

CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSE CHEMISCHE VERENIGING

INHOUD

	Blz.		Blz.
Verhandelingen, Overzichten, Verslagen	293	Boekbesprekingen	307
J. Kooi, De bepaling van het gewicht van macromoleculen		Ontvangen boeken	309
II. Lichtverstrooiing.		Allerlei nieuws op chemisch en aanverwant gebied	310
Drs. J. A. Korver, Het asvrij maken van actieve kool.		Personalia	310
Laboratoriummededelingen	302	Verenigingsnieuws	310
Prof. Dr. Ir. P. J. Nellensteyn en mejuffrouw J. E. W. van den Driessen Mareeuw, De bereiding van zuivere jood-, zwavel- en seleenwaterstof uit koolwaterstoffen en jodium, zwavel en seleen.		Mededelingen van het Secretariaat. — Contributie 1950. — Examens voor Analyst. — Chemische Kringen.	
Dr. H. van Veldhuizen, Voorkomen van corroderen van zuurkastventillatoren.		Mededelingen van verwante verenigingen	311
Uit Wetenschap en Techniek	303	Mededelingen van verschillende aard	311
Insecticiden: Prof. Dr. J. A. A. Ketelaar, Nieuwe benamingen voor enkele plantenziektenbestrijdingsmiddelen.		Wij ontvangen.	311
Ó.D.T.-symposium.		Vraag en Aanbod	312
Handel en economie.	306	Aangeboden betrekkingen	312
Dr. E. L. Krugers Dagneaux, Tonnage oxygen.		Gevraagde betrekkingen	312
		Mededeling van de Redactiecommissie	312
		Agenda van Vergaderingen	312

Verhandelingen, Overzichten, Verslagen

De bepaling van het gewicht van macromoleculen

II. Lichtverstrooiing

door J. Kooi

541.24.08 : 541.64 : 532.71.08

(Laboratorium voor Algemene en Anorganische Chemie der Universiteit, Amsterdam.
Kunststoffeninstituut T.N.O., Delft).

A survey is given of the light scattering method for determining molecular weight, size and shape of macromolecules in solution. Elementary theoretical considerations and experimental details are outlined. As an example the results of the calibration of a visual turbidimeter are presented, the mean deviation of five independent measurements being 3.8 %.

Inleiding.

Op het belang van goede methodes ter bepaling van moleculaire grootheden als molecuulgewicht, grootte en vorm van macromoleculen in oplossing, is in dit tijdschrift onlangs door *Platzek*⁵⁴⁾ gewezen. Speciaal ook op de moeilijkheden, die zich bij de verschillende, tot voor kort gebruikelijke, methodes voordoen.

Een zeer belangrijke vooruitgang bleek dan ook de in de tweede wereldoorlog gevonden methode, uitgaande van de moleculaire lichtverstrooiing. Deze, slechts werkend met een zeer beperkt aantal onafhankelijke grootheden, maakt niet alleen een nauwkeurige bepaling mogelijk van het molecuulgewicht, doch kan ons ook inlichtingen verschaffen over grootte en vorm der opgeloste moleculen en over de wisselwerking van deze met het oplosmiddel. Daarbij komt als, zo mogelijk, nog groter voordeel de onbeperkte toepassingsmogelijkheid, zowel wat het materiaal als de grootte der moleculen betreft.

Het is de grote verdienste geweest van *P. Debye*,

niet alleen op deze nieuwe meettechniek gewezen te hebben, doch deze reeds direct theoretisch zodanig gefundeerd te hebben, dat de verdere uitbouw ervan „slechts” een kwestie van ontwikkeling en vooral verfijning geweest is. Mede hierdoor is deze methode in enkele jaren uitgegroeid tot een volwaardige en in veel opzichten reeds superieure bepalingsmethode.

Nu derhalve van een min of meer afgerond geheel gesproken kan worden, schijnt het nuttig ook hier meer bekendheid aan dit werk te geven.

De oorspronkelijke onderzoeken werden door *Debye* in 1943 verricht in het kader van oorlogs-research-werk. De eerste algemeen toegankelijke publicatie van zijn hand verscheen in 1944¹⁾.

In dit verband dient er echter op gewezen te worden, dat ongeveer in dezelfde tijd in Duitsland *Schulz* hetzelfde onderzoek ter hand nam, wiens eerste publicatie²⁾ echter zowel theoretisch als experimenteel veel minder details gaf.

Terloops moge hier opgemerkt worden, dat Putzeys³⁾ reeds in 1935 aantoonde, dat de intensiteit van het licht, verstrooid door eiwitoplossingen, evenredig is met het molecuulgewicht van het eiwit.

Elementaire theoretische beschouwingen.

Als volgt kan men op eenvoudige wijze inzien, dat de intensiteit van het licht, verstrooid door de moleculen van de opgeloste stof, evenredig is met het molecuulgewicht.

Het systeem van de opgeloste moleculen in zeer verdunde oplossingen kan men bij benadering beschouwen als een verdund gas. Volgens Rayleigh geldt dan, dat de totale verstrooide intensiteit gelijk is aan de intensiteit van het licht verstrooid door één deeltje, vermenigvuldigd met het aantal verstrooiende deeltjes. Wanneer nu de amplitude van het licht, verstrooid door één monomeer-molecule α is, dan is de intensiteit hiervan, i , evenredig met α^2 . Voor een oplossing van N van zulke deeltjes is de totale verstrooiingsintensiteit derhalve Ni .

Verenigen we nu een aantal monomeren tot één polymereermolecule, dan bestaat er een phaserelatie tussen de verstrooide golven en mogen we de verstrooiingsintensiteiten van de afzonderlijke monomeren niet meer eenvoudig sommeren. Is het polymereermolecule klein ten opzichte van de golflengte van het gebruikte licht, dan kunnen er geen grote faseverschillen optreden tussen de lichtgolven, door de verschillende monomeerfragmenten verstrooid. We kunnen dan bij benadering de amplitude van het door een polymereermolecule van de polymerisatiegraad P verstrooide licht weergeven door $P\alpha$. De intensiteit hiervan is dan evenredig met $P^2\alpha^2 = P^2i$. Voor N moleculen dus NP^2i .

We zien dus, dat elke molecuulsoort van polymerisatiegraad P een verstrooiingsintensiteit geeft, evenredig met P^2 . Daar nu echter NP gelijk is aan de concentratie c (in grammen per volume-eenheid oplosmiddel) volgt hieruit direct, wanneer we P vervangen door het molecuulgewicht M en voor de totaal verstrooide intensiteit τ schrijven.

$$\tau \propto cM \quad (1)$$

Uit verstrooiingsmetingen kan dus M bepaald worden.

Daar een polymeer echter nooit geheel uit moleculen van één polymerisatiegraad bestaat, krijgen we een gemiddeld molecuulgewicht. Voeren we nu voor één bepaalde molecuulsoort in de index i en stellen we door τ , c en M resp. de totale verstrooiing, de totale concentratie en het gemiddelde molecuulgewicht voor, dan volgt uit (1) direct:

$$M \sim \frac{\tau}{c} = \frac{\sum \tau_i}{\sum c_i} \sim \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} = M_w \quad (2)$$

Het blijkt dus, dat we uit verstrooiingsmetingen vinden het: „gewichtsgemiddelde” molecuulgewicht M_w . Dit in tegenstelling tot bijv. het „getalgemiddelde”,

$M_n = \frac{\sum M_i N_i}{\sum N_i}$, dat we bij osmotische metingen vinden.

Een eveneens elementaire redenering toont aan, dat behalve het molecuulgewicht, ook de grootte van deze moleculen met de verstrooiingsmethode te vinden is.

Uit de klassieke verstrooiingstheorie, ontwikkeld door Rayleigh, volgt, dat voor deeltjes, klein t.o.v. de golflengte van het gebruikte licht ($< 0.05 \lambda$), de intensiteit van het verstrooide licht varieert met $(1 + \cos^2 \vartheta)$, waarbij ϑ de hoek is tussen de waarnemingsrichting en de richting van de invallende bundel. De intensiteit is dus symmetrisch t.o.v. de 90° richting (loodrecht op de primaire bundel), waar hij minimaal is.

Wordt echter tenminste één afmeting van het molecule groot (d.w.z. van dezelfde orde van grootte als λ), dan kunnen de faseverschillen tussen de lichtstralen, verstrooid door verschillende delen van het molecule, groot worden. Hierdoor kan dan in bepaalde richtingen door interferentie verzwakking, in andere versterking van de verstrooide lichtintensiteit optreden. Dit heeft de zgn. dissymmetrie der verstrooiing tot gevolg. Dit kan als volgt geïllustreerd worden:

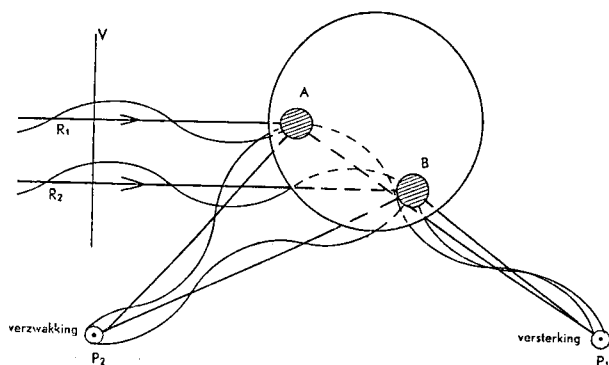


Fig. 1. Invloed van de molecuulgrootte op verstrooiingsintensiteit door interferentie. Gedeeltelijk ontleend aan het artikel van Zimm, Stein en Doty²²⁾.

In fig. 1 zijn A en B te beschouwen als twee elementen van één molecule, dat van de orde van grootte is van de golflengte van het licht. Bij het vlak V zijn de beide invallende stralen R_1 en R_2 nog in fase. Voor het punt P_1 geldt, dat R_1 van V naar het verstrooiende element A een kortere weg aflegt dan R_2 naar B, van A naar P_1 echter een langere weg aflegt dan R_2 van B naar P_1 . Het wegverschil tussen R_1 en R_2 zal dus in P_1 niet groot worden, de beide stralen raken slechts zeer weinig uit fase en versterken elkaar dus door interferentie.

Naar het punt P_2 echter legt R_1 zowel van V naar A, als van A naar P_2 een kortere weg af dan R_2 van V naar B en van B naar P_2 . In P_2 krijgen we dus grote wegverschillen, dus grote faseverschillen en derhalve verzwakking door destructieve interferentie.

Worden de wegverschillen groter dan in het in fig. 1 getekende geval, dan treden er interferenties van hogere orde op, waarmee een ingewikkelder verloop van de dissymmetrie gepaard gaat.

Werd de doorsnede door het verstrooiingsdiagram voor kleine deeltjes van de vorm van de getrokken lijn van fig. 2, voor grote deeltjes heeft deze bijvoorbeeld de vorm van de onderbroken lijn.

De grootte van de deeltjes is dus bepalend voor de vorm van dit diagram. Omgekeerd kan men uit dit diagram (vastgelegd door intensiteitsmetingen in enige verschillende richtingen) de grootte der opgeloste moleculen bepalen. Dat deze niet direct uit het molecuulgewicht volgt, is duidelijk wanneer men bedenkt, dat moleculen van gelijke M nog in grootte

en vorm kunnen variëren door bijv. verkluwing en vertakking.

Door het zo juist besproken interferentie-effect wordt ook de intensiteit in de 90°-richting verzwakt. Daar hieruit het molecuulgewicht berekend wordt, dient men derhalve een dissymmetriecorrectie op de in de 90°-richting gemeten intensiteit toe te passen. Op

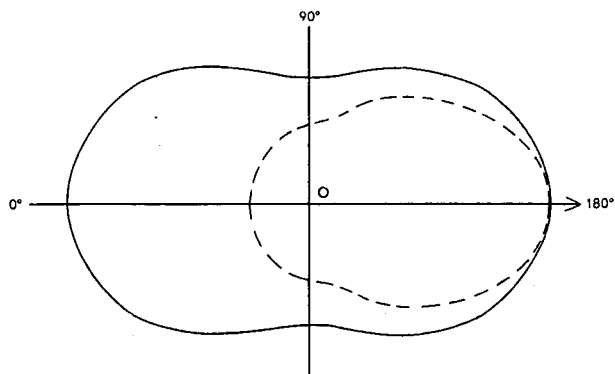


Fig. 2. Verstrooiingsdiagram voor
kleine deeltjes (symmetrisch) —————
grote deeltjes (asymmetrisch) - - - - -

de wijze waarop dit geschiedt, alsmede op de bepaling der grootte en, bij uitbreiding, ook de vorm der moleculen, komen we bij de bespreking der nauwkeurige formules nog terug.

Hier moge alleen nogmaals de nadruk vallen op het feit, dat men in wezen de golflengte van het licht als maat aan de moleculen aanlegt. Hieruit volgt dus direct, dat men geheel dezelfde inlichtingen zal kunnen krijgen, wanneer men met licht van verschillende golflengten werkt en in één richting waarneemt.

Dat het mogelijk is uit een andere bekende eigenschap van verstrooid licht, de depolarisatie, o.a. inlichtingen over de optische anisotropie der moleculen en daarmee over hun vorm te verkrijgen, zal zonder nader betoog duidelijk zijn. Eveneens, dat men ook voor de depolarisatie eventueel het gevonden molecuulgewicht zal moeten corrigeren. Echter is, zoals vaak, ook hier de betekenis van de depolarisatiemetingen tot nu toe nog niet groot.

Formules

Door deze elementaire beschouwingen zullen de principes, waarop de methode der lichtverstrooiing berust, enigszins duidelijk zijn geworden. Thans volgt een beknopt résumé van de belangrijkste formules en literatuur.

Allereerst de definitie van twee belangrijke grootheden. Onder de verhouding van *Rayleigh*, R , verstaat men de relatieve intensiteit (I), t.o.v. de primaire bundel (I_0), van het licht, verstrooid door 1 cm³ van het medium, waargenomen op een afstand van 1 cm, loodrecht op de richting van de primaire bundel.

$$\text{Dus } R = \frac{I r^2}{I_0} \quad \dots \quad (3)$$

(r = afstand in centimeters). De turbiditeit (Eng.: turbidity, Duits: Trübung), τ is de totaal verstrooide intensiteit door 1 cm³ van het medium. Of wel: de schijnbare absorptie (in tegenstelling tot de absorptie in een gebied van specifieke absorptie) door verstrooiing, wanneer het licht door 1 cm van het medium is gegaan. Tussen τ en R bestaat dus de relatie:

$$\tau = 2\pi \int_0^\pi R (1 + \cos^2 \vartheta) \sin \vartheta d\vartheta = \frac{16\pi}{3} R \quad \dots \quad (4)$$

Uitgaande van de fluctuatietheorie van *Smoluchowski*⁴⁾-*Einstein*⁵⁾, leidde *Debye*¹⁾ voor τ af:

$$\tau = \frac{32\pi^3}{3} \cdot \frac{\mu_0^2 (\delta\mu/\delta c)^2}{\lambda^4} \cdot \frac{c}{\delta(P/kT)} \quad \dots \quad (5)$$

Hierin is μ_0 de brekingsindex van het oplosmiddel; $\delta\mu/\delta c$ de verandering van de brekingsindex μ van de oplossing met de concentratie in grammen per cm³, c ; P de osmotische druk van de oplossing. λ , k en T hebben hun gewone betekenis. Hierbij moet nog opgemerkt worden, dat deze τ die van de opgeloste stof is, dus de τ van de oplossing, verminderd met die van het oplosmiddel.

Voor P geldt een uitgebreide wet van *van 't Hoff*, zoals deze reeds op empirische gronden door *Wo. Ostwald* was voorgesteld, maar die eerst door *Flory* en *Huggins* een theoretische ondergrond heeft verkregen:

$$P = \frac{RT}{M} c + Bc^2 + Cc^3 + \dots \quad (6)$$

waarin M het molecuulgewicht is van de opgeloste stof. Uit (5) en (6) volgt direct:

$$\tau = \frac{32\pi^3}{3} \cdot \frac{\mu_0^2 (\delta\mu/\delta c)^2}{N\lambda^4} \cdot \frac{c}{\left(\frac{1}{M} + \frac{2B}{RT} c\right)} \quad (7)$$

waarbij hogere machten van c , voorkomend in de formule voor P , verwaarloosd zijn. Deze vergelijking is gemakkelijker te gebruiken in een iets andere vorm en wel:

$$H \frac{c}{\tau} = \frac{1}{M} + \frac{2Bc}{RT} \quad \dots \quad (8)$$

waarin H een constante is voor een bepaald geval, alleen afhankelijk van $\delta\mu/\delta c$.

Wil men de depolarisatie mede in rekening brengen, dan krijgt vergelijking (7) er nog een factor bij, nl.

$$\frac{6-6q}{6+7q} \text{ of } \frac{6+3q}{6-7q}$$

al naarmate men met ongepolariseerd of met gepolariseerd licht werkt.

Op enigszins andere wijze werd deze formule afgeleid door *Doty*, *Zimm* en *Mark*⁶⁾ 7). Belangrijk is nog, dat deze afleidingen uitgaan van de wet van *van 't Hoff* voor *verdunde* oplossingen en van de fluctuatietheorie voor onderling *onafhankelijke* fluctuaties. De formules gelden dus ook slechts voor *verdunde* oplossingen van (t.o.v. λ) kleine moleculen.

Voor *verdunde* oplossingen van grotere moleculen van verschillende vorm werden de volgende formules gevonden door *P. Debye*⁸⁾ en *P. P. Debye*⁹⁾, deels steunend op ouder theoretisch werk. In deze formules is I de intensiteit van het verstrooide licht in een bepaalde richting t.o.v. een willekeurig gekozen eenheid. Bovendien is hierin opgenomen de factor $(1 + \cos^2 \vartheta)$, daar deze toch symmetrisch is t.o.v. de 90° richting. Men krijgt:

voor staafvormige moleculen:

$$I = \frac{1}{x} \int_0^{2x} \frac{\sin u}{u} du - \left(\frac{\sin x}{x} \right)^2$$

$$x = \frac{2\pi A}{\lambda} \sin \vartheta/2$$

voor bolvormige moleculen:

$$I = \left[\frac{3}{x^3} (\sin x - x \cos x) \right]^2 \quad \dots (9)$$

$$x = \frac{2\pi A}{\lambda} \sin \vartheta/2$$

voor kluwenvormende moleculen:

$$I = \frac{2}{x^2} \left[e^{-x} - (1-x) \right]$$

$$x = \frac{2}{3} \left(\frac{2\pi A}{\lambda} \sin \vartheta/2 \right)^2$$

A is hierin een karakteristieke dimensie voor het betrokken molecuulmodel: voor staafjes de lengte, voor bollen de diameter en voor kluwens $\sqrt{a^2}$, waarin a de afstand der uiteinden van het molecule is.

Wanneer we nu de, straks nog uitvoeriger te bespreken, dissymmetrie-coëfficiënt q invoeren als $q = I_1/I_2 - 1$, waarbij I_1 en I_2 de intensiteiten zijn in de richtingen ϑ_1 en ϑ_2 met $\vartheta_2 - 90 = 90 - \vartheta_1$, dus symmetrisch t.o.v. de 90° -richting, dan blijkt, wat experimenteel door Doty, Affens en Zimm¹⁰⁾ en later theoretisch door Zimm¹¹⁾ aangetoond werd, voor q de volgende vergelijking geldig te zijn:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{[q]} + \frac{2BMF(\vartheta)}{[q]} \cdot c \quad \dots (10)$$

[q] is hier de limiet voor q bij $c = 0$.

Berustte de afleiding van Debye op de oude fluctuatietheorie, en de daarbij noodzakelijke vereenvoudigingen, waartegen gegronde bezwaren zijn aan te voeren, door Zimm werden de belangrijkste formules later volgens zuiver statistische methoden afgeleid^{12) 13)}.

Wanneer we nog even terugkeren tot vergelijking (6), dan zien we daarin voorkomen coëfficiënten van de hogere machten van de concentratie. B is, zoals bekend, een maat voor de wisselwerking van opgeloste moleculen en oplosmiddel. Hier bepaalt B de helling van de rechte, voorgesteld in vergelijking (8). Uit deze helling moet men dus ook dergelijke inlichtingen kunnen verkrijgen. Hier is onder andere op gewezen door Doty, Zimm en Mark⁷⁾. Later werd deze kwestie uitvoeriger bestudeerd door Debye en medewerkers¹⁴⁾, die de invloed nagingen van mengsels van een goed en een slecht oplosmiddel op M en dit enigszins uitwerkten als invloed van specifieke adsorptie aan het opgeloste molecule^{14a)}.

Oorspronkelijk meende men, dat niet alleen de eerste, maar ook de hogere coëfficiënten in de reeksontwikkeling van resp. osmotische druk en turbiditeit door verschillende manieren van middelen over de molecuulgewichten moeten worden berekend. Als dit zo was, zou men door zorgvuldige vergelijking van beide stellen coëfficiënten de hele molecuulgewichtsverdeling kunnen afleiden. Brinkman en Hermans¹⁵⁾

hebben echter aangetoond, dat deze praemisse niet vervuld is. Wel worden de turbiditeit en de osmotische druk bij oneindige verdunning op verschillende wijze samengesteld uit de afzonderlijke bijdragen der moleculen (nl. als gewichts-, resp. getalgemiddelde) maar de hogere coëfficiënten in de beide reeksontwikkelingen naar c, die de wisselwerking der moleculen beschrijven, zijn gelijk.

Over de mogelijkheid om uit de verhouding van beide gemiddelden (M_w/M_n) iets over de verdelingscurve van de molecuulgewichten te zeggen werd enig theoretisch en experimenteel werk gedaan door Billmeyer en Stockmayer¹⁶⁾.

Met een andere belangrijke aanvulling van de theorie van de lichtverstrooiing werd begonnen door Debye⁸⁾ en Oster¹⁷⁾, die voor het eerst oplossingen van hogere concentraties beschouwden.

Een zeer recente, eveneens belangrijke theoretische vervolmaking, werd gegeven door Doty¹⁸⁾ en speciaal door Hermans¹⁹⁾ door een beschouwing van de lichtverstrooiing door electrisch geladen deeltjes. Hiermee immers komen ook eiwitoplossingen en solen binnen het bereik van deze methode.

De invloed en toepassingsmogelijkheden van de depolarisatie werden vooral nagegaan door Doty en medewerkers^{20) 21)}.

Tenslotte moge op deze plaats gewezen worden op enkele meer uitgebreide overzichtsartikelen van Zimm e.a.²²⁾, Doty²³⁾, Mark²⁴⁾ en Oster²⁵⁾, terwijl tevens genoemd moeten worden de meer algemene boeken over lichtverstrooiing van Cabannes²⁵⁾ en Bhagavan-tam²⁶⁾.

Methodiek.

Een korte toelichting moge nu volgen op de methodiek en bewerking van de meetresultaten van deze lichtverstrooiingstechniek aan de hand van een bespreking van de bepaling van het molecuulgewicht en de grootte der opgeloste deeltjes.

Vergelijkingen (8) en (10) zijn immers, zoals gezegd, alleen geldig voor zeer verdunde oplossingen, terwijl zowel M als q gevonden worden uit het van de ordinaat afgesneden stuk door de (in eerste benadering) rechten, door de vergelijkingen voorgesteld. We meten dus τ van oplossingen van verschillende concentraties, verminderen deze met de τ van het oplosmiddel alleen, onder gelijke omstandigheden, en zetten

vervolgens $H \frac{c}{\tau}$ uit tegen c. De door extrapolatie verkregen τ bij de concentratie $c = 0$ noemen we de intrinsieke turbiditeit [τ] van de moleculen in oplossing. Hieruit berekenen we met de bekende constanten in H uit de formule het gezochte molecuulgewicht.

Hoe vinden we nu de correctie voor de dissymmetrie der verstrooiing op M en de grootte der moleculen uit dissymmetriemetingen? Wanneer men I uit vgl. (9) uitzet als $f(\vartheta)$ voor verschillende waarden van A, krijgt men bij elke A een curve, die in eerste instantie weinig van de vorm der deeltjes afhangt. Meet men nu de intensiteitsverhouding in twee richtingen, symmetrisch t.o.v. de 90° -richting, dan komt men op een van deze curven terecht en kan direct aflezen met welk percentage de intensiteit in de 90° -richting, waaruit men M berekent, verminderd is. Omgekeerd, met welke factor men de gevonden τ moet vermenigvuldigen om de τ voor vergelijking (8) te krijgen. Tevens vindt men dan de waarde A.

Kiest men nu echter voor de dissymmetriemetingen twee vaste hoeken (meest 45° en 135°), en zet men de zgn. intrinsieke dissymmetrieëfficiënt $[q]$ uit vergelijking (9) uit als functie van A/λ' ($\lambda' = \lambda$ in oplossing) dan vindt men verschillende curven voor de verschillende vormen. Hieruit kan men dus omgekeerd de vorm van de moleculen in oplossing afleiden. In het gebied waar deze curven vrijwel identiek verlopen, kan men ook door vergelijking van de gestrekte lengte (uit M te berekenen) en de gevonden waarde voor A de vorm benaderen. De hierbij voorkomende curven vindt men o.a. bij Doty²³⁾ en Oster¹⁷⁾, waarnaar hier verwezen moge worden.

Een nauwkeuriger en veel eleganter methode van bewerking der meetresultaten is onlangs gegeven door Zimm²⁷⁾. Voor bijzonderheden zie men de literatuur.

De experimenteel te bepalen grootheden zijn dus τ en H , ofwel τ en $\delta\mu/\delta c$. Daar τ , in wezen een absorptiecoëfficiënt, als zodanig slechts uitermate moeilijk te meten is door zijn geringe waarde (dat het, onder iets gunstiger omstandigheden ook praktisch mogelijk is, is kort geleden door Debye²⁸⁾ aangetoond) meet men als regel de verhouding van Rayleigh. Deze relatieve intensiteit in de 90° -richting vermenigvuldigt men met $\frac{16\pi}{3}$ om τ te krijgen.

De $\delta\mu/\delta c$ kan men eenvoudig bepalen door het meten van de brekingsindex van oplossingen van verschillende concentratie. Dit is mogelijk in een goede refractometer, bijv. de Pulfrich-refractometer. Liever meet men hem in speciale differentiaalrefractometers, die weliswaar niet zo nauwkeurig zijn als interferometers, doch veel gemakkelijker en sneller te bedienen.

In dit verband moet worden opgemerkt, dat de grootheid van deze $\delta\mu/\delta c$ belangrijk is voor deze gehele meettechniek. Hij moet er zijn om verstrooiing mogelijk te maken, maar moet anderzijds klein zijn om aan de voorwaarden van de theorie te voldoen. Deze grootheid is dan ook beslissend voor de grenzen der methode. In het algemeen kan men zeggen, dat $\Delta\mu$ voor een 1 % oplossing $\cong 10^{-3}$ groot moet zijn en op ongeveer $3 \cdot 10^{-3}$ nauwkeurig bekend.

Uit alles wat tot dusver gezegd is, zal direct duidelijk zijn, dat deze gehele methode staat of valt met de optische zuiverheid der oplossingen. Zeer geringe verontreinigingen (bijv. uit het polymerisatieprocédé afkomstig) kunnen juist de verstrooiing in sterke mate beïnvloeden, terwijl slechts enkele grote deeltjes (bijv. gewoon stof) zeer grote veranderingen vooral in de dissymmetrie van de verstrooiing kunnen veroorzaken. Men dient derhalve niet slechts de cuvetten zeer rigoreus schoon te maken, doch ook oplosmiddelen en oplossingen aan een ingrijpende zuivering te onderwerpen.

Schulz²⁾ paste een zeer eenvoudige herhaalde filtratie door gewoon filterpapier, dat als het ware verstopt raakte, toe. Deze langdurige methode, die veel kans op concentratieveranderingen door verdamping van het oplosmiddel geeft, moet echter bij verfijning der meettechniek ongetwijfeld als onvoldoende beschouwd worden.

Ook in Amerika is de oorspronkelijke, en nog veel toegepaste zuiveringsmethode die van filtratie geweest; meest onder matige druk door zeer fijne glazen of-porseleinen filters. Ook wel door lagen zeer fijne kaolien.

De snelste, en eigenlijk eenvoudigste methode is de steeds meer toegepaste zuivering door centrifugering in een super- of ultracentrifuge.

Zeer illustratief zijn wat dit punt betreft de mededelingen van Blaker c.s.²⁹⁾, die na een systematisch onderzoek vonden, dat door de invloed op de dissymmetrie van slechts zeer weinig grote deeltjes gefilterde oplossingen een molecuulgewicht gaven, dat twee maal zo groot was als wanneer dezelfde oplossingen gedurende een half uur bij 32.000 g gecentrifugeerd werden.

Apparatuur.

Daar men, zoals gezegd, in de regel de verhouding van Rayleigh bepaalt, moet elke meetapparatuur in staat zijn ons de intensiteit te geven van de primaire, in de oplossing vallende bundel en het in een bepaalde richting verstrooide licht. Het principe van de metingen is dus, dat men van de primaire, meest evenwijdige, bundel een deel onderschept, bijv. door reflectie tegen een glazen plaatje en dit vergelijkt met het door de oplossing verstrooide licht. De oplossing wordt dan bestraald door het niet onderschepte deel van de primaire bundel, waarbij het doorgaande licht in een „light-trap” wordt opgevangen.

Omdat, ter bepaling van de grootte der moleculen, monochromatisch licht nodig is, is een belangrijk onderdeel van elke apparatuur de monochromator (meestal een glazen filter).

In het algemeen meet men intensiteiten op drie manieren: visueel, fotografisch of fotoëlectrisch.

Visuele metingen werden gedaan door Schulz²⁾ met de Zeiss-Trübungsmesser; door Stein en Doty³⁰⁾ met een soortgelijke apparatuur, één voor verstrooiing in de 90° -richting en een aparte voor andere verstrooiingshoeken. Beide auteurs gebruikten als meetapparaat de Pulfrich-Stufenfotometer, werkend met verstelbare diafragma's.

Het voordeel van deze methode is, dat men steeds volkomen gelijktijdig het verstrooide en het primaire licht waarneemt.

Hierdoor is het bijv. niet nodig de spanning van de lichtbron uitvoerig te stabiliseren. Het veel grotere nadeel is echter enerzijds de vrij lange duur der waarnemingen, anderzijds de hoge eisen aan de waarnemer gesteld door de zeer geringe intensiteiten (in de buurt van 10^{-10} W/cm²). Mede hierdoor lijdt de nauwkeurigheid der waarnemingen.

De fotografische methode (o.a. toegepast door Blaker c.s.²⁹⁾) heft dit bezwaar op. Deze vereist echter nog vrij lange belichtingstijden, terwijl het nu noodzakelijke fotometreeren omslachtig en, wat nauwkeurigheid betreft, nog steeds niet ideaal is. Een voordeel is echter de mogelijkheid van metingen onder veel hoeken tegelijk.

De meest toegepaste methode is de fotoëlectrische. In het begin met gewone fotocellen met versterker³¹⁾ 20). Hier worden echter zeer hoge eisen gesteld aan de stabilisatie der lichtbron en aan de elektrische schakelingen, met alle daaraan verbonden bezwaren.

De voornaamste reden van het algemeen in gebruik komen van de fotoëlectrische methode is dan ook het op grote schaal beschikbaar komen van de zeer eenvoudig te bedienen, weinig kostbare en zeer gevoelige photomultipliers. De belangrijkste beperking levert hier nog de donkerstroom op, die echter door gebruik

te maken van een smalle-bandversterker en eventueel van koeling nog aanzienlijk te beperken is. Op deze wijze is het zelfs gelukt afzonderlijke photonen te registreren³²⁾. Een fraaie apparatuur voor verstrooiingsmetingen op deze wijze is door Zimm²⁷⁾ beschreven — hij meet hierbij τ 's van $\cong 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ op 0.2 % nauwkeurig — een andere, eenvoudigere door Brice³³⁾.

De bepaling van $\delta\mu/\delta c$ met de Pulfrich-refractometer³⁰⁾ heeft dezelfde bezwaren als de visuele meting van τ . Beter kan men dan ook een speciale differentiaalrefractometer gebruiken. Hierin bepaalt men de $\delta\mu/\delta c$ uit de afstand tussen twee gedeelten van een bundel, waarvan het ene deel door het oplosmiddel, het andere door de oplossing gaat. P. P. Debye³¹⁾ beschreef een apparaat met een nauwkeurigheid van $3 \cdot 10^{-6}$. Brice³⁴⁾ construeerde een iets ander apparaat, berustend op hetzelfde principe.

Ijking.

Zeër belangrijk is, als steeds, de ijking van de meetapparatuur. Om M te kunnen berekenen moet immers de turbiditeit τ in absolute maat (cm^{-1}) bekend zijn. Dit brengt met zich mede, dat men de „schaalwaarde” van zijn apparaat moet kennen. Heeft men deze eenmaal vastgesteld, dan kan men in de regel volstaan met tijdens de metingen steeds een stof met constante τ als standaard te gebruiken, om op kleine veranderingen in de apparatuur (intensiteitsschommelingen in de lichtbron, stof op lenzen, etc.) te kunnen corrigeren. Voor deze standaard kan men bijv. een in een cuvet ingesmolten oplossing, een opaalglas of een staafje perspex gebruiken.

Daar deze primaire ijking alle resultaten beïnvloedt, zal men trachten deze op verschillende manieren uit te voeren. Als mogelijkheden heeft men:

- Het licht, gereflecteerd of verstrooid door vaste stoffen met bekend reflectie- (resp. verstrooiings-) vermogen op bekende wijze verzwakken (absorptie door oplossingen of filters) en vergelijken met het door de oplossing verstrooide licht. Deze methode is toegepast o.a. door Stein en Doty³⁰⁾ met MgCO_3 . Zij geven ter plaatse de te gebruiken formules.
- De primaire bundel op bekende wijze verzwakken en vergelijken met het verstrooide licht. Debye⁸⁾ deed dit door herhaalde reflectie tegen glas in water. Met de formule van Fresnel is dan de verzwakking te berekenen. Op deze wijze krijgen we dus een absolute turbidimeter.
- Gebruik maken van in de literatuur opgegeven absolute verstrooiings-intensiteiten van vloeistoffen. Deze ijkmethode, voor het eerst uitgevoerd door Stamm c.s.³⁵⁾ en Zimm²⁷⁾ heeft veel voordelen. Men ijkt dan nl. op een intensiteit, vergelijkbaar met de gewoonlijk te meten intensiteiten. Men kan deze vloeistoffen (meestal benzeen, toluen of zwavelkoolstof) gemakkelijk zuiveren door destillatie onder verlaagde druk zonder koken en ze ingesmolten in een cuvet tevens als secundaire standaard gebruiken.
- De absorptie meten van een in behoorlijke mate, niet specifiek absorberende en symmetrisch verstrooiende oplossing en deze zelfde oplossing meten in de verstrooiingsapparatuur. Deze me-

thode werd o.a. toegepast door Oster c.s.³⁶⁾, Doty c.s.¹⁰⁾ en Debye⁷⁾.

- Een oplossing, gemeten in de, absolute, Zeiss-Trübungsmesser tevens meten in het verstrooiings-apparaat. De ijking van deze Trübungsmesser is uitgevoerd door Sauer³⁷⁾, waarbij men er rekening mee moet houden, dat de door hem gebruikte „Trübungswert” t gelijk is aan $9/8 \tau$ (c.f. Schulz²⁾). Onder deze methode kan men ook rekenen het gebruik maken van een praeparaat, dat op de onder b. genoemde wijze geijkt is. Dit wordt zeer veel toegepast, o.a. omdat men reeds aan enkele tiende grammen stof voldoende heeft.

Mogelijkheden en resultaten.

Om een indruk te geven van de betekenis van deze nieuwe meetmethode, volgt thans een korte bespreking van enkele der belangrijkste toepassingen en resultaten uit de literatuur.

Oorspronkelijk werd hij vooral gezien als een onafhankelijke en absolute bepalingswijze voor molecuulgewichten van macromoleculaire stoffen, en wel speciaal als aanvulling op de osmotrische methode, die immers een onderste en bovenste grens heeft. De verstrooiingsmethode werd dan ook aanvankelijk bedoeld voor bepalingen van M's van $\cong 10 \cdot 10^3$ tot $\cong 10 \cdot 10^7$. Theoretisch heeft men echter door de keuze van de meest praktische oplosmiddelen het in de hand vooral de laagste grens nog gunstiger te maken. Ook de nauwkeurigheid is in de loop van weinig jaren aanzienlijk opgevoerd. In het begin was de onnauwkeurigheid, waarmee men M bekend kon achten ongeveer 25 %. Tegenwoordig is deze zeker niet meer dan 5 à 10 %. De goede overeenstemming tussen verschillende meetmethodes blijkt bijv. uit de waarden gevonden door Stein en Doty³⁰⁾, aan zeer goed gefractioneerde monsters van celluloseacetaat in aceton, waarbij het osmotrisch bepaalde en het

Tabel I.
Molecuulgewichts-bepalingen volgens verschillende methodes (naar Stein en Doty³⁰⁾).

Fractie	Molecuulgewicht			
	Osmotisch	Ongecorr.	Gecorr. voor ϱ	Gecorr. voor q
8 B	163.000	118.000	114.000	173.000
23 B	133.000	92.000	88.700	135.000
18 B	75.000	60.000	55.600	77.000
32 B	65.000	47.000	43.000	60.000

door verstrooiing gemeten molecuulgewicht elkaar niet veel kunnen ontlopen ($M_w \cong M_n$) (tabel I). De tweede kolom geeft het molecuulgewicht, bepaald uit directe τ metingen in de 90° -richting. De derde, datzelfde maar gecorrigeerd voor de depolarisatie, terwijl de vierde kolom het uiteindelijke, dus ook voor de dissymmetrie gecorrigeerde molecuulgewicht geeft. Men krijgt zodoende tevens een goede indruk van de invloed van beide correcties.

Wat betreft de bepaling van de molecuulgrootte, zij hier gewezen op de zeer fraaie resultaten van Oster e.a.³⁶⁾ 38), die het staafjesvormige tabaksmozaïek-virus op enkele onafhankelijke methodes onderzochten. Hierbij kan men verschillende „gemiddelde lengtes” vinden. Uit metingen met de elec-

tronenmicroscop werd gevonden, dat 70 % der deeltjes afmetingen had van $15 \times 280 \text{ m}\mu$, waarbij de variatie een gevolg is van de behandelingswijze. Voor de verschillende lengtes vond men:

Gemiddelde lengte:

$$l_n = \frac{\sum n_i l_i}{\sum n_i} = 262 \text{ m}\mu$$

Wortel uit de gemiddelde l^2 :

$$l_{rms} = \sqrt{\frac{\sum n_i l_i^2}{\sum n_i}} = 269 \text{ m}\mu$$

Gewichtsgemiddelde lengte:

$$l_w = \frac{\sum n_i l_i^2}{\sum n_i l_i} = 271 \text{ m}\mu$$

Uit viscositeitsmetingen vindt men $l_{rms} = 260 \text{ m}\mu$, terwijl de lichtverstrooiingsmetingen opleveren $l = 270 \text{ m}\mu$.

Een voorbeeld van de zeer bevredigende resultaten wat betreft de wisselwerking tussen oplosmiddel en opgeloste stof vindt men bij Doty c.s.⁷⁾. De B uit vergelijking (6) kan men nl. met Flory-Huggins schrijven als:

$$B = \frac{RT}{V_1 d_2^2} (0.5 - \mu_1) \dots (11)$$

Hierin is V_1 het mol.vol. van het oplosmiddel en d_2 de dichtheid van de opgeloste stof. μ_1 is een, voor een bepaald systeem constante, wisselwerkingsfactor. Uit osmotische metingen vond men voor celluloseacetaat in acetone: $\mu_1 = 0.42-0.43$, met verstrooiingsmetingen $\mu_1 = 0.44$. Metingen aan polystyreen in toluene leverden op resp. $\mu_1 = 0.43-0.45$ en $\mu_1 = 0.44$.

Met verbetering der theoretische grondslagen en der experimentele techniek werden echter ook andere metingen mogelijk. Zo kon Debye⁸⁾ uit een extra verstrooiing van slechts 20 %, door suiker, opgelost in water, concluderen tot een molecuulgewicht van ca. 380, d.w.z. slechts 10 % fout. Onlangs publiceerde wederom Debye³⁹⁾ resultaten van metingen aan oplossingen van Na_2SiO_3 , die een molecuulgewicht van 71.5 opleverden. Hieruit kon hij besluiten, dat er in elk geval niet de (verwachte) associatie en zeer waarschijnlijk zelfs dissociatie optrad.

Debye e.a.^{40) 41)} gebruikten de lichtverstrooiingsmethode ook voor metingen aan zeepoplossingen ter bepaling van de grootte der micellen en de hier optredende kritische concentratie. Hij beschreef goed met andere meetmethodes kloppende resultaten. Soortgelijk werk werd gedaan door Stamm e.a.³⁵⁾. Een zeer aardige toepassing wordt beschreven in een korte mededeling van Bueche en Debye⁴²⁾, die de inhomogeniteiten van verschillende glassoorten maten.

Vermeld dienen nog te worden de metingen aan geconcentreerde suikeroplossingen van Halwer⁴³⁾, die een maximale verstrooiingsintensiteit vond bij $c = 0.4 \text{ g/cm}^3$, terwijl deze weer afnam bij hogere concentratie tengevolge van aanzienlijke destructieve interferentie door een „ordening” in de oplossing. Oster³⁸⁾ wees in dit verband op de nieuwe mogelijkheden voor het onderzoek van vloeibare kristallen, o.a. optredend in geconcentreerde virusoplossingen.

Dat het mogelijk is met verstrooiingsmetingen allerlei processen te bestuderen, die invloed uitoefenen op het gedrag en de aard van oplossingen van macromoleculen, zal duidelijk zijn. Er zijn dan ook reeds vrij veel verspreide gegevens over temperatuurinvloed op associatie, (de)polymerisatie en mengwarmte-effecten, over pH-veranderingen, enz. Terwijl men gemakkelijk de toepassingsmogelijkheden van deze werkelijk universele meettechniek met vele kan vermeerderen.

Eigen waarnemingen *).

De nauwkeurigheid van de meettechniek zelf kan nog geïllustreerd worden aan de hand van enkele cijfers, verkregen door de schrijver van dit artikel bij de ijking van de visuele apparatuur, beschreven door Stein e.a.³⁰⁾. Het betrof hier een oriënterend onderzoek over de methode der lichtverstrooiing. Na behoorlijke ervaring opgedaan te hebben met het instellen op en vergelijken van de zeer geringe intensiteiten, bleek het ook met deze apparatuur mogelijk τ 's te meten van de orde van 10^{-5} cm^{-1} .

De ijking werd uitgevoerd op de volgende, onafhankelijke manieren:

1. *Met zuivere vloeistoffen.* Hiervoor werden gekozen benzeen, toluene en zwavelkoolstof. Deze werden enige malen onder verminderde druk in een dichtgesmolten glazen apparaat, bestaande uit een conische cuvet voor verstrooiingsmetingen en een voorraadvat, zonder koken in de cuvet overgedestilleerd, totdat herhaalde destillatie geen andere τ meer opleverde.

Relatieve verstrooiingsmetingen aan zuivere vloeistoffen zijn gedaan door Martin⁴⁴⁾, Martin en Lehrmann⁴⁵⁾, Krishnan⁴⁶⁾, Peyrot⁴⁷⁾ en Bai⁴⁸⁾, terwijl tevens uit absolute metingen van Doty⁴⁹⁾ en Mark⁵⁰⁾ nog de verhouding tussen benzeen en toluene berekend kan worden. Voor de verhouding tussen benzeen en toluene vindt men als gemiddelde 1.11, voor die tussen benzeen en zwavelkoolstof 4.21. De eigen metingen leverden voor deze verhoudingen op resp. 1.12 en 3.92. Om deze reden werden de metingen aan benzeen en toluene als één geheel genomen en die met zwavelkoolstof apart, daar hier, door de grotere intensiteit, de nauwkeurigheid der meting iets groter is.

Absolute metingen aan benzeen werden gedaan door Martin-Lehrmann⁴⁵⁾, Peyrot⁴⁷⁾, Cabannes en Daure⁵¹⁾, Bai⁴⁸⁾, Doty⁴⁹⁾ en Brice³³⁾. In het algemeen of bij $\lambda = 5461 \text{ \AA}$ of bij $\lambda = 4358 \text{ \AA}$ en bij verschillende temperaturen, variërend van $15-30^\circ \text{ C}$. Ons apparaat werkt met $\lambda = 5461 \text{ \AA}$ en de temperatuur was 20° C . De omrekening van de waarden op $\lambda = 5461 \text{ \AA}$ geschiedde, in navolging van Peyrot⁵²⁾, met behulp van het uitvoerige experimentele werk van Turner⁵³⁾, terwijl tevens een kleine temperatuurcorrectie werd aangebracht.

Voor de absolute τ van benzeen werd zo bij 20° C en voor $\lambda = 5461 \text{ \AA}$ gevonden: $1.73 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

Voor zwavelkoolstof werden absolute τ -metingen gedaan door Martin en Lehrmann⁴⁵⁾, Bai⁴⁸⁾ en Blaker²⁹⁾, terwijl tevens een waarde werd afgeleid uit

*) Gaarne spreek ik hier mijn dank uit aan de Hoogleraren Prof. Dr. C. G. van Arkel en Prof. Dr. A. H. W. Aten voor de bereidwilligheid waarmee zij enkele apparaten tot mijn beschikking stelden.

die van benzeen en de verhouding benzeen—CS₂ uit de litteratuur. Na enkele correcties voor golflengte- en temperatuurverschillen werd voor τ bij $\lambda = 5461 \text{ \AA}$ en 20° C van CS₂ gevonden: $7.40 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

2. Met de Zeiss-Trübungsmesser. Een zeer verdunde agar-agar oplossing werd hierin gemeten en in de turbidimeter.

3*) Met een polystyreen-praeparaat, absoluut geijkt in de turbidimeter van Debye en ons ter beschikking gesteld door de welwillendheid van Prof. Dr. P. M. Doty.

4. Met een MgO-oppervlak, met bekend reflectievermogen. De gebruikte formule is vermeld door Stein en Doty³⁰⁾.

De resultaten zijn samengevat in tabel II. Hierin is vermeld als vergelijkingsstandaard het verstrooiend vermogen van een staafje perspex, gebruikt voor dagelijke controle van het apparaat.

Tabel II.

Resultaten van de ijking van een visuele turbidimeter.

Ijkmethode	Verstrooiend vermogen perspex staafje
1. benzeen-tolueen	$16.16 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$
2. zwavelkoolstof	17.65 "
3. Trübungsmesser	16.84 "
4. polystyreen Corneil	18.35 "
5. MgO	16.80 "
gemiddeld :	$17.16 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$

De verschillende methodes geven dus onderling zeer bevredigende resultaten. De gemiddelde fout is 3.8 %, de middelbare slechts 2 %. Tevens werd nog de polystyreenoplossing in tolueen gemeten in de Beckman-spectrofotometer. Uit de zo gevonden absorptie ($\sim 0.4 \%$) werd met de waarden, gebruik bij 4, berekend voor het staafje $\sim 9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Door de geringe nauwkeurigheid van de Beckman-fotometer in dit gebied (100 %-transmissie) kan deze meting echter slechts als controle op de orde van grootte beschouwd worden, die dus inderdaad de juiste blijkt te zijn.

Na de visuele ijking van het apparaat werden enkele zeer voorlopige metingen gedaan met een fotomultiplier (R.C.A. type 1P21). Deze had, bij een spanning van 100 V per trap een donkerstroom van slechts 0.04—0.05 μA . De anode werd via een galvanometer van Siemens en Halske aan aarde gelegd.

Bij kritisch gedempte galvanometer gaf de donkerstroom der fotomultiplier een uitslag van bijna 2 mm, het door benzeen in onze apparatuur verstrooide licht een uitslag van 32 mm, dat van tolueen een van 35 mm. Ook hier werd dus direct de verhouding benzeen-tolueen van 1:1.1 gevonden. Bij juist niet-vrij slingerende galvanometer gaf benzeen een uitslag van $\cong 120 \text{ mm}$.

Teneinde tot elke prijs vals verstrooid licht te vermijden, werden deze metingen gedaan met een diafragma van slechts 6 mm diameter vóór de fotocel. Zonder diafragma gaf het door benzeen verstrooide

licht bij kritisch gedempte galvanometer een uitslag van $\cong 240 \text{ mm}$, terwijl het valse licht toch slechts in zeer geringe mate tot de totale intensiteit kon bijdragen.

Met een, beter aan de fotoëlectrische meettechniek aangepaste apparatuur, is ongetwijfeld de nauwkeurigheid der metingen en daarmee de toepassingsmogelijkheid — op bijv. waterige oplossingen — nog aanzienlijk te vergroten. Deze eerste indruk wettigt derhalve volkomen de zeer hoge verwachtingen, gekoesterd ten aanzien van een te bouwen fotoëlectrische turbidimeter.

Samenvatting.

Samenvattende kan dus gezegd worden, dat de methode van de lichtverstrooiing door oplossingen van macromoleculen niet slechts van groot belang is voor de macromoleculaire chemie, doch door zijn algemeenheid ook voor velerlei ander werk een zeer belangrijk nieuw hulpmiddel is. Dit is vooral te danken aan de aard van de methode, de wisselwerking tussen licht en materie, doch ook aan de diepgaande theoretische fundering en zeer snelle en toch nauwkeurige meettechniek.

Veel dank ben ik verschuldigd aan de directie van het Kunststoffeninstituut T.N.O. te Delft, en aan Prof. Dr. J. A. A. Ketelaar, dat zij het mij mogelijk gemaakt hebben dit onderwerp te bestuderen. Aan de laatste en aan Dr. A. J. Staverman en Dr. P. Platzek tevens voor hun stimulerende belangstelling en adviezen, ook bij het schrijven van dit artikel.

Amsterdam, December 1949.

- 1) Debye, P., J. Appl. Phys. 15, 338 (1944).
- 2) Schulz, G. V., Z. physik. Chem. 194, 1 (1944).
- 3) Putzeys, P., Brosteaux, J., Trans. Faraday Soc. 31, 1314 (1935).
- 4) v. Smoluchowski, M., Ann. Physik. 25, 205 (1908).
- 5) Einstein, A., Ann. Physik 33, 1375 (1910).
- 6) Doty, P. M., Zimm, B. H., Mark, H., J. Chem. Phys. 12, 144 (1944).
- 7) Doty, P. M., Zimm, B. H., Mark, H., J. Chem. Phys. 13, 159 (1945).
- 8) Debye, P., J. Phys. & Colloid Chem. 51, 18 (1947).
- 9) Debye, P. P., Diss. Cornell University 1944.
- 10) Doty, P. M., Affens, W. A., Zimm, B. H., Trans. Faraday Soc. 42B, 66 (1946).
- 11) Zimm, B. H., J. Phys. & Colloid Chem. 52, 260 (1948).
- 12) Zimm, B. H., J. Chem. Phys. 13, 141 (1945).
- 13) Zimm, B. H., J. Chem. Phys. 16, 1093 (1948).
- 14) Ewart, R. H., Roe, C. P., Debye, P., McGartney, J. R., J. Chem. Phys. 14, 687 (1946).
- 14a) Zie, speciaal in dit verband, ook: Kunst, E. D., Dissertatie, Groningen, 1950.
- 15) Brinkman, H. C., Hermans, J. J., J. Chem. Phys. 17, 574 (1949).
- 16) Billmeyer, F. W., Stockmayer, W. H., Phys. Revs. 75, 1307 (1949).
- 17) Oster, G., Rec. trav. chim. 68, 1123 (1949).
- 18) Doty, F. M., Steiner, R. F., J. Chem. Phys. 17, 743 (1949).
- 19) Hermans, J. J., Rec. trav. chim. 68, 859 (1949).
- 20) Doty, P. M., Kaufman, H. S., J. Phys. & Colloid Chem. 49, 583 (1945).
- 21) Doty, P. M., J. Polymer Sc. 3, 750 (1948).
- 22) Zimm, B. H., Stein, R. S., Doty, P. M., Polymer Bull. 1, 90 (1945).
- 23) Doty, P. M., J. Chim. phys. 44, 76 (1947).
- 24) Mark, H., In: Chemical Architecture, New York 1948.
- 25) Cabannes, J., La Diffusion Moléculaire de la Lumière, Parijs 1929.
- 26) Bhagavantam, S., The scattering of light and Raman Effect, New York 1942.
- 27) Zimm, B. H., J. Chem. Phys. 16, 1099 (1948).

*) Op deze plaats betuig ik gaarne mijn grote erkentelijkheid aan Dr. L. W. Janssen van het Rijks Veeartsenijkundig Onderzoekingsinstituut voor zijn medewerking bij het zuiveren van de oplossing in de ultracentrifuge.

- 28) Debye, P., Phys. Revs. 75, 1308 (1949).
- 29) Blaker, R. H., Badger, R. M., Gilman, Th. S., J. Phys. & Colloid Chem. 53, 794 (1949).
- 30) Stein, R. S., Doty, P. M., J. Am. Chem. Soc. 68, 159 (1946).
- 31) Debye, P. P., J. Appl. Phys. 17, 392 (1946).
- 32) Engstrom, R. W., J. Optical Soc. Am. 37, 420 (1947).
- 33) Brice, B. A., Phys. Revs. 75, 1307 (1949).
- 34) Brice, B. A., Speiser, R., J. Optical Soc. Am. 36, 363 (1946).
- 35) Stamm, R. F., Mariner, T., Dixon, J. K., J. Chem. Phys. 16, 423 (1948).
- 36) Oster, G., Doty, P. M., Zimm, B. H., J. Am. Chem. Soc. 69, 1193 (1947).
- 37) Sauer, H., Z. techn. Phys. 12, 148 (1931).
- 38) Oster, G., Science 103, 307 (1946).
- 39) Debye, P., Naumann, R. V., J. Chem. Phys. 17, 664 (1949).
- 40) Debye, P., Phys. Revs. 75, 1308 (1949).
- 41) Debye, P., J. Phys. & Colloid Chem. 53, 1 (1949).
- 42) Bueche, A. M., Debye, P., Phys. Revs. 75, 1308 (1949).
- 43) Halwer, M., J. Am. Chem. Soc. 70, 3985 (1948).
- 44) Martin, W. H., J. Phys. Chem. 24, 478 (1920).
- 45) Martin, W. H., Lehrmann, S., J. Phys. Chem. 26, 75 (1922).
- 46) Krishnan, R. S., Phil. Mag. 50, 697 (1925).
- 47) Peyrot, P., Compt. rend. 203, 1512 (1936).
- 48) Sunanda Bai, K., Proc. Indian Acad. Sci. 15, 338 (1942).
- 49) Doty, P. M., Persoonlijke mededeling.
- 50) Mark, H., Mededeling op Internat. Colloquium on Macromolecules, Amsterdam 1949.
- 51) Cabannes, J., Daure, P., Compt. rend. 189, 520 (1927).
- 52) Peyrot, P., Annales de Phys. 9, 335 (1938).
- 53) Turner, A. F., Diss. Berlijn 1935.
- 54) Platzek, P., Chem. Weekblad 46, 193 (1950).
- 55) Oster, G., Chem. Revs. 43, 319 (1948).

Het asvrij maken van actieve kool

door J. A. Korver

661.183.2.046.591 : 66.067.8-963

A method was worked out for making large amounts of active charcoal free of ash in a single operation. It differs from previous methods in that hydrogen fluoride is allowed to act at room temperature for several days on the charcoal contained in a paraffined vessel. The ash content is then reduced immediately to about 0.08 %.

Bij het uitvoeren van experimenten over adsorptie aan actieve kool, dient gewerkt te worden met asvrije kool. Eventuele asbestanddelen in de kool kunnen nl. bepaalde nevenwerkingen veroorzaken die de zuivere adsorptie beïnvloeden. Men moet dus, als men uitgaat van z.g. medicinale noriet (*Carbo vegetabilis activatus*), waarvan het asgehalte 2.90 % bleek te zijn, deze as verwijderen.

In de literatuur zijn hiervoor enige voorschriften te vinden. De allereerste pogingen, behandeling met sterke zuren of koningswater, hadden geen resultaat. Het asgehalte nam dan slechts weinig af. *Michaëlis* en *Rona*¹⁾ en *Miller*²⁾ behandelden de kool met geconcentreerd HF. Dit werd in een platinaschaal afgerookt en daarna met sterk HCl gekookt. Het asgehalte bleek dan aanzienlijk lager te zijn. *Michaëlis* en *Rona* bereikten 0.3 %. Door de behandeling enige malen te herhalen bereikte *Miller* een gehalte van 0.04 %, dat niet voor verdere verbetering vatbaar bleek. Blijkbaar is er een grens die niet overschreden kan worden. Deze minimale hoeveelheden as zijn ongetwijfeld ingesloten in de kooldeeltjes en worden zodoende beschermd tegen de inwerking van het zuur. Deze hoeveelheid hangt af van de deeltjesgrootte van het koolmonster. Hoe grover de deeltjes, des te grotere hoeveelheden kunnen worden ingesloten. Het is duidelijk dat deze as dan ook geen invloed op de adsorptie kan uitoefenen en het doel is dus bereikt.

Daar echter slechts 50 g kool per keer behandeld kan worden, omdat grote platinaschalen in het laboratorium gewoonlijk niet voorhanden zijn, is deze methode zeer tijdrovend, zodra grotere hoeveelheden kool behandeld moeten worden. Daarom moest worden uitgezien naar een methode die in het groot kon worden toegepast. De enige mogelijkheid is dan met geparaffineerde vaten te werken, wat tevens inhoudt dat de temperatuur niet verhoogd kan worden.

Om dit bezwaar op te heffen moet de inwerking langer duren. Ter oriëntatie werd deze methode eerst in het klein geprobeerd. 50 g kool werd met 500 cm³ 35 % HF in een geparaffineerd bekerglas gebracht en drie dagen aan zichzelf overgelaten. Hierna werd het HF zo goed mogelijk afgeheveld en sterk

HCl toegevoegd. Na drie dagen werd ook dit afgeheveld, water toegevoegd, na het bezinken van de kool afgeheveld en nogmaals water toegevoegd en afgeheveld. In een schoon bekerglas werd de behandelde kool nu enige malen (4 à 5 maal) opgekookt met gedestilleerd water en afgezogen door een Büchnertrichter. Hierna driemaal opgekookt met gedestilleerd water waaraan enige druppels 25 % ammoniak waren toegevoegd en tenslotte nog enige malen met gedestilleerd water, totdat het waswater met AgNO₃ geen Cl⁻ reactie en met Nessler's reagens geen verkleuring meer gaf en practisch neutraal reageerde. De kool werd hierna bij 100 °C in een droogstoof gedroogd. Na deze behandeling was het asgehalte 0.07—0.08 %.

Nu deze methode eenvoudig en goed bleek te zijn, werd overgegaan tot dezelfde bewerking in het groot.

1 kg kool werd met 4 liter 35 % HF in een geparaffineerde geëmailleerde emmer gebracht. Na drie dagen staan werd het HF zoveel mogelijk verdund en de gehele massa afgezogen door een grote Büchnertrichter. Daarna volgde behandeling met 4 liter sterk HCl gedurende drie dagen, waarna weer afgezogen werd. Het wassen geschiedde in een schone geëmailleerde emmer, door de koolmassa viermaal met 8 liter heet gedestilleerd water op te roeren en af te zuigen. De vijfde en zesde maal geschiedde dit met 8 liter heet gedestilleerd water waaraan 20 resp. 5 cm³ 25 % ammoniak was toegevoegd. Tenslotte volgde nog driemaal wassen met heet gedestilleerd water. Het waswater gaf hierna geen Cl⁻ reactie meer en reageerde practisch neutraal. Na drogen bij 100 °C bleek het asgehalte 0.07—0.09 % te zijn.

Tenslotte werd nog nagegaan of de behandeling met HCl na die met HF essentieel is. 50 g kool werd daarom in de koude behandeld met HF, waarna de kool op de gebruikelijke wijze werd uitgewassen. Het asgehalte bleek te zijn 0.93—0.96 %. Behandeling met HCl blijkt dus inderdaad noodzakelijk te zijn.

Teneinde een indruk te krijgen welke bestanddelen de as vormen, werden enige spectroscopische opnamen gemaakt van de koolmonsters. De oorspronkelijke kool bleek veel Ca te bevatten en in mindere mate Fe, Mg en Si; verder sporen Al, Cu, Mn, K en

Na, terwijl de aanwezigheid van phosphor twijfelachtig was.

Van de met koud HF en koud HCl behandelde kool waren de betreffende spectraallijnen nog slechts zeer zwak.

Tenslotte vertoonde de as van de alleen met koud HF behandelde kool een intensieve Ca-lijn en iets minder intensief Fe en Mg. Ook bleken Al en Si nog aanwezig te zijn, naast sporen K, Na, Cu en Mn. We moeten dus aannemen, dat na de behandeling

met HF het Ca, Mg en Fe in de vorm van onoplosbare fluoriden in de kool zijn achtergebleven. Deze zijn slechts te verwijderen door behandeling met sterk zoutzuur.

Amsterdam, Maart 1950.

Laboratorium voor Prop. Anorganische Scheikunde.

¹⁾ Michaëlis, L. en Rona, P., Praktikum der Phys. Chemie, insbes. der Kolloidchemie, 4e druk, 137.

²⁾ Miller, E. J., J. Phys. Chem. 30, 1031 (1926).

Laboratorium-mededelingen

54.07 : 546.151 + 546.221.1 + 546.231.1

De bereiding van zuivere jood-, zwavel- en seleenwaterstof uit koolwaterstoffen en jodium, zwavel en seleen

door F. J. Nellensteyn en J. E. W. van den Driessen Mareeuw.

Laboratory-methods for the preparation of pure gaseous hydrogeniodide, -sulfide and -selenide are discussed. For this purpose the use of liquid paraffine and other hydrocarbon-mixtures of high boilingpoint is recommended.

Hoewel het sinds lang bekend is, dat door inwerking van J_2 , S en Se op koolwaterstoffen gemakkelijk de H verbindingen dezer elementen worden gevormd, maakt men van deze reacties weinig gebruik, vermoedelijk doordat zij veelal niet als bereidingswijzen aangegeven en ook daarvoor onvoldoende uitgewerkt zijn. Zo noemt het bekende handboek van Klemenc¹⁾ over de bereiding van gasen deze bereidingswijzen niet.

Joodwaterstof.

De gebruikelijke werkwijze zijn in het algemeen niet aan te bevelen. Bij de reactie tussen J_2 , P en H_2O , ontstaan de lastige verontreinigingen, PH_4J en H_2O , die een ingewikkelde zuivering noodzakelijk maken. De directe verbinding der elementen levert een beter product, doch de apparatuur is ingewikkeld.

Bij proeven, waarbij zuiver, gasvormig HJ nodig was, hebben wij dit gemaakt uit J_2 en paraffineolie, teruggrijpende naar onderzoeken uit 1924²⁾, waarbij gebleken is, dat J_2 met tal van koolwaterstoffen, vooral alifatische met uitzondering van vaste paraffine, gemakkelijk HJ geeft.

Na eenvoudige zuivering blijkt het bij condensatie met vast koolzuur en aethanol, het goede kookpunt te bezitten.

Het rendement, berekend op J_2 is zeer hoog, daar het hier in hoofdzaak gaat om een dehydrogenering van $:CH_2$ en $:CH$ radicalen, zodat er zeer weinig J_2 in het reactiemengsel achterblijft.

Van Melsen en Haafkens³⁾ geven bij de in oorlogstijd toegepaste methodes ter bereiding van HJ, die van Boedler⁴⁾ aan uit J_2 en tetraline, waarbij het HJ in water werd geleid; over de zuiverheid van het gas wordt niets vermeld.

Tetraline is voor dit doel wel bruikbaar, doch door het lage kookpunt minder geschikt dan paraffineolie. In het algemeen is voor deze reactie een koolwaterstoffenmengsel gewenst, waarvan het beginkookpunt ver boven de reactietemperatuur ligt en dat S vrij is,

daar verschillende S verbindingen met HJ reageren onder vorming van H_2S ⁵⁾.

Voorschrift voor de bereiding van zuiver HJ gas.

In een destilleerkolf van 250 ml, voorzien van een thermometer, die tot ongeveer 1 cm van de bodem reikt, brengt men 50 ml met P_2O_5 gedroogde paraffineolie en 10 g J_2 . De kolf wordt verbonden met een wasfles, waarin zich droge paraffineolie en rode phosphor bevindt en van hieruit in een met vast koolzuur en aethanol gekoelde ontvanger of direct in het reactievat. Het mengsel wordt zo hoog verhit (160 à 180°), dat een regelmatige stroom van de gewenste sterkte wordt verkregen.

De wasfles met paraffineolie en P dient om sporen J_2 en koolwaterstoffen tegen te houden. Het rendement is zeer hoog; men vindt 60 % terug in de ontvanger, terwijl er nog veel HJ in de kolf en de wasfles achterblijft.

Zwavelwaterstof.

Voor H_2S zijn betere bereidingswijzen dan de gebruikelijke niet zo nodig als voor HJ. De gewone bereiding uit FeS of CaS en verdund H_2SO_4 is eenvoudig en kan bij kamertemperatuur uitgevoerd worden. Wel is het verkregen H_2S zeer onzuiver, maar dit is meestal geen bezwaar.

Voor de bereiding van zuivere H_2S vindt men de reactie tussen de elementen aangegeven. Deze bereidingswijze kan beter door die uit koolwaterstoffen en S vervangen worden. In beide gevallen krijgt men zuivere H_2S , doch bij gebruik van koolwaterstoffen zijn apparatuur en werkwijze veel eenvoudiger.

De reactie tussen S en koolwaterstoffen verloopt analoog aan die met J_2 ; ook hierbij krijgt men een dehydrogenering van $:CH_2$ en $:CH$ ⁶⁾ radicalen, waarbij naast H_2S , C ontstaat in de vorm van asfaltenen en bij ver doorgevoerde reactie als cokes.

Als koolwaterstoffenmengsel kan men zware destillaten van minerale olie, bijv. smeerolie destillaat of

residu's, als stookolie en asfaltbitumen gebruiken. Het S-gehalte dezer producten is geen bezwaar, eerder een voordeel.

Het rendement, op S berekend, is hoog en kan tot 80 à 90 % worden opgevoerd.

Hetzelfde toestel als voor de HJ-bereiding uit paraffineolie en J_2 kan voor H_2S gebruikt worden; de reactietemperatuur ligt voor de meeste oliën bij ongeveer 260°. Een wasfles met paraffineolie dient om sporen koolwaterstoffen tegen te houden. Bacon en Boe⁷⁾ achten deze reactie ook geschikt voor de bereiding in het groot van H_2S .

¹⁾ Klemenc, A., Die Behandlung und Reindarstellung vor Gasen (1948).

²⁾ Nellensteyn, F. J., Chem. Weekblad 21, 102 (1924).

³⁾ Melsen, J. A. van en Haafkens, N. M., Chem. Weekblad 42, 106 (1946).

⁴⁾ Houbert, J., Boedler, J. en Fischer, W., Ber. 69, 1766 (1936).

Seleenwaterstof.

H_2Se kan eveneens gemakkelijk uit koolwaterstoffen en Se bereid worden. Gräfe⁸⁾ nam behalve minerale olie van hoog kookpunt ook colophonium.

Men kan ook zwavelarme residu's van aardolie nemen, zoals uit Serawak olie.

De reactie verloopt zeer regelmatig tussen 280 en 320°.

Rijkswegenbouwlaboratorium. 's-Gravenhage.

Maart 1950.

⁵⁾ Nellensteyn, F. J., Chem. Weekblad 24, 102 (1927).

⁶⁾ Nellensteyn, F. J. en Thöenes, D., Chem. Weekblad 29, 582 (1932).

⁷⁾ Bacon, R. F. en Boe, E. S., Ind. Eng. Chem. 37, 469 (1945).

⁸⁾ Gräfe, E., Z. angew. Chem. 34, 509 (1921).

Voorkomen van corroderen van zuurkastventilatoren

door H. van Veldhuizen. 621.61 [542.19] : 620.197.6 [679.5]

In vele laboratoria bestaat het probleem van het corroderen van de vleugels van zuurkastventilatoren. Vooral daar, waar geregeld stikstofbepalingen volgens Kjeldahl worden verricht worden de ventilatoren, indien zij direct in de afgezogen dampen werken, na korte tijd (binnen een jaar) geheel verteerd. Zo althans is onze ervaring.

Wij hebben voor dit probleem een oplossing gevonden door de ijzeren ventilatorvleugels te laten bedekken met een laagje tegen zuur bestand plastic. Bij

een inspectie, nadat de aldus behandelde ventilatoren 1½ jaar in gebruik geweest waren, bleek ons, dat nog geen spoor van aantasting te constateren was, ondanks het feit dat in een der zuurkasten vrijwel dagelijks Kjeldahlbepalingen waren verricht.

Het laagje plastic was aangebracht door de N.V. Plasticlining te Rotterdam.

Laboratorium der N.V. Brouwerij d'Oranjeboom, Rotterdam.

Uit Wetenschap en Techniek

Insecticiden.

632

Nieuwe benamingen voor enkele plantenziektenbestrijdingsmiddelen

In aansluiting aan hetgeen eerder [Chemisch Weekblad 45, 787 (1949)] over enkele nieuwe insecticiden werd medegedeeld, zij hier nog vermeld, dat voor de daar genoemde verbindingen Octalene en Octalox thans door het „Bureau of Entomology and Plant Quarantine” van het Amerikaanse Ministerie van Landbouw de woorden aldrin en dieldrin als triviale namen zijn vastgesteld.

Deze namen zijn afgeleid van de Diels-Alder synthese, door middel waarvan beide worden bereid. De eerstgenoemde namen blijven in gebruik als merknamen van de enige fabrikant, J. Hyman and Co.

Aldrin wordt voor 1950 aanbevolen als 2½ % stuifpoeder met tevens 5 % DDT, tegen verschillende insecten in katoen. Het is vluchtiger dan chlordane en het zou aldus minder gevaar voor een toxisch residu opleveren. Dieldrin daarentegen is zeer weinig vluchtig.

Voor het zuivere γ -isomeer van hexachloorcyclohexaan, d.w.z. voor producten met een gehalte van ten minste 99 %, is officieel de naam lindane gekozen. Deze naam is blijkens een persoonlijke mededeling van Dr. S. A. Rohwer, Chef van de afdeling insecticiden van bovengenoemd bureau, afgeleid van de naam van Dr. T. van der Linden, die dit isomeer in 1912 voor het eerst isoleerde. Aldus deelt de waardige secretaris van de Ned. Chem. Vereniging de zeldzame eer, dat een chemische verbinding een persoonsnaam draagt, met het aardige meisje Barbara,

naar wie volgens één lezing de jonge Bayer het barbituurzuur noemde.

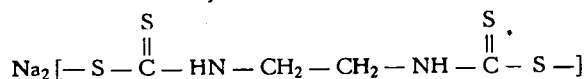
Lindane heeft het voordeel, naast reeds op zichzelf een 7 tot 8 maal hogere werking te bezitten dan het technische product met 12—14 %, dat het product praktisch reukeeloos kan zijn. De prijs is uiteraard hoog, zo omstreeks f 75.— tot f 100.— per kg. Ook in ons land is de technische productie van lindane ter hand genomen.

Bij de fungiciden heeft de laatste jaren de groep van de thiocarbamaten een grote toepassing gevonden. Ook daarvoor zijn nu triviale namen vastgesteld door het Subcommittee on Fungicide Nomenclature van de Am. Phytopathological Soc. in samenwerking met de interdepartementale commissie voor „Pest Control”, onder voorzitterschap van genoemde Dr. Rohwer.

Ferri dimethyldithiocarbamaat,

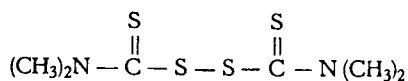


bekend onder de merknaam Fermate, heet nu officieel ferbam; het overeenkomstige zinkzout, met als Amerikaanse merknaam o.a. Zerlate, heet officieel ziram. Voor het natriumzout van aethyleenbisdithiocarbamaat,



waarvan een bekende merknaam Dithane D 14 is, heet nabam.

Het overeenkomstige zinkzout, Parzate of Dithane Z 78, heet nu zineb. Tenslotte heet het T M T D, tetramethylthiuramdisulfide



volgens dit besluit thiram.

Deze nieuwe namen zijn triviaalnamen en behoren dus zonder hoofdletters te worden geschreven.

Tenslotte kan nog worden opgemerkt, dat, in overeenstemming met hetgeen reeds eerder was vastgesteld (J. A. A. Ketelaar, Med. Dir. Tuinbouw 12, 402 (1949) en 2nd Intern. Congress for Crop Protection, London 1949), nu ook van de zijde van de fabrikant is medegedeeld (Höfchen-Briefe 2, Nr. 3, 1949), dat de E 605-paeparaaten van de Bayer fabrieken inderdaad als actieve stof dime-thylparathion bevatten, het dimethyl-analoog van para-thion (O O' diaethyl O'' p. nitrophenylthiophosphaat), met in sommige gevallen slechts een geringe toevoeging van de diaethylverbinding. Het blijft vreemd, dat in publi-caties en op etiketten zo lange tijd daarover onjuiste mede-delingen gedaan werden. Nader onderzoek zal moeten uitmaken of er belangrijke verschillen bestaan in eigen-schappen tussen beide homologen. Dit geldt in het bij-zonder met betrekking tot de giftigheid voor warmbloed-ige dieren. De gegevens, hierover van de zijde van de fabrikant verstrekt, zijn niet in overeenstemming met de resultaten van onderzoeken elders.

Voorts heeft de Bayerfabriek aangekondigd, dat een nieuw praeparaat uit de groep van de phosphorzure esters, E 838, onder de naam „Potasan” in de handel zal worden gebracht, speciaal voor de bestrijding van de Coloradokever.

J. A. A. Ketelaar.

D.D.T. - Symposium

onder auspiciën van de Chemische Kring en de
Artsenkring te Buitenzorg.

De Chemische Kring en de Artsenkring te Buitenzorg hielden gezamenlijk op Woensdagavond 22 Februari 1950 een symposium over D.D.T. Drie sprekers hielden een inleiding over D.D.T., ieder op hun terrein. Als eerste voerde Dr. H. Jakobs van het Laboratorium voor Schei-kundig Onderzoek te Buitenzorg het woord over:

De Chemie van D.D.T.

D.D.T., dat als insecticide pas een geschiedenis heeft van ongeveer 10 jaar, is zo bekend geworden, dat het op zijn gebied een nieuwe tijd heeft ingeluid. De stof als zodanig is al heel veel langer bekend en reeds in 1874 door Othmar Zeidler in het Universiteitslaboratorium te Straatsburg verkregen door condensatie van chloorben-zol met chloraal, waarbij zwavelzuur als water onttrek-kend middel diende. Deze stof is, als honderdduizenden andere, tientallen jaren alleen in de chemische literatuur geclassificeerd geweest.

Dit is veranderd als gevolg van het resultaat van een onderzoek dat bij de firma Geigy te Bazel is verricht. Het doel van dit onderzoek was het vinden van antimot-middelen om wol te beschermen. Bij dit onderzoek werd de insecticide-werkzaamheid van de lang vergeten stof van Zeidler ontdekt. Het gebruik van de stof in insecti-ciden werd door de fa. Geigy geëtrooieerd.

Haar grote populariteit dankt D.D.T. in niet geringe mate aan het feit, dat de geallieerde legers D.D.T. in het groot en met verrassend succes hebben gebruikt bij de bestrijding van dikwijls zeer hinderlijke en gevaarlijke plagen van insecten. Een tweede belangrijke factor bij de ontwikkeling van D.D.T. was het feit, dat de berei-ding uit goedkope en in ruime mate verkrijgbare grond-stoffen zo uitermate eenvoudig is. Bij deze eenvoudige bereiding ontstaat dan overigens een zeer ingewikkeld mengsel van stoffen waarvan er slechts enkele sterk gif-tig zijn voor insecten.

De kwaliteit van D.D.T.-preparaten is dan ook sterk afhankelijk van de samenstelling. Uit handelspreparaten

zijn niet minder dan 14 verschillende stoffen geïsoleerd.

De meest werkzame dezer stoffen is het para-para'-D.D.T. Deze stof heeft een smeltpunt van 108° C en in het algemeen kan men zeggen dat een D.D.T.-preparaat van betere kwaliteit is, naarmate het smeltpunt deze waarde dichter benadert. In de practijk bepaalt men in-plaats van het smeltpunt liever het stolpunt. Dit is wel-iswaar in principe niets anders, maar het stolpunt is beter reproduceerbaar.

D.D.T. heeft als hoofdkenmerk haar grote bestendig-heid waarvan men zich toch ook weer niet al te veel moet voorstellen. De stof splitst nl. onder bepaalde omstandig-heden betrekkelijk gemakkelijk een molecuul zoutzuur af. De dan overblijvende stof is eveneens giftig maar in veel mindere mate dan D.D.T. De zoutzuur-afplitsing wordt bevorderd door contact met aluminium-, chroom-, en ijzer-ionen, verder door warmte en door alkali. Dit zijn omstandigheden, waarmede bij de opslag en bij het ge-bruik moet worden rekening gehouden.

Van de zoutzuurafplitsing met alkali wordt voor de analyse gebruik gemaakt. Het D.D.T.-monster wordt volgens het voorschrift met alcoholische loog gekookt. Het afgesplitste zoutzuur wordt vervolgens door titratie bepaald. Op het Laboratorium voor Scheikundig Onder-zoek te Buitenzorg werden met analyses volgens dit voor-schrift veel te hoge uitkomsten verkregen. Dit kon wor-den verbeterd door bij kamertemperatuur te werken. De methode is geschikt voor het bepalen van hoeveelheden van ca. 0,1 g D.D.T. Gaat het om veel kleinere hoeveel-heden, dan gebruikt men colorimetrische methodes, waar-mede nog een hoeveelheid van 0,1 mg kan worden ge-meten.

De mogelijkheid van het bepalen van zo geringe hoe-veelheden D.D.T. is van groot belang voor onderzoekin-gen over de resten welke op bepaalde tijden na een be-handeling met D.D.T. nog zijn overgebleven en verder voor physiologische onderzoeken met D.D.T.

Toepassing van D.D.T. in land- en tuinbouw.

Hierover vertelde Dr. J. van der Vecht, Hoofd van het Instituut voor Plantenziekten het volgende:

Reeds tijdens de oorlog bleek uit onderzoeken van verschillende proefstations, vooral in de Ver. Staten, Engeland en Zwitserland, dat D.D.T. uitstekende voor-uitzichten bood voor de bestrijding van allerlei insecten-plagen van land- en tuinbouw. Toen de handel in D.D.T. kort na de oorlog werd vrijgegeven, wierp men zich allerwege op het onderzoek over de toepassings-mogelijkheden voor dit doel en reeds spoedig werden geweldige hoeveelheden D.D.T. in de practijk gebruikt. Niet altijd ging men daarbij zo bedachtzaam en deskundig te werk als in een dergelijk geval nodig is en moeilijkheden en teleurstellingen bleven dan ook niet uit.

Thans, nu D.D.T. in verschillende landen gedurende een aantal jaren in de practijk is gebruikt, is geleidelijk een beter begrip ontstaan van de grote mogelijkheden enerzijds, maar anderzijds ook van de beperkingen, waar-aan de toepassing van D.D.T. onderhevig is.

De grote voordelen van D.D.T. liggen in de chemische stabiliteit, waardoor het „residu” een langdurige nawer-king heeft, het vermogen om snel in het insectenlichaam binnen te dringen en — last but not least — de hoge graad van giftigheid voor allerlei insecten.

Het is verder van groot belang, dat D.D.T. betrek-kelijk goedkoop is, dat het voor de meeste gewassen on-schadelijk is, en dat het op velerlei wijze, nl. als stuif-poeders, suspensies, emulsies, aerosols etc. kan worden toegepast.

Tegenover deze voordelen staan echter ook nadelen. Lang niet alle insectenplagen kunnen met D.D.T. op eco-nomische wijze worden bestreden. De meeste mijten-soorten en bepaalde groepen van insecten zijn voor D.D.T. weinig of niet gevoelig. Mede omdat vaak de natuurlijke vijanden dezer dieren wel door D.D.T. wor-den gedood kan op bepaalde gewassen een behandeling

met dit middel ernstige plagen van mijten en schild- of bladluizen ten gevolge hebben. D.D.T. bleek in Amerika en Europa verreweg het beste middel ter bestrijding van wormstekigheid van appels. In boomgaarden waar zonder bestrijding van deze plaag 40—60 % van de vruchten werden aangetast, kan men de beschadiging door drie maal bespuiten met D.D.T. terugbrengen tot minder dan 1 %. Indien men echter geen maatregelen neemt om tevens de door D.D.T. sterk gestimuleerde spintmijten-aantasting te bestrijden, gaat een groot gedeelte van de aldus verkregen winst weer verloren. Hier te lande werd o.a. zware mijt-aantasting waargenomen na toepassing van D.D.T. op katoen.

Een ander probleem, dat aan de toepassing van D.D.T. in land- en tuinbouw is verbonden, is de giftigheid van deze stof voor mens en dier. Hierbij gaat het niet zozeer om de acute giftigheid, want de hoeveelheden D.D.T., die men door het nuttigen van met deze stof behandelde producten zal kunnen binnenkrijgen, zijn uiterst gering en liggen zeer ver beneden de directe lethale dosis. Uit proeven met dieren is echter gebleken, dat het opnemen van geringe hoeveelheden D.D.T. in het voedsel gedurende lange tijd achtereenvolgende op den duur schadelijke gevolgen kan hebben. Met het oog hierop zijn dan ook in verschillende landen voorschriften uitgevaardigd, waarbij is vastgesteld, hoeveel D.D.T. op landbouwproducten (groenten, vruchten, veevoer etc.) nog aanwezig mag zijn. Het Amerikaanse voorschrift staat voor groenten en vruchten maximaal 7 mg D.D.T. per kg product toe en hierbij hebben verschillende landen zich aangesloten. In de praktijk komt dit voor groenten en vruchten meestal hierop neer, dat men zich streng moet houden aan de officiële aanbevolen concentraties en dat het gewas gedurende de laatste maand tot zes weken vóór de oogst niet meer met D.D.T. mag worden behandeld. Ondanks deze beperkingen, is D.D.T. echter een uitermate belangrijke aanwinst gebleken van het arsenaal van bestrijdingsmiddelen, die reeds veel heeft bijgedragen tot de verhoging der landbouwproductie.

In Indonesië zijn door gebrek aan deskundig personeel bij de proefstations nog lang niet alle toepassingsmogelijkheden van D.D.T. grondig onderzocht. Toch is reeds gebleken, dat het middel zeer goede diensten kan bewijzen bij de bestrijding van rupsenplagen op jonge tabak, kool, kedelee, katjang tanah, etc. en van de beruchte *Heliopeltis*-plaag van de thee, en in verschillende cultures wordt D.D.T. dan nu ook in de praktijk al geregeld toegepast.

De ontdekking der insectendodende eigenschappen van D.D.T. ontleend echter wellicht haar grootste betekenis aan het feit, dat zij de stoot heeft gegeven tot een geweldige serie onderzoeken op het gebied van de bestrijding van insecten met chemische middelen. Door deze ontdekking is gedemonstreerd, dat het mogelijk is machtige insectendodende middelen te vinden onder groepen van stoffen, die men tevoren als waardeloos voor dit doel had beschouwd. Reeds zijn verschillende andere synthetische producten naar voren gekomen en enige daarvan worden thans al op grote schaal in de praktijk gebruikt.

Het ziet er echter wel naar uit, dat D.D.T., althans voorlopig, onder de insecten-dodende middelen nog een zeer belangrijke plaats zal blijven innemen.

Medisch-hygiënische aspecten van het D.D.T.-gebruik.

Als derde en laatste spreker beschouwde Dr. W. Th. van Goor het D.D.T.-vraagstuk vanuit een medisch standpunt.

Wanneer ziekten door insecten worden overgebracht, kan D.D.T. gebruikt worden om de mens daartegen te beschermen. De belangrijkste van deze ziekten voor dit land is de malaria. Uit de veelvuldige toepassingen elders is reeds gebleken, dat indien men in malaria-streken alle huizen van binnen met D.D.T. volgens de regelen der kunst bespuit, men een zeer belangrijke vermindering van

deze ziekte, die in tropische landen de belangrijkste is, bereikt. De muggen, die op de bespotten muren gaan zitten, sterven binnen korten tijd. Een dergelijke bespuiting behoeft slechts één à twee keer per jaar herhaald te worden. Op deze wijze wordt het contact tussen mug en mens verbroken. Zo is het in een zeer uitgebreide D.D.T.-campagne in Venezuela gelukt de sterfte aan malaria in 2 jaar tijds tot op een tiende terug te brengen, terwijl het er naar uitziet, of de intensieve bestrijding door middel van D.D.T. in Sardinië en Cyprus deze eilanden zelfs geheel vrij van malaria zal maken.

De eerste proeven hier te lande met dit middel gedaan, beloven goede resultaten, daar ook de op Java voorkomende soorten malaria-muggen zeer gevoelig voor D.D.T. zijn. Wellicht zal de house-spraying met D.D.T. althans op het platteland de kostbaardere en vaak, vooral bij sawah-malaria, moeilijk door te voeren assaineringsmaatregelen kunnen vervangen. Toch moet men de kosten niet te gering schatten. Deze zullen ten minste wel één gulden per hoofd der tegen malaria te beschermen bevolking bedragen en het aantal bewoners in de zware malariastreken van Java is zeker enige miljoenen groot.

Waarschijnlijk zal het ook mogelijk zijn pest op deze wijze te bestrijden; door D.D.T. in de huizen te brengen, worden de ratten-vlooien, de overbrengers van pest, gedood. Enige bemoedigende resultaten in andere landen zijn reeds bekend.

Tevens valt het te verwachten, dat ziekten, die door vliegen overgebracht kunnen worden, als typhus en dysenterie in streken waar D.D.T. stelselmatig wordt toegepast, minder zullen voorkomen.

Een belangrijke toepassing vinden D.D.T. en andere insecten-dodende middelen bij het voorkomen van de overbrenging van ziekten door middel van schepen en vliegtuigen uit andere landen, een belangrijk en in de praktijk reeds gebleken lang niet denkbeeldig gevaar van het tegenwoordig zo intensieve en snelle wereldverkeer. Op ieder land rust in verband hiermede de plicht om de directe omgeving van zee- en luchthavens voor internationaal verkeer zoveel mogelijk vrij te houden van ziekte-overbrengende insecten. In de praktijk is dit echter nog niet overal bereikt en men moet, ook hier in Indonesië, voortdurend bedacht zijn op het nemen van afweermatregelen tegen op deze wijze van buiten binnendringende insecten. Dit was o.m. het geval, toen de KLM-vliegtuigen uit Nederland over Afrika vlogen.

Spreker besloot met te zeggen, dat het gelukkig is komen vast te staan, dat D.D.T., mits op de juiste wijze toegepast, geen schade doet aan de gezondheid van mensen en zoogdieren.

Resistentie van insecten tegen D.D.T.

Bij de discussie werd o.m. de vraag gesteld, of op den duur de insecten in streken, waar D.D.T. veel als bestrijdingsmiddel is gebruikt, daartegen niet een zekere resistentie krijgen. Dr. I. van der Vecht antwoordde daarop, dat dit inderdaad in de praktijk gebleken is, en niet alleen met D.D.T., maar ook met andere insecticiden. Men heeft voor een voortgezette effectieve bestrijding van verscheidene schadelijke insecten de hoeveelheid van het bestrijdingsmiddel moeten verhogen om hetzelfde resultaat te bereiken. Een andere methode om deze moeilijkheid te ontgaan is het toepassen van een ander bestrijdingsmiddel, waartegen het betrokken insect nog niet resistent is; eventueel een afwisseling in het gebruik van verschillende insecticiden.

Drs. Verhaar dankte na afloop de drie sprekers voor hun inleidingen en kondigde aan dat het in de bedoeling lag om in de toekomst vaker een symposium over een bepaald onderwerp te houden. De aandacht, waarmee de toehoorders de voordrachten volgden en de discussie, welke zich na elke inleiding ontwikkelde, getuigden van de grote belangstelling, welke hiervoor bestond.

„Tonnage oxygen”

In 1910 ontwikkelde *Linde* de naar hem genoemde methode om in het groot zeer zuivere zuurstof (meer dan 99 % O_2) te bereiden. Om met deze methode een ton zuurstof te maken is ca. 440 kWh aan energie nodig; de prijs ligt bij ca. \$ 40 per ton.

Het principe van deze bereiding berust op gefractioneerde destillatie van vloeibare, koolzuurvrije, droge lucht, waarbij men één of twee kolommen kan gebruiken. Met de eerste kolom, welke bij 5.6 atm druk werkt, krijgt men zuivere stikstof en een 40 %-ige zuurstof, welke in de tweede kolom bij gewone druk verder wordt gezuiverd. Op bepaalde plaatsen kan men stikstof, welke rijk is aan edelgassen (argon, krypton) aftappen. De zuurstof blijft als destillatierest over.

In 1930 gaf *Fränkl* de eerste technische verbetering aan, gevolgd door vele andere, waardoor tenslotte de kosten tot ca. $\frac{1}{6}$ van de oorspronkelijke terug gebracht konden worden, indien men genoeg nam met een product, dat een zuiverheid had van 95–98 %. Van dit product wordt op het moment in de U.S.A. in 3 fabrieken totaal 600 ton per dag gemaakt, terwijl er 4 fabrieken in aanbouw zijn, waaronder een te Brownsville, Tex. met een capaciteit van 2000 ton per dag. Naast het *Linde-Fränkl* procédé is in Amerika het *Elliott*-procédé ontwikkeld, dat voordelen zou bieden, wat betreft het beter continue werken en het geringere acetyleen-explosie gevaar.

Volgens het klassieke procédé werd tegen het einde van de oorlog dagelijks ca. 2.000 ton zuivere zuurstof bereid. Deze zuurstof gebruikte men hoofdzakelijk voor het lassen en het snijden van staal. Men verwacht, dat ook op dit gebied goedkopere zuurstof ingang zal vinden.

De prijzen zullen zich tussen $3\frac{1}{2}$ –5 dollar per ton bewegen, het energieverbruik tussen 300–400 kWh per ton. Het grootste deel van de productiekosten komt voor rekening van de compressie.

Voor een fabriek, welke 120 ton 95 % zuurstof per dag maakt rekent men op een investering van 1.3 miljoen \$. Neemt men de vaste lasten per jaar aan op 25 % van de investeringskosten, dan komt 1 ton zuurstof bp \$ 10.50. Voor een fabriek voor 1.000 ton per dag zijn deze bedragen resp. 4.5 miljoen \$ en \$ 5.40.

De samenstelling van de verkregen zuurstof en stikstof is:

	% O_2	% A	% N_2
zuurstof	95	2.9	2.1
stikstof	0.4	0.4	99.2

De toepassing denkt men zich voornamelijk in de volgende sectoren:

- metallurgie;
- roosting van sulfiden;
- bereiding van synthesesgas
- bereiding van acetyleen.

Bij de staalindustrie kan men het beste lucht gebruiken, welke ca. 26 % zuurstof bevat; voor de non-ferro metallurgie en voor de roosting van pyriet is lucht nodig met 30–60 % zuurstof. Men spreekt in deze gevallen van *oxygen-enriched air*. Men kan die op twee wijzen maken en wel door verdunning van 95 %-ige zuurstof met gewone lucht of door directe rectificering.

Bliss heeft uitgerekend, dat, aannemende, dat de energie, welke nodig is om 95 %-ige zuurstof te maken 0.14 kWh/lb. bedraagt, deze voor 30, 40 en 50 %-ige door verdunning met lucht resp. 0.053, 0.084 en 0.013 kWh/lb. is.

Voor de langs directe weg bereide zuurstofrijke lucht berekende hij resp. 0.060, 0.071 en 0.083 kWh/lb.

Slechts voor lucht met meer dan 30 % zuurstof komt de directe methode dus eventueel in aanmerking; men dient er evenwel rekening mee te houden, dat voor de directe methode de investering groter moet zijn, daar veel meer lucht afgekoeld dient te worden.

a. Door het gebruik van zuurstof in de Bessemer peer wordt het proces verkort en men krijgt een verbetering, zowel van het ijzer als van de slak.

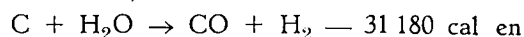
In het Siemens-Martin proces kan men de cyclus met 10–20% verlagen, waarbij ook minder erts, kalksteen en brandstof nodig blijft.

Ook in hoogovens is lucht, welke tot 27% zuurstof bevat met succes toegepast; in speciale ovens neemt men proeven met lucht met 40–55% zuurstof, waarbij uit arme erts behalve ijzer ook een synthesesgas gewonnen wordt. Door de hoge temperaturen wordt de directe winning van ferrosilicium en ferromangaan in ovens, welke met cokes verwarmd worden, mogelijk.

b. Hiernaast staan de resultaten, welke men verkrijgt door toepassing van zuurstof bij het roosten van verschillende zwavelertsen. Allereerst verkrijgt men een veel hogere concentratie van zwaveldioxyde, waardoor bij bereiding van zwavelzuur de capaciteit van de katalyse eenheden verhoogd wordt en door het geringe volume aan inerte gassen de absorptie van het trioxyde verbeterd wordt. De hogere temperatuur blijkt ook een verbetering te zijn, zowel bij het roosten als bij de katalytische oxydatie.

c. Door het toepassen van zuurstof blijkt de fabricage van synthesesgas goedkoper te kunnen geschieden. Bovendien geeft het een verbreding van de grondstoffenbasis. Uit synthesesgas, een mengsel van koolmonoxyde en waterstof in wisselende hoeveelheden, bereidt men o.a. methanol, koolwaterstoffen (Fischer-Tropsch), alcoholen en aldehyden (oxoprocédé). Met behulp van water kan het koolmonoxyde omgezet worden in kooldioxyde, waarbij zich zuiver waterstof vormt, $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ welke direct bruikbaar is voor de ammoniak synthese.

Bij de bereiding van water gas uit cokes moet men de toevoer van stoom geregeld onderbreken om lucht toe te voeren. Door de toepassing van zuurstof kan men continue doorwerken, de 2 reacties:

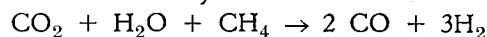


spelen zich tegelijk af en de warmte, welke bij de oxydatie vrijkomt, is groot genoeg om de eerste reactie op gang te houden. Ook blijkt het mogelijk om de cokes te vervangen door andere brandstoffen (o.a. bruinkool), of door methaan (aardgas). Zo werkt een installatie van het Bureau of Mines te Louisiana, Mo. continu met poederkool, overhitte stoom en zuurstof.

In Duitsland gebruikt *Winkler* in Leuna en in Böhlen ligniet; het Lurgie procédé werkt bij hoge druk, waardoor zich bij 10 atm 9% methaan vormt en bij 30 atm 14%, zodat dit gas bruikbaar is voor distributiegas en voor speciale doeleinden, bijv. in het Fischer-Tropsch procédé. Bij de eventueel ondergrondse vergassing van steenkool, zal zuurstofrijke lucht zeker van belang zijn om de verbranding gaande te houden en om een gas van voldoende calorische waarde te krijgen (het stikstofgehalte daalt overeenkomstig).

De nieuwe fabriek te Brownsville, Tex. zal zuurstof bereiden voor de oxydatie van methaan tot synthesesgas.

Men zal in 2 trappen werken, waarbij eerst een gedeelte van de methaan verbrand wordt met zuurstof tot kooldioxyde en water en waarna dit dan omgezet wordt in waterstof en koolmonoxyde:



Tot nog toe zette men het aardgas om door het met

stoom over een aluminiumoxyde katalysator te leiden door buizen, welke uitwendig verhit werden tot 875° C.

d. Door Reppe (I.G.) is het proces uitgewerkt om door het gedeeltelijke verbranden van methaan met zuurstof in speciale branders, waarbij het explosiegevaar tot een minimum was teruggebracht, acetyleen te bereiden. De gebruikte temperaturen liepen hierbij op tot 1500° C; de verbrandingsgassen moeten direct door afkoeling gefixeerd worden. Ca. 30% van het methaan werd hierbij omgezet; op 1 ton acetyleen bleek 5,7 ton zuurstof nodig te zijn, de samenstelling van het verkregen gas was ca. 9% C₂H₂, 4% CO₂, 6% CH₄, 24% CO, 56% H₂ en een spoor diacetyleen:

$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CO} + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Een ingewikkelde zuivering met water en organische oplosmiddelen is evenwel nodig om het acetyleen zuiver te krijgen. Mogelijk is het energieverbruik bij dit proces ter bereiding van acetyleen wel iets goedkoper dan door mid-

del van carbid, waarbij het acetyleen echter praktisch zuiver vrijkomt, zodat de omslachtige en kostbare zuivering kan vervallen.

In Leuna was ook een installatie in bedrijf, welke op soortgelijke wijze per jaar 13.000 ton aethyleen maakte uit aethaan, dit gebeurde bij verminderde druk en bij een temperatuur van ca. 800° C. Voor de oxydatie van andere koolwaterstoffen zal het eventueel gebruik van zuurstof in elk afzonderlijk geval nog moeten worden nagegaan.

E. L. Krugers Dagneaux.

Litteratuur:

Sherwood, P. W., Tonnage Oxygen Today, Chem. Eng., Dec. 1949, blz. 97.

Bliss, H., Oxygen-enriched Air, Chem. Progress 46, 67 (1950).

Roberts, I., Economics of Tonnage Oxygen Production, Chem. Eng. Progress 46, 79 (1950).

Boekbesprekingen

541.1(07)

T. M. Lowry & S. Sugden, A Class Book of Physical Chemistry, Second Edition. MacMillan & Co., Ltd., London, 1949, 454 p.p., 75 fig., 18 × 11,5 cm, geb. 8/6.

De eerste druk van dit leerboek verscheen in 1929 en het is dan ook volkomen begrijpelijk, dat vele veranderingen en toevoegingen in deze „second edition” zijn aangebracht. De toevoegingen hebben voornamelijk betrekking op activiteitscoëfficiënten en op kolloïdale electrolyten. Velen zullen met de laatstgenoemde der auteurs, die deze tweede druk bewerkte, wel van mening verschillen, als deze vindt, dat onderwerpen als: radio-activiteit, de bouw van het atoom, isotopie en de chemische binding in een elementair leerboek niet thuis behoren.

Elk van de zestien hoofdstukken begint met de bespreking van een of meer proeven, waardoor een grote mate van aanschouwelijkheid wordt verkregen. De behandeling van de stof is duidelijk en bondig.

Het boekje zal echter in ons land waarschijnlijk niet veel lezers vinden, aangezien het hier wel niet in een gevoelde behoefte zal kunnen voorzien.

H. Ph. Baudet.

* * *

547.556.7

K. H. Saunders, M.C., M.A. (Cantab.), B.Sc. (Lond.), F.R.I.C., Chemist, Imperial Chemical Industries, Ltd., The aromatic diazo-compounds and their technical applications, second edition. Edward Arnold & Co., London, 1949, 15 x 24 cm, XI + 442 pp., prijs geb. 50 s. net.

De eerste druk van deze monographie verscheen in 1936. Gezien het feit, dat er sindsdien zeer veel gepubliceerd is op het gebied van de aromatische diazoverbindingen heeft de auteur de chemici, die interesse hebben voor deze tak van de organische chemie, een grote dienst bewezen met de verzorging van deze tweede druk. Alle toepassingsgebieden van de diazoverbindingen komen ter sprake, terwijl ieder, die zich voor een bepaald gebied in het bijzonder interesseert, zich dank zij de zeer vele literatuurverwijzingen, de weg tot verdere studie en informatie vergemakkelijkt ziet. De onmogelijkheid inziende om alle publicaties op het gebied van de aromatische diazo- en diazonium-verbindingen te kunnen noemen, heeft de auteur er wel naar gestreefd de publicaties met goede referenties van vroegere litteratuur zo volledig mogelijk te vermelden.

De titel van dit boek kan enigszins misleidend worden genoemd, want hoewel aan de verschillende toepassings-

gebieden ruime aandacht wordt besteed, valt de nadruk toch meer op de theoretische dan op de technische kant. Technische details over industrieel toegepaste processen moet men in dit werk dan ook niet zoeken.

De uitgave is goed verzorgd en de prijs is redelijk.

L. W. Kooy.

* * *

542.1.001.5[341.12]

The Question of Establishing United Nations Research Laboratories, Department of Social Affairs of the United Nations, Lake Success, 1948, 15 x 23 cm, 290 pp.

Op voorstel van de Franse delegatie werd in October 1946 door de Economische en Sociale Raad der Verenigde Naties een resolutie aanvaard, dat bepaalde taken van wetenschappelijk onderzoek alleen op internationale basis doeltreffend ter hand genomen kunnen worden. Speciaal had men hierbij het oog op problemen betreffende de volksgezondheid, maar dit begrip werd wel in de meest ruime zin van het woord genomen. In dit boek nu vindt men de in deze door Trygve Lie, secretaris-generaal der Verenigde Naties, gevoerde correspondentie met talrijke vooraanstaande mannen der wetenschap ter beantwoording van de vraag, welke laboratoria men bij voorkeur opgericht had willen zien. Hoewel men een lange indrukwekkende serie brieven van zeer beroemde geleerden de revue ziet passeren, is het haast beangstigend te constateren hieronder niet één naam van een Rus te ontmoeten.

G. Carrière.

* * *

54(076)

Vierhonderdvijftig Scheikundige Vraagstukken en Honderdvijftig Qualitatieve vragen, door Dr. P. H. Beijer. Zeventiende druk, D. B. Centen's Uitgevers Maatschappij (N.V.), Amsterdam, 1949, 22½ × 15 cm, 102 pp., f 1.45, Antwoorden f 0.40.

De zeventiende druk van dit uitstekende vraagstukkenboekje waarvan de laatste 10 jaar, met slechts een interval van 2 jaar, ieder jaar een nieuwe druk het licht heeft gezien, verschilt slechts weinig van zijn voorganger. Enkele vraagstukken zijn door nieuwe vervangen, het aantal is nog iets vermeerderd en het aantal qualitatieve vragen is van 100 op 150 gebracht, waarbij ook de oude nummering vermeld is, zodat deze druk naast de 15e en 16e kan worden gebruikt.

Het doet prettig aan, dat „moleculairgewicht” in de nieuwe vraagstukjes plaats heeft gemaakt voor „moleculge-

wicht". Het ware gewenst om dit overal te doen, ook daar waar „moleculairgewicht" als een letterlijke aanhaling van de oudere examenvragen kan worden opgevat. Bij de correctie is blijkbaar over het hoofd gezien of getolereerd, dat de zetter de exponenten (zowel de positieve als de negatieve, zie bijv. No.'s 205 en 222) op een weinig gebruikelijke wijze heeft gezet, kleine vlekjes die gemakkelijk verbeterd kunnen worden en aan de verdienste van deze verzameling, die dan ook warm kan worden aanbevolen, geen afbreuk doen.

Hierbij mag zeker nog vermeld worden, dat de prijs in verhouding van de omvang nog beneden die van de drukken van 1939 en 1941 ligt.

Redactie.

547(683.1)

Chemical Laboratory Experiments, by George W. Watt, Professor of Chemistry, The University of Texas and Lewis F. Hatch, Associate Professor of Chemistry, The University of Texas. First Edition. Mc Graw-Hill Book Company, Inc., New York, Toronto, London, 1949. VIII + 185 pp., 35 fig., 20 x 26 cm, 16 s.

De schrijvers zijn er niet in geslaagd, in dit practicum-werkboek het peil van originaliteit en de frisheid van opzet te handhaven van hun onlangs in dit weekblad besproken leerboek „The Science of Chemistry." Het is een vrij heterogene verzameling geworden van meest zeer eenvoudige proeven, merendeels op het peil van de gebruikelijke demonstratieproeven uit onze M.O. leerboeken. Vrij veel aandacht is besteed aan zeer eenvoudig kwantitatief werk. Enkele proeven vallen sterk uit de toon, zo bijv. proef 9 (vrijwel in het begin van de cursus), waar de verhouding der molecuulgewichten van NH_3 en HCl moet worden bepaald uit de verhouding van hun diffusiesnelheden in lucht. Dit is een van de weinig opvallende proeven uit het boek, die echter bij gebrek aan theoretische basis niet boven het peil van een aardig „kunstje" uitkomt.

De uitvoering, met ringband en geperforeerde bladen voor de practicumverslagen is keurig.

A. J. G. Kaptein.

547(21)

W. Schlenk Jun., *Organische Chemie*. Sammlung Götschen, Band 38; fünfte, verbesserte Auflage. Walter de Gruyter & Co., Berlin, 1949, 10 x 15 cm, 239 pp., 17 fig., RM 2.40.

In deze nieuwe uitgave van dit bekende werkje zijn verbeteringen aangebracht en verschillende moderne gegevens opgenomen (chemotherapeutica, steroïden, vitamines, hormonen, kunststoffen, synthetische rubber, koolhydraten, in de biochemische gedeelten enz.). Er is in een kort bestek zeer veel op duidelijke en overzichtelijke wijze besproken, al is de tekst begrijpelijkerwijs wat beknopt. Druk en uitvoering zijn zeer goed; het register geeft te dikwijls een onjuiste bladzijde aan.

D. van der Veen.

54(075.3)

Dr. S. C. Bokhorst, *Leerboek der scheikunde ten dienste van Hogere Burgerscholen, Gymnasia en Lycea*. Deel I B, Algemene en Theoretische scheikunde, elfde druk. J. B. Wolters, Groningen—Batavia, 1948, 132 pp., 15 x 24 cm, f 1.90, geb. f 2.25.

Dit deel sluit zich geheel aan bij deel I A en behandelt vele theoretische en algemene chemische onderwerpen op een, voor de leerlingen der middelbare school, begrijpelijke wijze. Ook de nieuwere opvattingen omtrent atoombouw, transmutatie, chemische binding, enz. zijn in deze druk verwerkt en het boek zal ongetwijfeld de belangstelling

voor verschillende dezer onderwerpen bij vele leerlingen kunnen opwekken. Behalve op pag. 205, waar ^0_1n staat i.p.v. ^1_0n vinden we geen drukfouten van betekenis. Daar dit leerboek door zijn vele herdrukken voldoende bijgewerkt blijft, kan het zowel voor middelbare scholen als voor zelfstudie ten zeerste worden aanbevolen.

J. Schrage.

615.2/3

M. J. Schröder en P. van der Wielen. *Scheikunde. Overzicht der chemische samenstelling der meest gebruikte geneesmiddelen*. (M. J. Schröder en Dr. H. G. de Zaayer, Handleiding bij het onderwijs in receptuur). 12e, herziene druk, bewerkt door Dr. C. G. van Arkel. J. B. Wolters Uitg. Mij. N.V. Groningen, Batavia, 1949, 425 blz., geïll., 20 x 14 cm, Prijs geb. f 6.80.

Dat bij het 50-jarig jubileum van dit boekje reeds een 12e druk verschijnt, is een aanbeveling op zich zelf. Deze druk is weer geheel bijgewerkt; ook de nieuwste geneesmiddelen, zoals de antibiotica, worden kort besproken. Bij de bespreking van de electrolytische dissociatie is de beschrijving van het zuur of basisch reageren der zouten wel wat erg beknopt en daardoor niet duidelijk verklaard. Op pag. 293 is de formule van choline verkeerd afgedrukt. Overigens is het boekje keurig uitgevoerd; het papier is van beste kwaliteit. Zowel voor de toekomstige apothekers-assistent als voor medisch hulp personeel is ook deze druk weer een prettige en leerzame gids bij de studie.

J. Schrage.

615.2/3

Naturforschung und Medizin in Deutschland 1939—1946. Band 43. *Chemotherapie*. Herausgegeben von Fritz Schönhof. Dietrichsche Verlagsbuchhandlung Wiesbaden 1948, 304 pag., 14.5 x 22 cm., DM. 10.—.

De auteur geeft met 18 medewerkers in 23 hoofdstukken een overzicht van de research, die in verschillende sectoren der chemotherapie in het laatste decennium in Duitsland werd verricht. Het is een gedocumenteerd rapport van omvangrijke inhoud geworden. Vooral aan het speuren naar chemotherapeutica tegen malaria en t.b.c. en aan de ontwikkeling der sulfonamiden is veel werk verricht. Het doet sympathiek aan, dat het Engelse succes van Curd en Rose in de ontdekking van Paludrine in dit rapport over Duitse research volledige erkenning vindt.

Hoe moeizaam op dit terrein het einddoel wordt bereikt blijkt uit de mededeling, dat in 35 jaren uit 20 000 praeparaten van het chemotherapeutisch laboratorium der I.G. te Elberfeld slechts 12 handelsproducten de weg naar de apotheek hebben gevonden.

A. E. Schouten.

543[66]

L. Medicus, *Technische-chemische Analyse*, 4. Auflage, Einleitung in die chemische Analyse, vierter Band. Verlag von Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig, 1949, 14 x 22 cm, XII + 216 pp., 50 Abb., DM. 9.—.

In een werkje van dit formaat mag men natuurlijk geen overzicht verwachten van alle in de chemische techniek gebruikelijke analysemethoden. Wel vindt men hierin een elementaire behandeling van de gasanalyse en de colorimetrie alsmede een korte beschrijving van de analyse van minerale oliën, ertsen en meststoffen. Het boek eindigt met een hoofdstukje gewijd aan temperatuurmeting en pH-bepaling. Talrijke verwijzingen naar de literatuur vergemakkelijken de lezer verdere studie.

G. Carrière.

H. S. Booth en D. R. Martin, *Boron Trifluoride and its Derivatives*. J. Wiley and Sons Inc., New York, Chapman and Hall Ltd., London, 1949, 315 blz., 14 x 21 cm, geb. \$ 5.00.

Deze monografie omvat alles wat op 1 Januari 1948 bekend was over boortrifluoride en zijn derivaten, gebaseerd op een zorgvuldige studie van alle literatuur, waarin boortrifluoride, eventueel slechts zijdelings, ter sprake komt. Daarnaast werden nog in het bijzonder de Amerikaanse octrooien bestudeerd. Blijkens steekproeven zijn de auteurs in de vervulling van deze doelstelling zeer wel geslaagd. De literatuurlijst omvat een duizendtal citaten; voorts is er een uitvoerig register naar het onderwerp en een formule-index.

De behoefte aan een samenvatting werd volgens de schrijvers noodzakelijk door de sterke stijging in het aantal onderzoeken en toepassingen van boortrifluoride sedert in 1936 de Harshaw Chem. Comp. de commerciële productie ter hand heeft genomen. Inderdaad bezit BF_3 als een verbinding met een electronensextet zowel wetenschappelijk als technisch uiterst belangwekkende eigenschappen, en het is in staat tot de vorming van grote aantallen additieverbindingen.

Zonder enige twijfel is deze monografie van grote interesse voor ieder, die zich meer speciaal voor boortrifluoride interesseert. Een nadeel van zulk een hoofdzakelijk compilatorisch werk is het ontbreken van een duidelijke algemene lijn en vaak het ontbreken van een critische instelling van de auteurs. Anderzijds heeft zulk een samenvatting echter vooral zijn nut voor een stof als boortrifluoride, waarbij de gegevens in de literatuur der anorganische, organische en analytische chemie zo zeer zijn verspreid, dat een bestudering van de gewone handboeken en van de registers van referaat-tijdschriften meestal slechts een onvolledig resultaat zou geven.

J. A. A. Ketelaar.

54

W. Klemm, *Anorganische Chemie*, 6 delen, *Naturforschung und Medizin in Deutschland 1939—1946*, für Deutschland bestimmte Ausgabe der FIAT review of German Science Band 23 t/m 28, Dieterich'sche Verlagsbuchhandlung, Wiesbaden 1949. 278, 179, 275, 260, 315 en 434 blz., 15 x 22 cm, ingen. f 11.30 per deel. (D.M. 10.—).

In aansluiting aan de bekende rapporten over de Duitse industrie zijn ook overzichten over de resultaten van de zuivere wetenschap samengesteld; in dit geval echter geschreven door vooraanstaande Duitse onderzoekers met een groot aantal medewerkers. W. Klemm

heeft terecht zijn taak in ruime zin opgevat, zodat ook zeer veel fysisch-chemische onderzoeken besproken worden. O. Hahn schreef een korte inleiding, waarin hij enkele overledenen herdenkt, i.b. Zintl en Hönigsmid.

In de eerste plaats omvatten deze zes delen alles, wat er op het gebied van de anorganische chemie in Duitsland is gepubliceerd in de oorlogsjaren. Dit is, in verband met de door W. Klemm gereleveerde „renaissance” van de anorganische chemie, reeds zeer veel en zeer belangwekkend. Daarnaast zijn echter, in sommige gedeelten meer, in andere minder, ook belangrijke niet gepubliceerde resultaten opgenomen, waardoor de waarde van deze delen uitgaat boven die van een gemakkelijk toegankelijk overzicht. Anderzijds dient wel bedacht te worden, dat dit overzicht eenzijdig is, zowel wat betreft het tijdsbestek, waarover de referaten zich uitstrekken, als vooral ook wat betreft de beperking tot de Duitse onderzoeken; slechts sporadisch treft men een verwijzing aan buiten dit gebied. Ook bleken op sommige plaatsen ook reeds oudere, niet-Duitse, onderzoeken onbekend te zijn gebleven.

De eerste drie delen zijn gewijd aan de speciale anorganische chemie, de andere drie bevatten hoofdstukken van meer algemene aard, zoals structuur en constitutie, thermochemie, electrochemie, evenwichten, reacties in de vaste toestand enz. In het laatste deel zijn uitvoerige registers opgenomen van auteursnamen en onderwerpen, het laatste is 54 blz. groot.

In iedere bibliotheek, waar men Gmelin's handboek van de anorganische chemie bezit, dient men zich ter aanvulling ook deze zes delen aan te schaffen. Door het eenzijdig karakter komt het minder in aanmerking voor algemeen gebruik.

Ongetwijfeld heeft het werk van de geallieerde organisaties en van de F.I.A.T., in het bijzonder ook op wetenschappelijk gebied, zeer belangrijk nut opgeleverd. De prijs echter is allesbehalve laag voor deze eenvoudig uitgevoerde uitgaven.

J. A. A. Ketelaar.

541.57 : 539.2

L. Pauling, *La nature de la liaison chimique et la structure des molécules et des cristaux*, traduit de la 2de éd. par M. Desmaroux, Presses Universitaires de France, Paris 1949, 430 blz., 16 x 25 cm, ingen. 1900 frs.

Deze letterlijke vertaling (echter zonder registers) van de 2e uitgave (1940) van het zo bekende boek „Nature of the Chemical Bond” van L. Pauling (Chem. Weekblad 37, 152 (1940)) geeft geen aanleiding tot bijzondere opmerkingen. Voor Nederlandse lezers is deze uitgave zonder belang.

J. A. A. Ketelaar.

Ontvangen Boeken¹

A.

Annual Report of the Board of regents of The Smithsonian Institution, showing the operations, expenditures, and condition of the Institution for the year ended June 30, 1948. For sale by the Superintendent of Documents, U.S. Government Printing Office, Washington 25, D.C., 15 x 24 cm, 466 pp., ills., geb. \$ 2.50.

C. W. Carter and R. H. S. Thompson, *Biochemistry in relation to medicine*. Longmans, Green and Co., London, New York, Toronto, 1949, 14 x 23 cm, XI + 442 pp., 36 Fig., geb. 25 s. net.

L. F. Curtiss, *The Geiger—Müller counter*. National Bureau of Standards Circular 490. For the U.S. Department of Commerce and the National Bureau of Standards by U.S. Government Printing Office, Washington, 1950, 15 x 24 cm, 25 pp., 37 Fig., 20 cents.

R. Delaby et J. A. Gautier, *Analyse qualitative minérale à l'aide des stilliréactions*, deuxième édition. Masson et Cie,

Editeurs, Paris-VIe, 1950, 16 x 25 cm, 230 pp., 1 planche en couleurs, 820 frs.

H. von Euler und H. Hasselquist, *Reduktione. Ihre chemischen Eigenschaften und biochemischen Wirkungen*. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, Neue Folge Heft 50. Verlag F. Enke in Stuttgart, 1950, 16 x 25 cm, IV + 55 pp., f 7.80 (Meulenhoff & Co. N.V., importeurs).

B. G. Escher, *Algemene mineralogie en kristallografie*, tweede druk. J. Noordduyn en Zoon, Gorinchem, 1950, 16 x 25 cm, XV + 628 pp., 860 fig., geb. f 26.—.

Maria Fischer—Gröbl, *Klinisch-chemische Untersuchungsmethoden. Kurzgefasste praktische Einführung in die klinisch-chemische Laboratoriumsarbeit. Einführung in die medizinische Laboratoriumstechnik in Einzeldarstellungen*, herausgegeben von Thilde Gröbl und Maria Fischer—Gröbl, Wien, Band I. Verlag Wilhelm Maudrich, Wien, 1949, 15 x 23 cm, VII + 139 pp., 32 Abb., ö.S. 39.—.

Thilde Gröbl, *Histologische Technik. Einführung in die Technik der normalen und pathologischen Histologie für Anfänger. Einführung in die medizinische Laboratoriumstechnik in Einzeldarstellungen*, herausgegeben von Thilde Gröbl und Maria

Fischer—Gröbl, Wien, Band II. Verlag Wilhelm Maudrich, Wien, 1949, 15 × 23 cm, VII + 201 pp., 15 Abb., ö.S. 45.— (DM 15.—).

G. Hägg, Die theoretischen Grundlagen der analytischen Chemie. Verlag Birkhäuser, Basel, 1950, 17 × 25 cm, 197 pp., 26 Fig., S.Fr. 18.— geb. S.Fr. 22.—.

R. L. Huntington, Natural gas and natural gasoline. McGraw—Hill Book Company, Inc., New York Toronto London, 1950, 16 × 23 cm, VII + 598 pp., ill., geb. 64 s. net (\$ 9.—).

E. M. Levin, Nomograms for obtaining the compound composition of hydrated limes from the oxide analysis. National Bureau of Standards Miscellaneous Publication 196. For the U.S. Department of Commerce and the National Bureau of Standards by U.S. Government Printing Office, Washington, 1949, 15 × 24 cm, 5 pp., 2 Fig., 1 chart, 25 cents.

Fr. G. Mann, The heterocyclic derivatives of phosphorus, arsenic, antimony, bismuth, and silicon. The chemistry of heterocyclic compounds. A series of monographs by A. Weissberger. Interscience Publishers, New York—London, 1950, 16 × 24 cm, IX + 180 pp., geb. \$?.

R. H. F. Manske and H. L. Holmes, The alkaloids. Chemistry and physiology. Volume I. Academic Press Inc., Publishers, New York 1950, 16 × 24 cm, VIII + 525 pp., geb. \$?.

J. H. Ousbey, Cellulose spraying. A guide to finishing motor cars and other metal surfaces with cellulose and synthetics. Sir Isaac Pitman & Sons, Ltd., London, 1949, 12 × 19 cm, IX + 86 pp., 16 Fig., geb. 8 s. 6 d. net.

E. G. V. Percival, Structural carbohydrate chemistry. Frederick Muller Ltd., London, 1949, 14 × 22 cm, VIII + 246 pp., geb. 25 s. net.

Report of the thirty-fourth national conference on weights and measures, attended by representatives from various states, sponsored by the National Bureau of Standards, Washington D.C., May 24, 25, 26 en 27, 1949. Miscellaneous publication 195. For the U.S. Department of Commerce and the National Bureau of Standards by U.S. Government Printing Office, Washington 1950, 15 × 23 cm, XVII + 169 pp., 35 cents.

S. A. J. Sage, Aluminium and its alloys. Mechanical world monographs-50. Emmott & Co. Ltd., Manchester, 1948, 12½ × 18½ cm, 44 pp., 2 s. 6 d.

Fr. Soddy, The story of atomic energy. Nova Atlantis, London, 1949, 22 × 29 cm, VIII + 136 pp., 92 Fig., geen prijs.

J. E. Stanworth, Physical properties of glass. Monographs on the physics and chemistry of materials. At the Clarendon Press, Oxford, 1950, 14 × 22 cm, VIII + 224 pp., 107 Fig., geb. 21 s. net.

E. W. Taylor, The examination of waters and water supplies (Tresh, Beale & Suckling) sixth edition. J. & A. Churchill Ltd., London, 1949, 16 × 25 cm, XII + 819 pp., ill., plates, geb. 70 s. net.

R. N. Thompson and G. Haim, Welding dictionary (French-German-Spanish-English). Published for „Welding“ by The Louis Cassier Co., Ltd., London, 1950, 13 × 19 cm, 234 pp., geb. 21 s. net.

S. W. Tromp, Psychical Physics. A scientific analysis of dowsing radiesthesia and kindred divining phenomena. Elsevier Publishing Company, Inc., New York—Amsterdam 1949, 17 × 24 cm, XV + 534 pp., 150 Fig., geb. \$ 8.—.

Fr. Vering, Medizinische Chemie. Ein Lern- und Hilfsbuch für Mediziner, Physiologen, Biologen, Pharmazeuten, Arbeitsmediziner und Hygieniker. Verlag Wilhelm Maudrich, Wien, 1950, 18 × 25 cm, XVI + 493 pp., 138 zum Teil farbigen Abb., 390 Tabellen, geb. ö.S. 150 (DM 50.—).

• ¹⁾ De onder A vermelde boeken kunnen door de leden ter bespreking worden aangevraagd; de onder B vermelde worden aan dengene, die daarvoor belangstelling heeft, zonder meer afgestaan; in geval zich meer dan één gegadigde aanmeldt, beslist het lot aan wie het gevraagde zal worden toegekend.

Allerlei nieuws

op chemisch en aanverwant gebied

Raad voor het zuiver wetenschappelijke onderzoek. Bij beschikking van de staatssecretaris van O. K. en W. is Prof. Dr. G. van der Leeuw benoemd tot tijdelijk voorzitter van de Raad voor het zuiver wetenschappelijke onderzoek en tot tijdelijk ondervoorzitter van die raad, Prof. Dr. H. B. Dorgelo.

Personalia

Ter gelegenheid van de verjaardag van H.M. de Koningin werden tot Officier in de orde van Oranje Nassau benoemd:

mej. Ir. A. J. Hijman, lector in de klinische chemie aan de geneeskundige faculteit te Djakarta, van de universiteit van Indonesië;

Dr. C. I. Kruisheer, directeur van het Rijkszuivelstation te Leiden;

Dr. J. Olie, directeur van het Nederlandse visserij-proefstation en laboratorium voor materiaalonderzoek te Utrecht, en

Ir. J. A. Teyinck, directeur van het Centraal Normalisatie Bureau te 's-Gravenhage.

Tot Ridder in de orde van Oranje Nassau werd benoemd:

Ir. H. J. Hellendoorn, hoofd van de microscopische afdeling van het Rijkslandbouwproefstation te Maastricht.

* * *

Aan de Universiteit van Amsterdam is geslaagd voor het doctoraal-examen wis- en natuurkunde, hoofdvak scheikunde, de heer A. J. Kwak.

Verenigingsnieuws

Mededelingen van het Secretariaat

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

Nieuwe leden.

De in het Chemisch Weekblad van 4 Maart 1950 onder 104 t/m 109 genoemde candidaat-leden zijn thans aangenomen als gewone of buitengewone leden.

Candidaat-leden.

- 132: Fahrenfort (J.), chem. cand., Amsterdam-Z., Stadhouderskade 149, 2e ass. lab. v. alg. en anorg. chemie;
133: Losekoot (J. A.), chem. cand., Castricum, Mient 23;
134: Vedder (W.), chem. cand., Amsterdam-W 2, Hudsonstraat 36 III, 2e ass. lab. v. alg. en anorg. chemie; allen voorgesteld door Prof. Dr. J. A. A. Ketelaar en Drs. H. H. K. Rossmark, beiden te Amsterdam.
• 135: Wouterlood (H. J.), chem. cand., Zeist, van Renesselaan 20; voorgesteld door Dr. A. L. Th. Moesveld te Hilversum en Prof. Dr. J. Th. G. Overbeek, te Bilthoven.

Adreswijzigingen aan te brengen in de ledenlijst 1949.

- Blz. 69: Kies (Ir. H. L.), Delft, Prof. Schoenmakerstraat 69.
„ 71: Kohnstamm (Dr. G. A.), Velp, Dennenweg 6.
„ 87: Nieuwenhuyzen (Dr. F. J.), Dordrecht, Dubbeldamseweg 206.
„ 106: Stoutjesdijk (Ir. L. C.), P.Zn., Groningen, J. A. Feithstraat 30.
„ 112: Vercruyse (Ir. J. M.), Heemstede, Zandvoorterallee 16.
„ 119: Wepster (Dr. Ir. B. M.), Delft, Prof. Schoenmakerstraat 91.
„ „ : Werker (Drs. W.), Delft, Thorbeckestraat 63.
„ 124: Zwet (Ir. J. K. van der), Emmastad, Curaçao, tijdelijk: Blaricum, Noolseweg 12.

Ontvangst van de Fine Chemicals Group of the Society of Chemical Industry

De ontvangst van deze Group van de Society of Chemical Industry op Zaterdagavond 6 Mei om half negen vindt niet plaats in het Internationale Culturele Centrum (Paviljoen Vondelpark), maar in het Stedelijk Museum in de Paulus Potterstraat.

Het zal op prijs gesteld worden, indien zij, die aan deze ontvangst willen deelnemen, tijdig, d.i. iets voor half negen, aanwezig zullen zijn. De leden der Fine Chemicals Group arriveren omstreeks half negen gezamenlijk per autobus.

Contributie 1950.

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 Rijksdelen benevens Indonesië; 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.
- j 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 1940 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 13.65) en voor onze buitengewone leden 100 B.Frs (f 7.80).

De contributie als geassocieerd lid van de Société Chimique de Belgique bedraagt voor onze gewone leden 225 B.Frs (f 17.60), voor onze buitengewone leden 100 B. Frs (f 7.80).

Examens voor Analyst

Klinisch Analystexamen, eerste en tweede gedeelte.

Voor de aanmelding voor het Klinisch Analystexamen, eerste en tweede gedeelte (I en II C), af te nemen in Juni, resp. Juli 1950, wordt verwezen naar Chem. Weekblad van 15 April 1950, blz. 257.

Chemische Kringen

Nijmeegse Chemische Kring. Voordracht over „Het electronenmicroscop” door Ir. J. B. le Poole, op Vrijdag 12 Mei om 20 uur in het zaaltje van de Vrouwenclub, Sloetstraat 1.

Ir. Le Poole — onder wiens leiding het electronenmicroscop van de Technisch-Fysische Dienst T.N.O. werd ontwikkeld — stelt zich voor in het eerste deel van zijn voordracht een en ander over de constructie en de werkwijze te behandelen, om in het tweede deel over te gaan tot de toepassingen.

Tevens zullen op deze vergadering de volgende huishoudelijke onderwerpen aan de orde worden gesteld:

- 1°. Behandeling van het aan de Nijmeegse Chemische Kring gericht verzoek, om onze Kring lid te doen worden van het „Koningin Wilhelminafonds”.
- 2°. Bespreking van het programma van onze Kring voor het volgende seizoen.

Mededelingen van verwante verenigingen

Nederlandse Natuurkundige Vereniging.

Wetenschappelijke vergadering.

op Zaterdag 20 Mei 1950 om 14.30 uur in het Fysisch Laboratorium, Bijlhouwerstraat 6, Utrecht.

Dagorde:

1. P. M. Endt (Utrecht): Een nieuwe fotografische methode voor spectroscopie van langzame neutronen (met demonstratie).
2. S. F. Kiestra (Groningen): K-Absorptiekanten van enkele overgangsmetalen en hun verbindingen.

H. Brinkman,
2e Secretaris.

Leden van de Ned. Chemische Vereniging hebben toegang tot de vergaderingen en symposia van de Ned. Natuurk. Vereniging.

Verbond van Wetenschappelijke Onderzoekers.

Planologische dag op 12 Mei 1950 in de Aula der Landbouwhogeschool te Wageningen.

Programma:

- 10.30 uur: Agrarisch en niet agrarisch grondgebruik. Spreker: Prof. Dr. C. H. Edelman, Hoogleraar L.H.S., Wageningen.

11.30 uur: Het Nationale Plan en de Natuurbescherming. Spreker: Mr. H. P. Gorter, Secr. Contact-commissie voor Natuur- en Landschapbescherming, Amsterdam.

14.— uur: Algemene aspecten van de nationale ruimtelijke ordening. Spreker: Mr. J. Vink, Dir. Rijksdienst v. h. Nationale Plan Bureau, Den Haag.

15.— uur: Landschap en recreatie. Spreker: Prof. Dr. Ir. J. T. P. Bijhouwer, Hoogleraar L.H.S., Wageningen.

16.— uur: Sluiting.

Na iedere voordracht, waarvan de duur op drie kwartier is gesteld, bestaat gelegenheid tot gedachtenwisseling.

Prof. Mr. C. H. F. Polak heeft zich bereid verklaard de discussie te leiden.

Gedurende de middagpauze bestaat in de Aula gelegenheid tot deelneming aan een eenvoudige koffiemaaltijd à f 1.50.

Wie aan deze koffiemaaltijd wenst deel te nemen, wordt verzocht het daarvoor verschuldigde bedrag te gireren op rekening no. 511224 van Drs. Broekman, Penningmeester van het V.W.O., Afd. Wageningen, Wageningen.

Zij, die deze Planologische dag wensen bij te wonen, kunnen daarvoor een (gratis) deelnemerskaart aanvragen.

Deze aanvraag, dient onder vermelding of men aan de koffiemaaltijd wenst deel te nemen, op 8 Mei in het bezit van de Commissie van organisatie te zijn, waarbij — voor het geval dat men aan de koffiemaaltijd wenst deel te nemen — tevens dient te worden vermeld dat het daarvoor verschuldigde bedrag werd gegireerd.

Namens de Commissie van Organisatie,
Dr. H. J. de Fluiter,
Prof. Ritzema Bosweg 39, Wageningen.

Mededelingen van verschillende aard

Hoofdc commissie voor de Normalisatie in Nederland.

Normalisatie op verfg gebied.

De Hoofdc commissie voor de Normalisatie in Nederland (H.C.N.N.) heeft een gewijzigde druk doen verschijnen van N 682 Zwarte verfpasta's in lijnolie. Keuringsvoorschriften 2e gewijzigde druk.

Dit normblad werd in 1934 door commissie T9 voor de normalisatie van keuringsvoorschriften voor verfwaren opgesteld.

Aangezien de eerste uitgave van dit normblad over een belangrijk halffabrikaat voor de verfindustrie uitverkocht was, werd onlangs een tweede herziene druk uitgegeven. De indertijd opgestelde keuringseisen bleken in de praktijk goed te voldoen; zij werden daarom vrijwel ongewijzigd gehandhaafd. Alleen het gestelde over vulmiddelen onder B is weggelaten en er werden enige redactionele wijzigingen aangebracht.

Het blad is verkrijgbaar in de boekhandel en bij de Uitgeverij Waltman te Delf; de prijs bedraagt f 0.30, met inbegrip van verzendkosten.

Hoogewerff-fonds.

Oproep voor gegadigden naar een toelage uit het Hoogewerff-Fonds ter ondersteuning van onderzoekingen op wetenschappelijk Chemisch-Technisch gebied.

De Commissie van Beheer van het Hoogewerff-fonds maakt bekend, dat aanvragen voor steun voor wetenschappelijk onderzoek op chemisch-technisch gebied worden ingewacht bij de secretaris-penningmeester, Prof. Ir. G. A. Brender à Brandis, Raaphorstlaan 35, Wassenaar, voor 15 Augustus 1950.

Deze steun kan worden verleend zowel voor tegemoetkoming in de uitgaven voor apparaten en instrumenten als ter tegemoetkoming in kosten van levensonderhoud gedurende het onderzoek. Men wordt verzocht eventuele aanvragen toe te lichten wat betreft de chemisch-technische betekenis of de te verwachten toekomstige betekenis en liefst ook met vermelding van het laboratorium of bedrijf, waarin men voornemens is het onderzoek te verrichten.

De secretaris-penningmeester:
G. A. Brender à Brandis.

Wij ontvingen:

Van het Landbouwproefstation en Bodemkundig Instituut T.N.O. Groningen:

Verslagen van landbouwkundige onderzoekingen:

No. 54.16 U.D.C. 631.415.1 + 631.416.1.

Dr. Ir. F. C. Gerritsen, De stikstofbalans en de pH-veranderingen in enkele gronden onder invloed van bacteriënleven en plantengroei.

No. 55.1 U.D.C. 631.851.

Dr. F. van der Pauw en Ir. J. Prummel, Bemestingswaarde van het natuurlijke fosfaat „Hyperfosfaat Reno”.

No. 55.6 U.D.C. 628.86:551.573 + 577.001.5 (492.72).

Ir. J. G. Maschhaupt, Lysimeteronderzoekingen te Groningen III. Regenval, drainage en verdamping 1918—1946.

No. 55.7 U.D.C. 631.842.4:633.2.03.

E. G. Mulder, Onderzoekingen over de stikstofvoeding van landbouwgewassen I. Proeven met kalkammonsalpeter op grasland.

Landbouwvoorlichting I.

Dr. F. van der Pauw, Fosfaatbemesting in de landbouw.

Overdrukken:

E. G. Mulder, Mineral nutrition in relation to the biochemistry and physiology of potatoes.

E. G. Mulder, Investigations on the nitrogen nutrition of pea plants.

E. G. Mulder, Effect of fertilizers on the chemical composition of herbage.

Ir. Th. J. Ferrari, Onderzoek betreffende kali- en fosfaatbemesting op stroomgronden van de Bommelerwaard. U.D.C. 631.879.1.

Dr. P. A. Rowaan, Stadsvuilcompost als meststof.

U.D.C. 581.43:633.

Dr. M. A. J. Goedewaagen, Een en ander over de methodiek van het wortelonderzoek op bouw- en grasland.

Dr. Jac. van der Spek, „Rood zand” en praehistorische bewoning.

Dr. Ir. H. W. van der Marel, Chemisch-mineralogisch grondonderzoek.

Dr. P. Bruin, Mr. G. M. Castemiller, Dr. E. G. Mulder, Dr. F. van der Pauw en Mr. M. L. 't Hart, Possibilities of improving the fertility of the soil in the Netherlands by more rational application of lime, inorganic and organic manures, and by improvement of its texture.

Vraag en Aanbod

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

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

Ter overneming gevraagd:

Symposiumboekje Kleven en plakken.

Berl-Lunge, 8ste druk compleet of delen I, II 1 en II 2 afzonderlijk of deel I afzonderlijk.

Handbuch der Lebensmittelchemie compleet of delen IV en VIII, 1 en 2 afzonderlijk.

Ter overneming aangeboden:

Fr. Ritter von Höhnelt, Die Mikroskopie. Hartleben, Wien L. 1887.

Laboratoriuminventaris met chemicaliën.

M. W. Beyerinck, De biologische wetenschap en de bacteriologie. v. Marke, Delft, 1895.

M. Wilhem Meyer, Zon en sterren. Kosmos, A'dam.

J. G. A. van Delden, Transportinrichtingen. W.B. 1920.

H. Issel, Illustriertes Handlexikon d. gebrauhl. Baustoffe. Th. Thomas, Leipzig, 1902.

T. Knuivers en E. J. Helge, Blikken op het gebied der technologie. Wed. J. Doesburg, Groningen 1868.

Ind. Eng. Chem. 1946 (ontbr. no. 7); 1947, 1948, 1949. Anal. Chem. 1949.

Beilstein's Handb. d. org. Chemie, 1893, 3. Aufl. 4 dln + 5 Ergänzungsbände.

Richter, Lexikon d. Kohlenstoff-Verbindungen, 1910. 4. Aufl.; 4 dln.

Stelzner, Lit.-Register d. org. Chem. 1910 t/m 1918; 4 dln.

Seibertmicroscop (3 obj., 3 ocul. geen olie-immersie, max. 875 X).

Recueil 39 (1920) t/m 48 (1929) en 58 (1939) t/m (1945); in afl. Hopkins and Biochemistry 1949.

Stopflessen (nauw- en wijdmonds).

Stopflessen met chemicaliën.

L. Pauling, The nature of the chemical bond, 2nd ed. 1948.

S. Glasstone, Theoretical Chemistry, 4th printing.

Zinktaschenbuch, uitg.: Zinkberatungsstelle G.m.b.H., Berlin 1942.

A. von Zeerleder, Technologie d. Aluminiums u.s. Leichtlegierungen. 4. Aufl. 1943.

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

Aangeboden betrekkingen

Zie de advertenties in no. 17.

Laboratorium voor plantenfysiologisch onderzoek der Landbouwhogeschool, Rijksstraatweg 72, Wageningen vraagt een biochemicus met ruime organisch-chemische ervaring, als medewerker bij plantenfysiologisch onderzoek.

Gevraagde betrekkingen

824: Scheikundig ingenieur met 5 jaar research- en bedrijfservaring, voornamelijk op het gebied van suiker en synthetische wasmiddelen, zou gaarne een chemisch-technische functie vervullen in een middelgroot bedrijf.

828: Chem. Drs., physico-chemicus, promotie voorbereidend, met onderwijservaring (bevoegdheden, natuurk., mechanica) zou gaarne enige avonden en eventueel een aantal uren overdag productief maken (Amsterdam of omgeving).

833: Chemisch doctorandus zoekt bijverdienste voor de avonduren, liefst Rotterdam, 's-Gravenhage of omgeving.

834: Scheikundig ingenieur, diploma Delft 1933, met jarenlange ervaring als bedrijfsleider in een groot chemisch en pharmaceutisch bedrijf, evenals ervaring op octrooigebied, zoekt verandering van betrekking.

Mededeling van de Redactiecommissie.

Naar aanleiding van punt 3 in het verzoek van de Redactiecommissie aan de schrijvers op blz. 276 van het Chemisch Weekblad van 22 April, wees Dr. W. P. Jorissen, die wij ook op deze plaats bedanken voor zijn opmerkingen, ons er op dat de Union Internationale de Chimie ook regels voor de anorganische chemische nomenclatuur heeft vastgesteld waarvoor men de volgende bronnen kan raadplegen:

Chem. Weekblad 38, 719—728 (1941).

Helv. Chim. Acta 23, 1012—1024 (1940).

Ber. 73, 53—70 (1940).

Z. anorg. allgem. Chem. 247, 309—332 (1941).

J. Am. Chem. Soc. 63, 889 (1941).

Chem. Revs. 32, 73—97 (1943).

en vooral ook:

„The naming and indexing of chemical compounds”. Chem. Abstr. 39, 5867—5975 (1945).

Agenda van vergaderingen

6 Mei. Amsterdamse Chemische Kring en Algemeen Bestuur (Amsterdam): Ontvangst Fine Chemicals Group. Zie Chem. Weekblad pg. 274, 290 en 310.

11 Mei. Gooische Chemische Kring (Hilversum): Prof. Dr. M. G. J. Minnaert, De chemische samenstelling van het heelal, Filmvoorstelling over de protuberansen der zon. Zie Chem. Weekblad pg. 291.

11 en 12 Mei. Tweede symposium constructiematerialen voor de Chemische Industrie (Hengelo-O.). Zie het volledige programma in Chemisch Weekblad pg. 257.

12 Mei. Nijmeegse Chemische Kring (Nijmegen): Ir. J. B. Le Poole, Het elektronenmicroscop. Zie Chem. Weekblad pg. 311.

20 Mei. Ned. Natuurk. Vereniging (Utrecht). Wetenschappelijke vergadering. Zie het programma in Chem. Weekblad pg. 311.

Een brede kennis van de schetkunde in al zijn geledingen opent de mogelijkheid tot begrip van bijna alle andere natuurwetenschappen.