie worden beschikt.

Haagse Chemische Kring. Vergadering op Dinsdag 8 November 1949 's avonds 8 uur in „Diligentia”, Lange Voorhout 5. Voordracht van Prof. Dr. J. M. Bijvoet over „Röntgenanalyse van grote moleculen”.

N.B. De volgende voordracht zal op Woensdagavond 14 December a.s. gehouden worden.

Mededelingen van verschillende aard

Nederlands Instituut voor Efficiency

Willem Witsenplein 6 — 's-Gravenhage — Tel. 776992.

Het Nederlands Instituut voor Efficiency organiseert ieder jaar cursussen over moderne bedrijfsorganisatie in verschillende steden van het land.

De cursussen voor *lager toezichthoudend personeel* (werkmeesters en bazen) zullen in het komende seizoen onder meer in Amsterdam, Groningen, Maastricht en Rotterdam, worden gegeven en eind October of begin November aanvangen.

Behoudens uitzonderingen worden de lessen alle in de avonden gegeven op een vaste dag in de week, gedurende 12 achtereenvolgende weken.

De volgende onderwerpen worden o.a. behandeld: arbeidsanalyse en verbetering van werkmethode, tarifiering, kostprijsberekening, werkclassificatie, meritratting, de menselijke factor in het bedrijf.

De kosten voor een cursus voor *lager toezichthoudend personeel* bedragen f 80.— (leden van N.I.V.E. f 20.— reductie) per persoon.

Voor *leidinggevend personeel* worden uitgebreidere cursussen gegeven waarvan de eerstvolgende in November zal aanvangen te Amsterdam.

Deze cursussen bevatten 23 lessen, welke eveneens op een vaste avond per week gedurende 23 achtereenvolgende weken worden gegeven.

Op deze cursussen wordt onder meer behandeld: wetenschappelijke organisatiemethodes, organisatiestructuur, werkschema's, arbeidsanalyse, normalisatie en standaardisatie, documentatietechniek, moderne administratie, routing en lay out, planning, kostprijs-vraagstukken, budgettering, arbeidsstudies, werkclassificatie en loonsystemen en personeelorganisatie (en de praktijk van het organiseren en reorganiseren van bedrijven).

De kosten voor een cursus voor *leidinggevend personeel* bedragen f 200.— per persoon (leden van N.I.V.E. f 30.— reductie).

Voor nadere inlichtingen en toezending van een uitvoerig prospectus wende men zich tot het Bureau van het Nederlands Instituut voor Efficiency, Willem Witsenplein 6, 's-Gravenhage.

Bureau 's-Gravenhage.
18 October 1949.

Stichting voor de Normalisatie in Nederland.

Algemene Vergadering

te houden op

Woensdag 9 November 1949, te ca. 11.00 uur

in een der zalen van Philips' Schouwburg te Eindhoven.

De Directie van de N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken biedt aan de deelnemers een Brabantse koffietafel aan, waarna onder geleide enige fabrieksafdelingen kunnen worden bezichtigd.

Agenda:

1. Opening door de voorzitter H.C.N.N.
2. Kort verslag van de normalisatiewerkzaamheden in 1948/49.
3. Voordracht van Dr. Ir. N. A. J. Voorhoeve, Hoofdingenieur bij de N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken: *De Normalisatie bij het Philips' Concern.*
4. Rondvraag en sluiting.

Korte inhoud voordracht Dr. Ir. N. A. J. Voorhoeve.

Sinds een reeks van jaren bestaat er bij de Philips' Gloeilampenfabrieken een zelfstandige afdeling voor de normalisatie. Deze afdeling, die sinds 1947 de naam „Centrale Normalisatie” draagt, heeft ten doel:

De normalisatie, in de ruime zin van het woord, zowel binnen het concern als daarbuiten, te bevorderen. Zij streeft er daarbij naar de interne concernnormalisatie en de externe internationale en nationale normalisatie zoveel mogelijk bij elkaar aan te passen.

Onder „normalisatie in de ruime zin van het woord” valt te verstaan: *de consolidatie van wetenschap en ervaring, die op ordening is gericht.* Zij is te onderscheiden in functionele en materiële normalisatie.

De interne normalisatie.

Het werk bestaat uit:

- a. de opstelling van normbladen (in samenwerking met een aantal werkcommissies voor verschillende vakgebieden).
- b. de distributie van de normbladen over de bedrijven in binnen- en buitenland en de voorlichting (boekjes, catalogussen, lezingen).
- c. de controle op de toepassing van de normalisatie (in verband hiermede is het belangrijk, dat de afdeling voor codering aan de Centrale Normalisatie is toegevoegd).

Enkele mededelingen over de organisatie van het werk (concern- en bedrijfsnormalisatie, enz.) en over de bereikte resultaten.

De externe normalisatie.

De Centrale Normalisatie neemt actief deel aan het nationale en internationale werk (ISO, IEC, enz.). De bevordering daarvan is voor een internationaal concern van groot belang.

Enkele moeilijkheden, verband houdende met de nationale en internationale normalisatie, worden besproken.

Federatie en normalisatie, Benelux, Atlantisch pact.

Hoofdc commissie voor de Normalisatie.

Normalisatie van onderzoeksmethodes van melk.

De Hoofdc commissie voor de Normalisatie in Nederland (H.C.N.N.) heeft ter kritiek gepubliceerd de ontwerp-normbladen:

V 913 Bepaling van de normzuurtegraad in melk.

V 1507 Bepaling van het kiemgetal van melk.

Deze bladen werden opgesteld door de Wetenschappelijke Commissie inzake het vaststellen van methodes van onderzoek voor melk en zuivelproducten, ingesteld door de Minister van Landbouw, Visserij en Voedselvoorziening, en zijn op verzoek van genoemde commissie door de H.C.N.N. als Nederlandse normen aanvaard.

Toelichting V 913.

Ter bepaling van de titreerbare zuurtegraad van melk bestonden een vijftal methodes, welke onderling vrij belangrijk verschilden: 1e in de concentratie van de titratie; 2e in de hoeveelheid phenolphthaleïne, welke werd toegevoegd; 3e in de wijze waarop het resultaat werd weergegeven. Bovendien verschilde iedere methode in de hoeveelheid gebruikte indicator of was deze hoeveelheid niet voldoende scherp omschreven. Men kon dan ook de cijfers, verkregen volgens een dezer methodes, niet tot die van de andere herleiden. Verder bestond in de Angelsaksische landen de naar het oordeel van de commissie misleidende gewoonte het resultaat uit te drukken in „procenten melkzuur”, hetgeen onjuist wordt geacht, omdat het titratieresultaat van verse melk, welke geen melkzuur bevat, daarop niet mag worden betrokken. De methodes van Dornic en van Sochlet-Henkel werden hier te lande het meest gebruikt.

Ir. J. van der Burg en Dr. C. I. Kruisheer, leden van de commissie, hebben een methode ontworpen, vastgelegd in het normblad V 913, waarbij alle details nauwkeurig zijn omschreven. Het monster mag niet worden verdund; er wordt getitreerd met 0.1 normaal natronloog en de hoeveelheid indicator wordt nauwkeurig afgemeten. Indien men deze methode volgt, heeft men bovendien het voordeel dat voor volle melk, gestandaardiseerde melk en ondermelk getalwaarde van de titreerbare zuurtegraad vrijwel gelijk is aan die verkregen volgens de in Nederland gangbare methode van Dornic. Voor zure producten, zoals karnemelk en aangezuurde ondermelk, liggen de cijfers hoger, doch bij deze zeer zure producten is de zuurtegraad geen prijsbepalende factor meer. De nieuwe methode werd in 1948 voorgesteld op het VIIe Congrès International des Industries Agricoles te Parijs en men tracht deze werkwijze nu internationaal ingang te doen vinden. De Keuringsdiensten van Waren achten eveneens deze nieuwe methode juist dan de tot nu toe gebruikte werkwijzen.

Toelichting V 1507.

De Commissie is uitgegaan van de veronderstelling, dat de monsterneming, de bereiding van de voedingsbodems en de uitvoering van het onderzoek worden verricht door personeel dat daartoe bekwaam is. Men kan bij de omschrijving van bacteriologische werkwijzen niet alle kleine details van fundamentele manipulaties opnemen. Er is echter gestreefd naar een duidelijke beschrijving van de methode. De zuivelbedrijven en controle-instellingen zullen in het algemeen de voedingsbodems niet uit de afzonderlijke grondstoffen bereiden, doch de voorkeur geven aan een voedingsbodem, welke als een poeder, dat alle bestanddelen bevat, in de handel wordt gebracht. Men kan een dergelijk poeder in een goed gesloten fles zeer lange tijd bewaren zonder dat de kwaliteit verandert. Bovendien heeft men daardoor het voordeel, dat gedurende een reeks van jaren de resultaten constant zijn en de uitkomsten van verschillende laboratoria onderling vergelijkbaar zijn. Hoewel in Nederland een dergelijke poedervormige grondstof niet wordt gemaakt, behoeft tegen de toepassing van een buitenlandse grondstof geen bezwaar te bestaan, omdat men zich een voorraad kan aanschaffen en de kosten niet te hoog zijn.

De normale plaatmethode is als standaard-methode gekozen. De werkwijze is zo zorgvuldig mogelijk omschreven. Bij het opstellen van dit normblad is zowel met de wensen van de controle-instellingen, de keuringsdiensten, als die van de zuivelbedrijven rekening gehouden.

De nieuwe normbladen zijn ter kritiek gepubliceerd, waar door belangstellenden in de gelegenheid worden gesteld eventuele opmerkingen ter kennis van de commissie te brengen, opdat daarmee bij de vaststelling van de definitieve voorschriften rekening kan worden gehouden. Deze kritiek wordt gaarne ingewacht voor 1 Mei 1950 bij het Centraal Normalisatiebureau, Lange Houtstraat 13 A, 's-Gravenhage.

De normbladen V 913 en V 1507 zijn verkrijgbaar in de boekhandel en bij de uitgeverij Waltman te Delft tegen de prijs van resp. f 0.60 en f 0.30 per stuk, met inbegrip van verzendkosten. Aan abonnees op de groep van Nederlandse normen 637.0/3 Zuiveltechniek worden zij automatisch toegezonden.

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 insluit.

Ter overneming gevraagd:

Een apothekers- of anal. balans, nauwkeurigheid ca. 1 mg. Goede tweede-hands anal. balans.

Ter overneming aangeboden:

Een in goede staat verkerende anal. balans (Bunge).
P. I. Smith, Practical plastics 1947.
Tammann, Lehrb. d. heterog. Gleichgewichte 1924.
Ulich, Kurz. Lehrb. d. physik. Chemie 1941.
Bijvoet-Kolkmeijer, Röntgenanal. v. kristallen 1938.
Schiemann, Die Chem. d. natürl. u. Künstl. org. Farbstoffe 1936.
v. Arkel, Moleculen en kristallen 1941.
Rosenberg, Vitamins 1945.
Remy, Lehrb. d. anorg. Chemie, 2. Aufl. Band I, 1939.
B. Weitbrecht, Ausgleichungsrechnung.
R. Hausner, Darstellende Geometrie.
G. Jäger, Theoretische Physik.
Graetz, Die Atomtheorie.
H. A. Lorentz, Beginselen der natuurkunde.
Kruyt, Inleiding tot de physische chemie.
F. Henrich, Les théories de la chimie organique.
Nieuwe agaat mortier, zonder fouten, Ø 34 mm, ± 50 g.
Derksen en de Laive, Logarithmen tafels in 5 dec.
Behre, Chem. physik. Laboratorien, 3. Aufl. 1942.
Wenusch, Der Tabakrauch 1939.
C. G. v. Arkel, Onverenigbaarheid v. geneesmidd. 2. dr. 1943.
Zeiss microscoop met 2 tubi (voor mineralogisch werk (microchemie) en voor bacteriologisch werk met tekenapparaat) en de objectieven A, C, D en F.
Haverkorn van Rijsewijk, Natrium en kwiklampen.
Hüchel, Theor. Grundl. d. org. Chem. I en II, 2. Aufl. 1934—'35.
Wenusch, Chem. d. Tabakblatzen 1940.
R. Nauth, The Chem. a. Tech. of Plastics 1947.
E. Abderhalden, Lehrb. d. physiol. Chem. 1942.
Het Hormoon 10, no. 1 t/m 7 (tegen verzendkosten).
Voeding 5, nr. 1, 3 t/m 6; 6 compl.; 7, 1, suppl., 2 + kaartsyst.
H. Mark, Teilchenstrahlen S.G. 1934.
R. Clausius, Ueber d. bewegende Kraft d. Wärme (Oster. Kl.).
De Ingenieur sedert de bevrijding.
Chem. Weekblad sedert de bevrijding.
Prof. Ornstein, Trillingstheorie.
Prof. Ornstein, Thermodynamica.
MacGillavry, Röntgendiffractie van veellingskristallen.
Le Heux, De betekenis der Nomographie voor het univers. onderwijs.
T. B. Robertson, The physical chemistry of the proteins.
W. F. Meyer, Differentialrechnung.
M. Goudekot, Isothermen van waterstof en deuterium.
Living-Dewar, Collected papers on spectroscopy.
F. Klockmann, Lehrbuch der Mineralogie.
J. H. Vermeulen, Vraagstukken der chemische analyse.
W. A. Roth, Thermochemie.
N. Schoorl, Quantitatieve analyse der metalen.
F. P. Treadwell, Kurz. Lehrb. d. anal. Chem. I en II, 1939.
B. V. J. Cuvelier, Kwantit. anal. chemie 1937.
Voeding, jrg. 1, 2 en 3 geb., 4 in afl.
A. C. Noorduyt, Plaatsbepaling en verschuiving v. d. dubb. band van enige onverz. verbindingen, diss. Leiden 1918.

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

Ingezonden

Opmerkingen over toegepast natuurwetenschappelijk onderzoek.

Uit voordrachten en publicaties (o.a. T.N.O.-nieuws en een door de organisatie T.N.O. uitgegeven brochure) blijkt, welke taak deze organisatie zich in ons land heeft gesteld. Deze omvat in de eerste plaats de algemene research, welke gepubliceerd wordt in de vakpers en in publicaties, door T.N.O. uitgegeven, en voorts de particuliere research ten bate van een enkele of een groep van opdrachtgevers, die het onderzoek bekostigt en de resultaten exclusief ontvangt. Bovendien worden door de T.N.O.-instituten keuringen en analyses verricht, zij het met de restrictie, dat dit alleen geschiedt, indien particuliere instellingen dit werk niet verrichten.

Een ieder zal zich kunnen verenigen met het verrichten van algemeen researchwerk door overheidsinstellingen (in wezen is T.N.O. een overheidsinstelling, zij het met een privaatrechtelijke organisatievorm; het grootste gedeelte van het budget en in ieder geval het nadelige saldo is voor rekening van de overheidskas). Niet alleen op het gebied van de volksgezondheid en de landbouw, maar ook op dat van de industrie komen vraagstukken voor, die zich lenen voor behandeling door een overheidslaboratorium, bijv. de studie en bestrijding van corrosieverschijnselen, de uitwerking van meetmethodes, onderzoekingen verband houdende met de normalisatie enz. Deze vorm van research, die al tientallen jaren wordt bedreven, heeft reeds vele interessante resultaten opgeleverd en verdient bekostiging uit de overheidskas. Hetzelfde is het geval met verschillende keuringen en analyses, die bijv. door de gecompliceerdheid van de nodige apparatuur of het geringe aantal, dat ervan wordt verlangd, slechts door de overheid kan worden verricht.

Anders echter is het met de particuliere research en vooral wanneer deze van exclusieve aard is. T.N.O. doet veel moeite, dergelijke opdrachten te verkrijgen, maar velen vragen zich af of dit terrein niet aan de particuliere scheikundige behoort te worden overgelaten? Hieronder te verstaan zowel de door een particulier geëmployeerde chemicus als de in onafhankelijke laboratoria werkende chemici, die voor een meer of minder grote kring van cliënten onderzoekingen verrichten. Is het wel juist, dat T.N.O. door een particuliere ondernemer wordt gebruikt voor het uitwerken van een proces, waarmee deze laatste winst wenst te behalen? T.N.O. moet zich dan tot geheimhouding verplichten en is daardoor minder goed in staat, zijn taak ten bate van het algemeen te verrichten. Nu is het wel waar, dat T.N.O. de kosten van zijn bemoeingen op deze particulier verhaalt en waarschijnlijk ruimschoots, maar deze samenwerking gaat ten nadele van het prestige van het overheidslaboratorium en vooral is dit het geval, indien T.N.O. zich een aandeel in de winst van de particuliere ondernemer zou verzekeren of licenties verleent. Voorts versmalt T.N.O. door exclusieve particuliere opdrachten zijn werkbasis en dat is zeker niet in het algemeen belang. Ook worden hierdoor anderen weerhouden van de diensten van T.N.O. gebruik te maken. Iedere organisatie en ieder instituut behoort zijn grenzen vast te stellen en zich beperkingen op te leggen. Dit geldt zeker ook voor een instelling als T.N.O.

In verband hiermede zij de vraag gesteld of het juist is, dat T.N.O. door middel van de vakpers, voordrachten, persconferenties enz. propaganda maakt voor haar werk. Indien de beoefenaren van vrije beroepen, bijv. advocaten, architecten, artsen, raadgevende ingenieurs en scheikundigen op overeenkomstige wijze reclame zouden maken, wordt dit terecht als onwaardig beschouwd. Zulks sluit niet uit, dat op voldoende wijze kan worden aangegeven waar en bij welke dienst men zich moet vervoegen. Ook hier geldt het spreekwoord „Goede wijn heeft geen krans”.

Een nuttige taak van T.N.O., die in de bovenaangehaalde publicaties niet wordt genoemd, maar door verschillende T.N.O.-instituten vaak wel in praktijk wordt gebracht, bestaat in het scheppen van een goed „klimaat” voor de particuliere research. Laboratoria met bijzondere apparatuur, o.a. voor Röntgenopnamen en absorptiespectra, literatuurrecherches, verzamelerferaten, verwerking van wiskundige gegevens enz. enz. zijn in staat de research door particulieren beter vruchtdragend te maken. Het verdient aanbeveling, deze diensten uit te breiden en aan de beschikbaarheid daarvan grotere bekendheid te geven. Tzamen met de algemene research zal de werkzaamheid van T.N.O. dan van groot belang voor de industriële ontwikkeling van Nederland kunnen zijn en vermoedelijk meer waardering ondervinden, dan wanneer T.N.O. zich begeeft op het terrein van de particuliere onderzoeker.

J. Rinse.

Van de zijde van T.N.O. bericht men ons naar aanleiding van het bovenstaande:

De Organisatie T.N.O. is een *publiekrechtelijk* lichaam, waaraan door de wet de taak is opgedragen, dat het toegepast-natuurwetenschappelijk onderzoek „op de doelmatigste wijze dienstbaar gemaakt wordt aan het algemeen belang”.

Al wat T.N.O. te doen heeft is te werken in het *algemeen belang*; dat vraagt enerzijds algemeen speurwerk, dat zonder meer gepubliceerd wordt, anderzijds werk waaraan bedrijven behoefte hebben, die niet beschikken over een grote staf van wetenschappelijke krachten en een grote apparatuur op enig terrein van onderzoek; en ten slotte scheppend werk, dat de mogelijkheden voor nieuwe ondernemingen opent.

Indien dit werk even goed door zelfstandige personen of particuliere instellingen kan geschieden, dan kan dat T.N.O. met zijn overladen programma slechts aangenaam zijn; een uitnemend overleg met de Vereniging van Raadgevende Scheikundigen ten deze had nog onlangs plaats. De propaganda, die T.N.O. in woord en geschrift voor research voert, is een eis van algemeen belang (waarvan trouwens ongetwijfeld ook de particuliere bureaux profiteren). Men leze de Memorie over industrialisatie, die Minister van den Brink zoëven aan de Tweede Kamer aanbod.

Aangeboden betrekkingen

Zie de advertenties in no. 43.

Chemische fabriek in het centrum des lands, werkzaam op kunststoffengebied, zoekt voor haar bedrijfslaboratorium een bekwaam chemicus (M.T.S., T.H. of universitaire opleiding).

De Stichting het Indonesisch Instituut voor Rubberonderzoek vraagt voor haar laboratorium te Buitenzorg een scheikundig ingenieur.

Gevraagde betrekkingen

- 821: Chem. Dra., hoofdvak organische chemie, bijvakken microbiologie en fysiologische chemie, met 3 jaar ervaring in literatuurstudie en research, goede talenkennis, wonend in
- 827: Scheikundig ingenieur (academicus) met jarenlange ervaring in binnen- en buitenland op gebied van bedrijfsleiding, research- en octrooibewerking; goed organisator. Grondige kennis van organische chemie; plastica en lakken; Fysische chemie; adsorptie en filtratie, wenst van werkkring te veranderen.
- 828: Chem. Drs., physico-chemicus, promotie voorbereidend, met onderwijns ervaring (bevoegdheden. natuurk., mechanica) zou gaarne enige avonden en eventueel een aantal uren overdag productief maken (Amsterdam of omgeving).

Agenda van vergaderingen

- 29 Oct. Groningse Chemische Kring. Excursie naar de Noordelijke Industrie voor Vezelverwerking N.O. te Hoogezand. Zie Chem. Weekblad pg.
- 29—30 Oct.: Genootschap voor Geschiedenis der Geneeskunde, Wiskunde en Natuurwetenschappen (Gouda): Naajaarsvergadering. Zie het volledige programma in Chem. Weekblad pg. 691.
- 31 October: Symposium thermodynamica (Utrecht). Zie Chemisch Weekblad pg. 571, 632 en 709.
- 1 Nov.: Ned. Natuurk. Vereniging (Leiden): Symposium over vloeibaar helium. Zie het programma in Chem. Weekblad pg. 670 en 690.
- 2 Nov.: Bond voor Materialenkennis (Delft). Vierde latexdag. Zie het programma in Chem. Weekblad pg. 691.
- 6 Nov. Stichting voor de Normalisatie in Nederland (Eindhoven): Algemene Vergadering. Zie het programma in Chem. Weekblad pg. 710.
- 8 Nov. Haagse Chem. Kring ('s-Gravenhage): Prof. Dr. J. M. Bijvoet, Röntgenanalyse van grote moleculen. Zie Chem. Weekblad pg. 710.
- 16 Nov.: The Institute of Metals (London): Symposium over Metallurgical applications of the electron microscope. Zie Chem. Weekblad pg. 571.
- 16 Nov. Chemische Kring Eindhoven, den Bosch e.o. (Eindhoven): Mej. Dr. C. H. Mac Gillavry Röntgenvaria uit de Verenigde Staten. Zie Chem. Weekblad pg. 709.