Overdruk uit „TNO-Nieuws" **20** (1965) 595-614 en 637-665

Bibliotheek Hoofdkantoor TNO
's-Gravenhage 5/5-66

Recente activiteiten van het Centraal Laboratorium TNO

Dr. Ir. G. SALOMON

CENTRAAL LABORATORIUM TNO

Samenvatting

Een overzicht wordt gegeven van de voornaamste researchrichtingen, die door de medewerkers van het Centraal Laboratorium TNO onder leiding van Prof. A. J. Staverman gedurende 1964/'65 werden gevolgd. Een reeks publikaties en reisverslagen dienen als bron van informatie; in de appendix zijn deze gegevens gebundeld.

Aan de studie van mechanische en elektrische eigenschappen van thermoplasten, rubbers, vezels en membranen, die reeds sedert vele jaren een onderdeel van het researchprogramma vormt, werd een reeks nieuwe projecten toegevoegd.

Werk aan brandstofcellen en batterijen wordt in dit overzicht aangestipt. Uitgebreide studies over de chemie van alleen zijn afgesloten. De synthese van gemerkte moleculen voor technische en biochemische studies is thans goed op gang.

Nieuw zijn ook onderzoekingen betreffende de biochemie van insekten, meer in het bijzonder van het metabolisme van sterolen en van de isolatie van voedselattractantia.

De biologen hebben zich gespecialiseerd op de biochemische aspecten van de „antifouling"-technologie en het bestuderen van biotisch bederf.

Summary

Recent activities of the Central Laboratory TNO

A survey is given on the main lines of research pursued during 1964/'65 by the staff of this laboratory under the direction of Professor A. J. Staverman. The information is based on a large series of recent research papers (mainly published in English) and some congress reports (in Dutch).

In addition to the study of mechanical and electrical properties of thermoplastic resins, rubbers, fibres and membranes, which has formed part of the research programm for many years, a series of new projects has been launched.

Work on fuel cells and batteries is mentioned. Extensive studies on the chemistry of allene have been completed. Synthesis of labelled molecules for technical and biochemical studies is now well under way.

Work on the biochemistry of insects, more in particular on the metabolism of sterols and the isolation of food attractants has been recently started.

The biologists deal with the biochemical aspects of antifouling and the prevention of biodeterioration of materials.

1. Inleiding

In 1963 werd reeds een beknopt overzicht gepubliceerd [1]. In 1964 werden andere aspecten belicht, voornamelijk uit het gezichtspunt van contacten tussen medewerkers van ons laboratorium en de buitenwereld [2]. Thans wordt een volledige beeld van onze werkzaamheden gegeven. Als informatiebronnen dienen wederom reisverslagen (RV), waarvan uittreksels als appendix aan dit stuk zijn toegevoegd. Verder werd gebruik gemaakt van de tekst van publikaties (P) en lezingen (L), waarvan eveneens titels en samenvattingen hierna volgen (blz. 21). Met opzet worden een grote reeks publikaties, die nog in druk zijn, reeds nu vermeld teneinde communicatie tussen geïnteresseerden te bespoedigen.

Evenals in vroegere jaren werd het leeuwenaandeel van publicistische activiteiten door de oude garde verzorgd, die zich voornamelijk met polymeerwetenschap heeft beziggehouden. Gelukkig echter vindt men in dit overzicht thans ook namen van de jongere generatie gekoppeld aan geheel nieuwe onderwerpen, die los staan van het polymeeronderzoek. Wij hebben de bespreking van deze nieuwe richtingen vrij beknopt gehouden en wel om twee redenen: in de eerste plaats lijkt het gevaarlijk met het vermelden van nog niet-publikatierijpe onderzoekingen wissels op de toekomst te trekken, in de tweede plaats hopen wij dat de onderzoekers later zelf gelegenheid zullen vinden hun specialisatie in dit tijdschrift uit te doeken te doen.

Naast het officiële jaarverslag staan een reeks overzichten die Prof. Staverman voor een algemeen geinteresseerd publiek (P, London, 1965), voor kunststoftechnologen (P, Milaan, 1964), voor polymeeronderzoekers (P, Praag, 1965) en voor een bijeenkomst van de Royal Society (P, London, 1963) geschreven heeft, ter beschikking.

2. Struktuur en eigenschappen van polymeren

2.1. *Grootte en vorm van macromoleculen*

Globaal kunnen de analysetechnieken in twee groepen worden gerangschikt:

(i) methoden om de absolute grootte van het molecuulgewicht te bepalen en

(ii) andere methoden om relatieve getallen voor molecuulgewichtsverdeling en afmetingen van een macromolecuul te meten. Vele van deze technieken werden onder leiding van Pals ontwikkeld.

De *vriespuntdaling* is een klassieke methode om het molecuulgewicht te bepalen. Wij passen ze toe bij het onderzoek van oligomeren en van laagmoleculaire hars. *Osmometrie* is de meest algemene techniek om de grootte van oplosbare polymeren te weten te komen. De door ons ontwikkelde osmometers (fig. 1) worden geregeld aan wetenschappelijke en industriële laboratoria in binnen- en buiten-

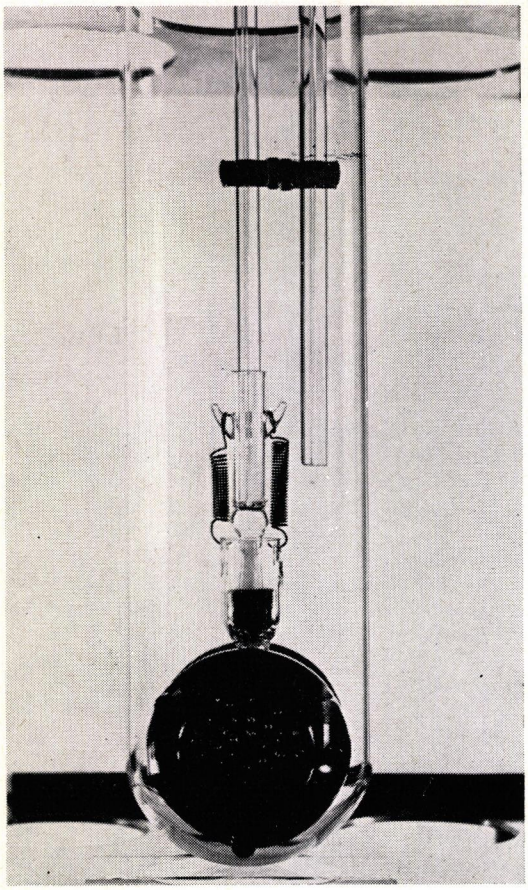


Fig. 1. Osmometer voor het bepalen van molecuulgewichten, ontwerp TNO.
Ca. halve grootte: éénkamer-osmometer met twee verticale membranen, tweezijdig gesteund.

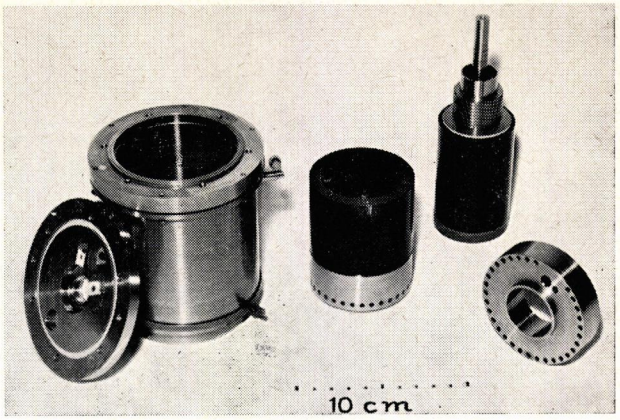


Fig. 3. Toestel voor het bepalen van de stromingsdubbelebreking, schaal 10 cm; ontwerp TNO. (Janeschitz-Kriegl c.s.)

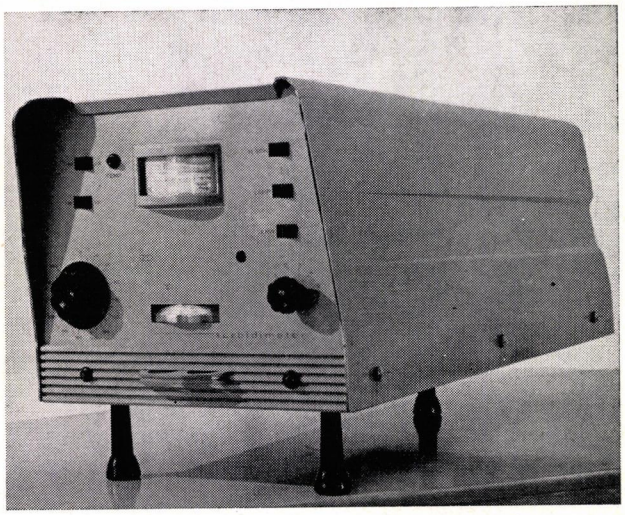


Fig. 2. Turbidimeter, ontwerp TNO. Het molecuulgewicht van polymeren kan door middel van lichtverstrooiing worden bepaald.

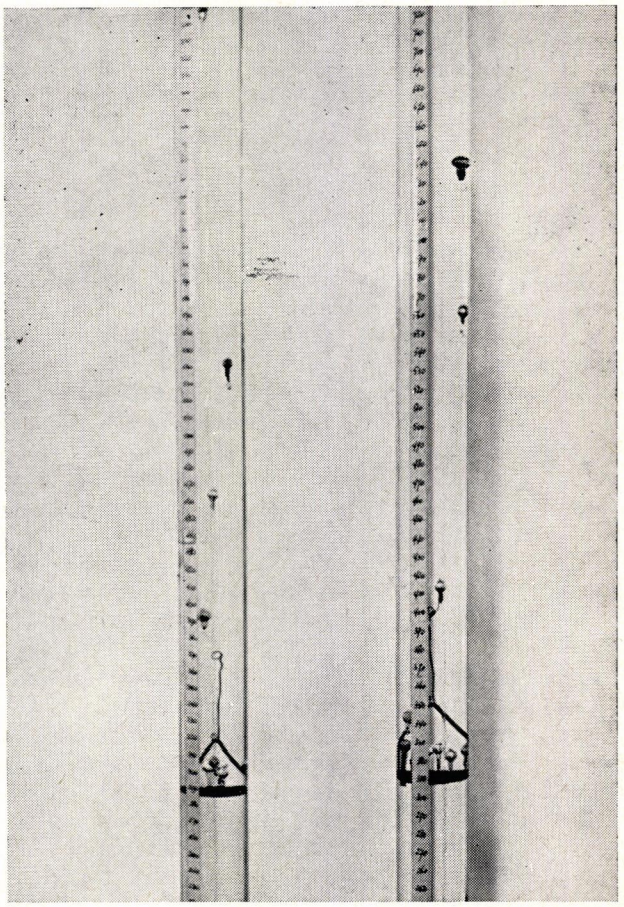


Fig. 4. Dichtheidsgradiëntkolommen voor het bepalen van de dichtheid van vaste stoffen.
Geijkte glaskogeltjes geven de dichtheid op een bepaalde plaats aan; elke kolom bestrijkt een bepaald dichtheidstraject. (Zie Van Duykeren en Bree, CL Med. no. 167.)

land geleverd. Een kapitaalintensieve en tijdrovende techniek is de meting van het verdelingsevenwicht met behulp van de *ultracentrifuge*.

Tien jaar geleden duurde een enkele meting soms een week. Dank zij een door Archibald aangegeven techniek, waarbij inplaats van het evenwicht een reproduceerbare stationaire toestand wordt gemeten, is de meettijd thans tot uren gereduceerd. Daum heeft een aantal jaren aan de perfectionering van deze techniek gewerkt. Ze wordt voornamelijk toegepast bij het onderzoek van eiwitten, zoals deze thans weer bij onze membraanstudies (zie sectie 3) een rol spelen. Toch is het emplooi, dat de centrifuge vindt, aanzienlijk minder dan tien jaar geleden werd verwacht. Gebleken is immers, dat lichtverstrooiingstechnieken vlugger en goedkoper de gewenste informaties leveren.

De subtiele molecuulgewichtsbepaling met behulp van *lichtverstrooiing* werd door Pals en Huldy voldoende geperfectioneerd om een instrument geschikt voor routinemetingen in de handel te brengen (fig. 2). In ons laboratorium en geleidelijk aan ook in industriële laboratoria, worden lichtverstrooiingsmetingen thans in series verricht.
Stromings-dubbelebrekingsmetingen geven informatie omtrent de grootte en vorm van ketenmoleculen. Dank zij een goed samenspel tussen instrumentmaker en onderzoeker lukte het Janeschitz-Kriegl c.s. een toestel te ontwikkelen, geschikt voor betrouwbare goed reproduceerbare metingen (fig. 3). Thans kunnen oplossingen en smelten van polymeren ook bij hoge temperaturen, 120-200 °C, worden onderzocht. Een tweetal recente lezingen (L, P, 1965) van Daum en Janeschitz-Kriegl bevestigen bestaande theoretische denkbeelden.
Voor de industriële praktijk is zeer belangrijk dat informatie omtrent de molecuulgewichtsverdeling wordt verkregen, zonder dat men de lange, trage weg van fractioneren moet volgen; een deel van dit werk wordt in opdracht van de industrie verricht.
Klassiek is de bepaling van het relatieve molecuulgewicht met behulp van *viscositeitsmetingen*, meestal aan verdunde oplossingen. Hiermede nauw verbandhoudend, maar aanzienlijk moeilijker, is de bepaling van de viscositeit van *gesmolten polymeren*. Beide technieken staan als routinemetingen ter beschikking.

Diffusiemetingen geven eveneens informatie omtrent molecuulgewichtsverdeling; ze worden incidenteel toegepast, voornamelijk bij het onderzoek aan van celmembranen afkomstige eiwitten (zie verder sectie 7). Een andere mogelijkheid is *extractieve fractionering* op een kolom, een tijdrovende techniek. *Dichtheidsmetingen* zijn niet specifiek voor polymeren, maar hebben in de polymeertechnologie een bijzondere plaats verkregen. Het gebruikelijke dilatometrische onderzoek is vrij eenvoudig, maar tijdrovend. Aantrekkelijk zijn kolommen van *dichtheidsgradiënten* (fig. 4), die met behulp van zoutoplossingen worden opgebouwd. Als men eenmaal over geijkte holle kogeltjes beschikt, dan is de dichtheid van een klein stukje vast polymeer vlug te bepalen. Bovendien krijgt men een goede indruk van de homogeniteit van het materiaal, uit de aard der zaak belangrijk bij het onderzoek van technische mengsels.

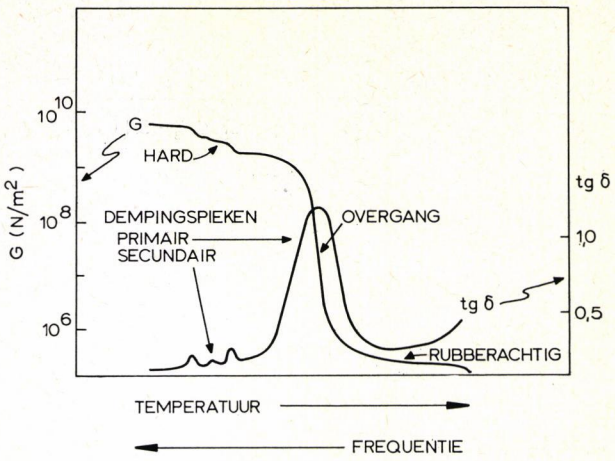
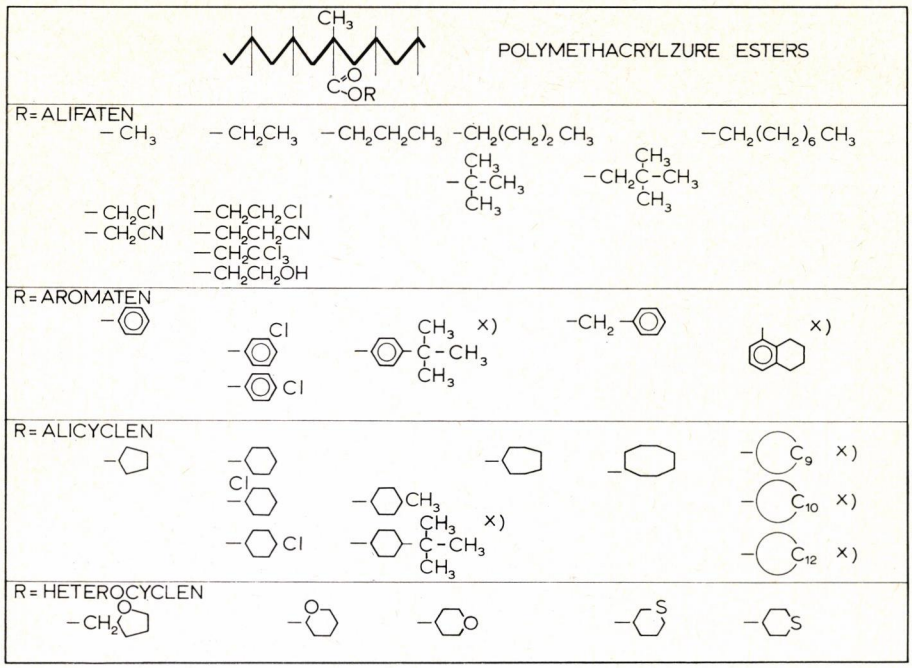


Fig. 5. Het verloop van demping en modulus als functie van temperatuur en frequentie. Het „mechanische spectrum" van een organisch constructiemateriaal.

2.2. *Struktuur en mechanische eigenschappen van harde kunststoffen*

Voor een goed begrip van hetgeen hier volgt zijn in figuur 5 de veranderingen van demping en modulus van een organisch constructiemateriaal als functie van frequentie en temperatuur nog eens afgebeeld. Ongeveer vijftien jaar geleden begon men zich te realiseren, dat thermoplastische harde kunststoffen dikwijls kleine *secundaire dempingspieken* vertonen, d.w.z. ze absorberen bij specifieke frequenties meer energie dan met de glasachtige toestand overeenkomt. Heijboer was een van de eersten die een verband legde tussen de moleculaire bouw en dit specifieke dempend vermogen. In de loop der jaren heeft hij in samenwerking met Bree tal van variaties op het thema „Plexiglas" bestudeerd en naar verklaringen gezocht voor het optreden of ontbreken van deze secundaire dempingspieken. Een recente lezing (L, Delft, 1964) geeft een indruk van de filosofie waarop dit werk is gebaseerd. Een enkel aspect, variaties van de substituent R in het monomeer van methylmethacrylaat wordt met tabel 1 geïllustreerd. Het valt op dat de stoffen die door Heijboer en Bree thans worden onderzocht, voornamelijk ringstructuren hebben. De reden is dat men aan dergelijke starre moleculen kleine variaties in de beweeglijkheid kan volgen. Toch blijft de interpretatie moeilijk (L, Praag, 1965). Het verschil tussen de omzetting van elektromagnetische energie in warmte b.v. bij de absorptie van infrarood licht en het analoge proces bij de bepaling van „mechanische spectra" is in het oog springend. Immers de moleculaire processen, die aan mechanische *relaxatie*spectra ten gronde liggen, verlopen veel langzamer (10^{-2} tot 10^{6}Hz) dan de molecuultrillingen (10^{13}Hz), die wij m.b.v. *resonantie*spectra in het infraroodgebied kunnen volgen. De scherpte waarmee „mechanische spectra" kunnen worden bepaald is zeer gering, doordat niet rechtstreeks de energieabsorptie maar slechts de energiedissipatie wordt gemeten.
Het praktisch nut van dempingsmetingen wordt nu gezocht in het verband met technologisch belangrijke kengetallen, b.v. de slagsterkte. Een ander



Tabel 1. De substituent R in de bouwsteen van organisch glas werd systematisch gevarieerd, om de invloed van de structuur op de „mechanische spectra" (fig. 5) te kunnen na gaan. (Heijboer c.s.)

recent overzicht van Heijboer (L, Praag, 1965) getuigt hier van constructief pessimisme. Er zijn drie mogelijkheden: secundaire dempingspieken worden waargenomen en dragen inderdaad bij tot een verhoging van de slagvastheid, in andere gevallen echter niet en ten derde zijn er slagvaste polymeren bekend zonder dat significante secundaire dempingspieken optreden. Zoals uit Heijboer's betoog blijkt, kan men de weg vinden in dit verwarrend aandoend geheel, mits men beschikt over voldoende gedetailleerde en gespecialiseerde kennis omtrent de moleculaire bouw. Toepassing van deze analysetechniek voor industriële ontwikkelingsdoeleinden is dan ook in niet geringe mate een probleem van kennisoverdracht.

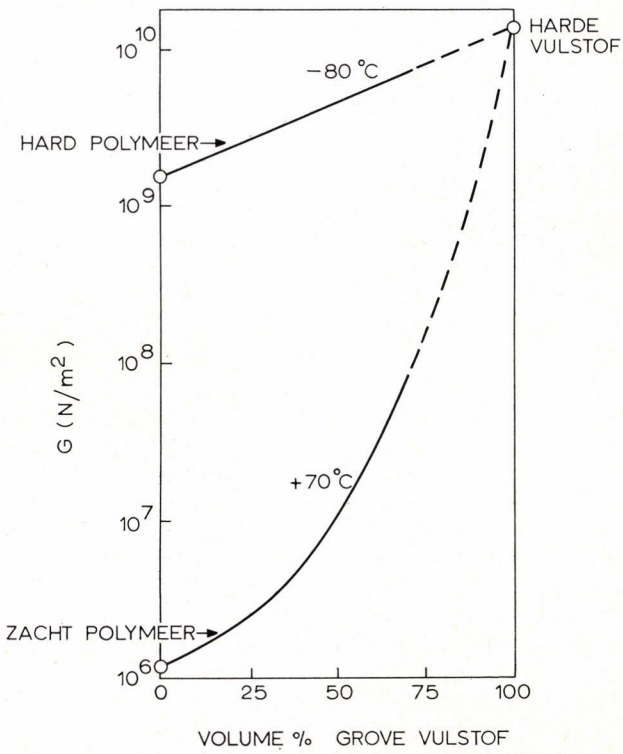


Fig. 6. Invloed van niet-actieve, grove vulstoffen op de glijdingsmodulus van polymeren. (Schwarzl c.s.)

2.3. *De modulus van met grove korrels gevulde rubbers*

Asfalt is een belangrijk produkt van de aardolie-industrie, waarvan de toepassingsmogelijkheden mede bepaald worden door het vermogen van het asfalt veel grove „vulstoffen" d.w.z. stenen te binden. Voor de gebruiker, de wegenbouwer, is het nuttig het mechanisch gedrag, o.m. de modulus van het wegdek, te kunnen voorspellen. Vandaar dat D. J. van Dijk, Eilers en Van der Poel (B.P.M.) theorieën hebben ontwikkeld over de invloed van harde vulstoffen op de modulus van een zachte matrix. Deze denkbeelden kon Schwarzl toepassen op met zoutkorrels gevulde rubbers (modellen voor vaste raketbrandstoffen). Figuur 6 geeft het voornaamste resultaat schematisch weer. De modulus van het samengestelde materiaal (Engels „composites") hangt alleen af van het volume en de hardheid van de vulstoffen en niet van de chemische struktuur. Schwarzl heeft deze, in samenwerking met Bree, Nederveen, Struik en Van der Wal bereikte resultaten in een reeks lezingen en publikaties beschreven (L, P, 1963-1965). De praktische betekenis reikt echter aanzienlijk verder dan het specifieke probleem van de raketbrandstoffen. Met be-

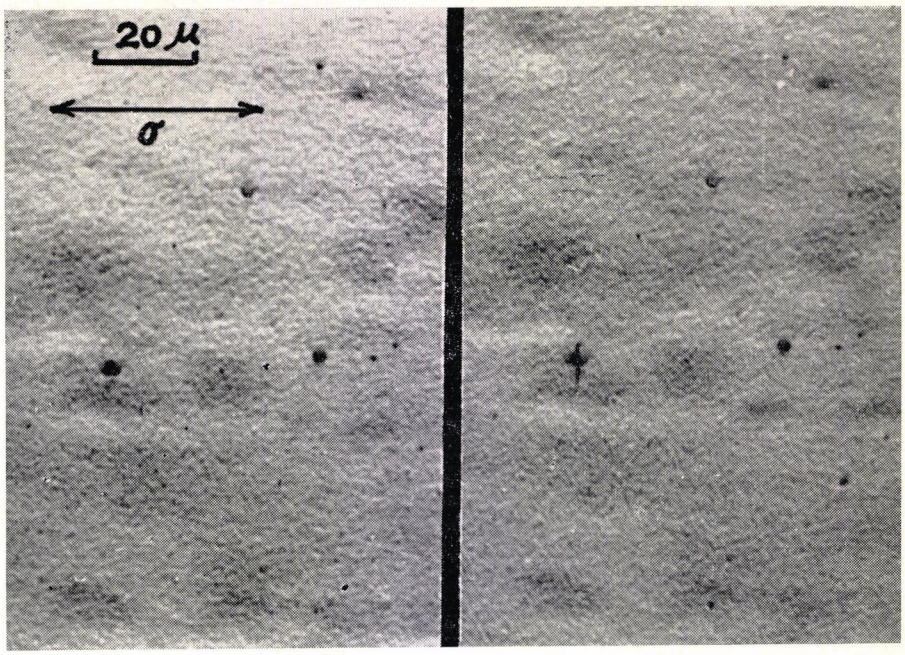


Fig. 7.
Verontreinigingen in een gerekte kunststoffolie (Pliofilm) (links), kunnen onder invloed van sporen ozon breuk inleiden (rechts). Het barstje groeit zoals altijd loodrecht op de hoofdspanningsrichting (σ). (Salomon en Van Bloois, 1964.)

hulp van figuur 6 kan men waarschijnlijk de invloed van het zachte bindmiddel in harde *composietmaterialen* b.v. gebonden houtvezels, „gecoat" papier, gebonden schuurmiddelen, enz. voorspellen zolang het oriënteringseffect van vezels niet overheerst.

Terwijl nu Schwarzl c.s. conventionele technieken zoals torsiemetingen en kruipmetingen hebben toegepast, bestudeerde Waterman (P, 1965) het gedrag van dezelfde materialen onder de invloed van *ultrasonore trillingen.* Hij vond dat bij lage temperaturen, als dus de rubber hard is, de vulstof geen invloed heeft op de energie-absorptie; in het overgangsgebied echter draagt de vulstof tot de energieverliezen bij door het optreden van verstrooiing van elastische golven.

2.4. *Breuk*

In tegenstelling tot de systematische studies op het gebied van lineaire deformaties, werden onderzoekingen naar de oorzaak van breuk slechts incidenteel door ons verricht. Salomon en Van Bloois trachten de oorzaak van spanningscorrosie van polymeeroppervlakken onder de invloed van ozon op te sporen (P, 1964). Er werd een verband gelegd tussen de schadelijke werking van verontreinigingen in het oppervlak enerzijds (fig. 7) en de spanningsverdeling aan het breukfront (fig. 8) anderzijds. Een kwantitatief verband tussen de chemische oorzaak (dimensie Ångstroms) en de mechanische gevolgen (dimensie microns) kan echter niet worden gegeven, omdat kinematisch onderzoek alleen bij lichtmicroscopische vergroting mogelijk is.

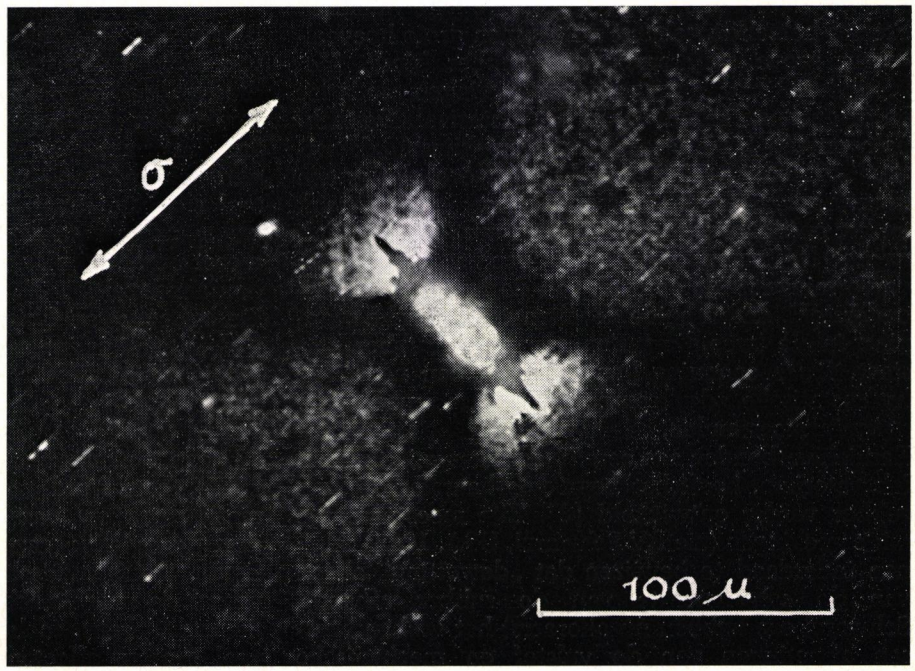


Fig. 8.
Spanningsverdeling rondom een groeiend (ozon)barstje, zichtbaar gemaakt in gepolariseerd licht. Hogere intensiteit van het licht komt overeen met hogere spanning. (Salomon en Van Bloois, CL Med. no. 128.)

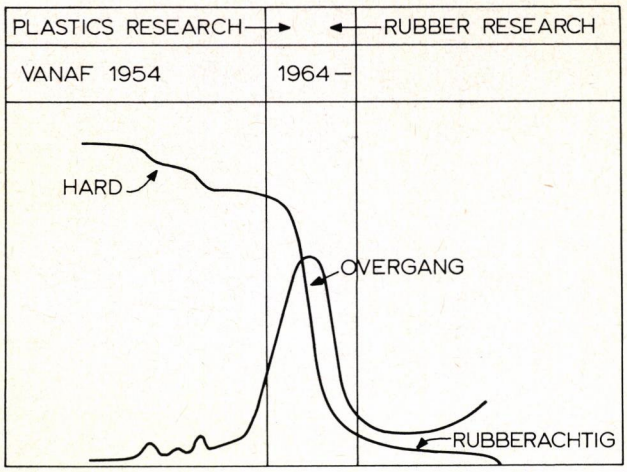


Fig. 9. Historische ontwikkeling van het mechanisch onderzoek (zie fig. 5) bij het Centraal Laboratorium TNO.

Brunt (P, 1964) heeft met gevoelige technieken het afpellen en het scheuren van lijmverbindingen bestudeerd. Hij concludeert uit zijn proeven, dat inderdaad onder bepaalde omstandigheden chemische bindingen worden verbroken, hetgeen echter niet inhoudt dat de hechtkracht van de sterkte van primaire chemische bindingen afhangt. Salomon (P, 1965) heeft het probleem van de hechtsterkte als speciaal geval van fysisch-mechanisch onderzoek uitvoerig besproken.

De hechting van zoutkorrels aan de rubber matrix speelt nu ook bij de reeds genoemde onderzoekingen van Schwarzl c.s. een belangrijke rol; het verschijnsel is in feite reeds meer dan veertig jaren bekend. In de goede oude tijd, toen de natuurrubber-producent de prijs van zijn produkt kon bepalen, trachtte de fabrikant van technische rubber artikelen plotselinge prijsstijgingen van de grondstof op te vangen door grote hoeveelheden goedkoop krijt aan het mengsel toe te voegen. De gevolgen waren dikwijls katastrofaal. De hardheid van het voorwerp nam weliswaar toe (fig. 6), maar de scheursterkte zakte tot ontoelaatbare lage waarden. Precies hetzelfde gebeurt nu als men grote hoeveelheden grove zoutkorrels met rubber bindt. Het bindmiddel laat bij matige vervormingen reeds los en er ontstaan scheurtjes in het materiaal. De technologen van 1920 noemden dit verschijnsel „dewetting". Elders (P, 1965) werd uiteengezet dat er een nauw verband bestaat tussen dit soort interne breuk en het ontstaan van inwendige scheurtjes in metaal-rubber laminaten onder de invloed van complexe vervormingen. Als oorzaak van de breuk werd verondersteld, dat in beide gevallen een kritische spanning in de twee-dimensionaal gerekte rubber ontstaat. Deze spanning hangt af van een negatieve hydrostatische drukcomponent t.g.v. meeraxiale spanningstoestanden.

Landel, verbonden aan een Amerikaans ruimtevaartlaboratorium, heeft het begrip „scheursterkte" van rubber verder ontwikkeld [3]. Zijn meest recente onderzoekingen (zie RV Schwarzl, USA, 1965) schijnen inderdaad te bewijzen dat „dewetting" alleen van de scheursterkte van de rubber afhangt. Schwarzl c.s. hebben nu allereerst het verband tussen afmetingen van de vulstof en mechanische sterkte van de gevulde rubbercomposieten nauwkeurig gemeten (P, 1965). Voor de toepassing van raketbrandstof in de praktijk is het belangrijk het optreden van deze inwendige breuk als functie van de mechanische en thermische voorgeschiedenis te kunnen registreren. Visueel is dit mogelijk omdat de vorming van vacuolen de rubber opaque maakt, tevens neemt het soortelijk gewicht af. Struik en Van der Wal hebben van deze welbekende fenomenen gebruik gemaakt en kruip- en volumeveranderingen simultaan gemeten. Deze blijken goed te correleren. Het ziet er naar uit dat hiermede een gemakkelijk te registreren maat voor „dewetting" is te vinden. Schrijver dezes vermoedt, dat een dergelijke moderne interpretatie van kruip van meer algemene betekenis is voor het bestuderen van compositiematerialen.

2.5. *Theorie, kennisoverdracht en instrumentatie*

Vijftien jaar geleden zijn Staverman, Heijboer en Schwarzl met dit werk begonnen, uitgaande van een algemeen reologisch georiënteerd plan [4]. Als thans de theorie minder op de voorgrond treedt dan vroeger, dan is dat omdat wij weliswaar het theoretisch bouwwerk telkens weer aanvullen, maar het zwaartepunt nu toch komt te liggen op het karakteriseren van de verschillen tussen materialen. Bovendien wordt een gedeelte van het theoretische werk in het laboratorium van Prof. Staverman te Leiden verricht (Duiser en Staverman, L, P, Delft, 1964).

Een grote reeks lezingen van Schwarzl in het buitenland, evenals zijn activiteit als voorzitter van de Nederlandse Reologische Vereniging, zorgen voor een doorstromen van ideeën. Zijn reisverslagen (RV) laten zien, dat de belangstelling van de fysische afdeling geenszins tot polymeren is beperkt, maar zich uitstrekt tot andere aspecten van de toegepaste mechanica.

Nederveen bracht uit Amerika nieuws mee op het gebied van vermoeiingsonderzoek (RV) en vervolgt de fysische benadering van de welluidendheid (P, 1964). Waterman gaf een overzicht voor verpakkingsdeskundigen (P, 1964) en zocht contacten met laboratoria in Italië (RV).

Bijzonder belangrijk zijn de bijdragen tot het werk van IUPAC „Plastics and high polymers section", die Heijboer als Nederlands afgevaardigde verzorgt. Immers én producent én verwerker van kunststoffen zijn er zeer mee gebaat als deskundigen in internationaal verband niet alleen dezelfde technische taal spreken, maar het er ook over eens worden welke problemen van het materiaalonderzoek het meest urgent zijn en daarom het eerst moeten worden aangepakt.

De opbouw van fysisch-mechanisch onderzoek was weinig kapitaalintensief, maar het was en is zeer loonintensief. Verbetering en uitbreiding van het instrumentarium was er tot nu toe op gericht de betrouwbaarheid van de metingen te verhogen (Nederveen en Schwarzl, P, 1964; Waterman, c.s., P, 1965), thans wordt meer aandacht besteed aan automatisering, (b.v. van kruipmetingen); hierbij verandert geleidelijk aan de doelstelling hetgeen in figuur 9 schematisch is afgebeeld. Werd vroeger vooral de energie-absorptie in het „harde" gebied gemeten, thans tracht de fysische afdeling de zeer veel grotere effecten in het rubberachtige gebied

en de langetijdeffecten in het overgangstraject zelf te meten. Om dit te bereiken moet een temperatuurcontrole worden gerealiseerd, die enkele jaren geleden nog niet binnen het bereik van het mogelijke was. Wij hopen van zulke onderzoekingen meer over de invloed van de thermische en mechanische voorgeschiedenis op het mechanisch gedrag te leren. Dit zou technisch belangrijk kunnen zijn, b.v. bij de beoordeling van verwerkingseigenschappen van kristalliserende polymeren.
De meettechnieken kunnen zonder al te veel moeite voor het onderzoek aan metalen en andere stoffen, b.v. bouwmaterialen geschikt worden gemaakt. Lanting en Waterman (P, 1964) hebben reeds een dempingsmeter voor metalen gebouwd, mede in overleg met het Metaalinstituut TNO.

2.6. *Struktuur en elektrische eigenschappen*

Naast het mechanisch gedrag geven elektrische verliezen en geleidingsvermogen van vaste stoffen inzicht in de atomaire en moleculaire bouw van de materie. De scheiding tussen organische constructiematerialen en anorganische stoffen is hier minder significant, omdat de diëlektrische eigenschappen niet primair door de ketenstruktuur van polymeren worden beïnvloed. Van Beek heeft in de loop van een aantal jaren het benodigde instrumentarium voor nauwkeurige elektrische metingen opgebouwd en een grote reeks stoffen onderzocht. Zijn publikaties kunnen globaal onder de volgende drie gezichtspunten worden gerangschikt:
(i) Het Kunststoffeninstituut TNO had een nieuwe techniek om Novolakfenolharsen uit te harden ontwikkeld (Heslinga en Schors, P, 1964). Van Beek bestudeerde de elektrische eigenschappen van de uitgeharde kunststoffen en vond dat bepaalde verliezen met het vochtgehalte van het materiaal verband hielden (Van Beek, P, 1964).
(ii) Soortgelijke effecten, beweeglijkheid van protonen in kristallen, b.v. anorganische zouten werden nu onderzocht evenals het diëlektrisch gedrag van een reeks sterk onverzadigde polymeren (Van Beek c.s., P, 1964/65). Deze onderzoekingen zijn echter niet boven het stadium van aftasten van een gebied uitgekomen. Meer systematisch was de studie naar het elektrisch gedrag van met roet gevulde rubbers (Van Beek en Van Pul, P, 1964), dat afgerond werd met een groot overzicht „diëlektrische eigenschappen van heterogene systemen" (Van Beek, P, 1965).
(iii) Waargenomen afwijkingen van de klassieke Maxwell-Wagner theorie waren aanleiding tot een studie aan modellen van (met water gevulde) kunststof-bolletjes in paraffinewas. Het bleek mogelijk de waarnemingen in het theoretisch schema in te passen (Van Beek, Booy en Looyenga, P, 1965). Naar aanleiding hiervan heeft Looyenga zich nog korte tijd met de theorie van de diëlektrische constante beziggehouden en vereenvoudigingen in de theoretische formulering voorgesteld (P, 1965).
Dr. Van Beek is inmiddels van werkkring veranderd en zijn sectie werd door Dr. P. H. Ong overgenomen. Ong houdt toezicht op het gebruik van de uitgebreide elektrische outillage, die regelmatig bij onze werkzaamheden wordt ingeschakeld. In grote lijnen echter is dit hoofdstuk met het vertrek van Van Beek afgesloten, terwijl Ong andere, nauw verwante en actuele fysische problemen in bewerking heeft genomen.

2.7. *Reologische en verwerkingseigenschappen van thermoplasten*

De prijs van het massaprodukt wordt bepaald door kapitaalinvestering, de kosten van grondstoffen en van verwerking. Voor de kunststofverwerkende industrie is de eerstgenoemde factor vaak te verwaarlozen [5] ten opzichte van de beide andere factoren. Produktie van b.v. buizen van goede en vooral constante kwaliteit, maakt nauwkeurige aanpassing van de verwerkingssnelheid aan de eigenschappen van de grondstoffen noodzakelijk. Van beslissende betekenis is hierbij de temperatuurverdeling en de warmtevloei in de machine, de extruder.
J. van Leeuwen c.s. van het Kunststoffeninstituut TNO [6] hebben speciale thermometers geconstrueerd om deze problemen op laboratoriumschaal te kunnen bestuderen. Naast het verkrijgen van inzicht is het doel van deze studie, de verwerker de weg te wijzen naar betere beheersing van zijn produktie.
Janeschitz-Kriegl c.s. benaderden hetzelfde probleem van een geheel andere kant. Zij willen te weten komen hoe de reologische eigenschappen van de grondstof de verwerkbaarheid beïnvloeden. Experimenteel betekent dit dat zij transport en vloei van de thermoplasten onder thermisch en reologisch goed gecontroleerde omstandigheden moeten laten verlopen. De conventionele constructie van de laboratoriummachine werd dus geleidelijk aan gewijzigd om tot kwantitatieve uitspraken te kunnen komen. Janeschitz heeft in dit tijdschrift en elders (P, L, 1964/65) uitvoerig verslag uitgebracht, zodat wij er mee kunnen volstaan op enkele experimentele bijzonderheden accenten te leggen. Evenals bij Van Leeuwen speelt de *temperatuurmeting* hier een beslissende rol. Terwijl echter bij de opzet van het Kunststoffeninstituut de thermometer aan de extruder werd aangepast, heeft Janeschitz de machine gewijzigd om niet alleen de temperatuur, maar ook de *omzetting van mechanische energie in warmte* en het *warmtetransport* te kunnen volgen. Een andere belangrijke, experimentele variabele is de *druk* in het gesmolten systeem. Schijf (P, 1965) is erin geslaagd een speciale *drukmeter* te ontwikkelen, die niet alleen in Nederlandse laboratoria, maar ook in het buitenland belangstelling vindt.
Met het bestuderen van de grondstof in de extruder, wordt slechts een deel van de benodigde informatie verkregen. Het vloeien door de spuitkop en de viscoelastische reacties tijdens het passeren van de spuitkop moeten eveneens gemeten en in termen van moleculair-eigenschappen worden vertaald. Teneinde aansluiting te krijgen bij de meer conventionele viscosimetrie hebben Wales, Den Otter en Janeschitz-Kriegl de vloeieigenschappen van polyetheen in een *spleetviscosimeter* gemeten en met het gedrag in een cylindrische capillair vergeleken (P, 1965). De spleetviscosimeter heeft principiële voordelen bij het onderzoek van visco-elastische vloeistoffen.
Spanningsoptische metingen aan het gesmolten materiaal werden gecombineerd met reologische waar-

nemingen om inzicht te krijgen in het verschijnsel van *smeltbreuk*. Hieronder verstaat men het dikwijls periodiek optreden van onregelmatigheden in de vloeiende smelt, storingen die funeste gevolgen kunnen hebben voor de kwaliteit van het afgewerkte produkt. Het werk wordt in opdracht verricht, zodat tot nu toe slechts weinig kan worden gepubliceerd (Den Otter, P, 1965).
Samenvattend kan worden geconcludeerd dat twee werkgroepen van TNO, bij het Kunststoffeninstituut en het Centraal Laboratorium, in nauw onderling contact hetzelfde produktieproces bestuderen; werk dat de volle belangstelling heeft van twee industriegroepen, grondstofproducenten en kunststofverwerkers.

2.8. *Vezels*

Onderzoek aan synthetische vezels vormt reeds jaren een programmapunt van ons laboratorium. Waterman (P, 1964) heeft de invloed van twee typische parameters, *kristallisatie* en *oriëntering* op het mechanisch gedrag van polymeren in vezelvorm, onderzocht. Meetapparatuur voor het meten van energieverliezen in dunne vezels, over een zeer breed traject van frequenties (0.2-10^5Hz), staat thans ter beschikking.
Zwick heeft in dit tijdschrift en elders kort geleden over de *spinafdeling* van ons laboratorium verslag uitgebracht (P, 1964). Gezamenlijk met Van Bochove, werd een relatief weinig bestudeerd, type vezel op polyvinylalcoholbasis beschreven (P, 1964). In hoever de technische merites van een dergelijk materiaal voldoende zijn om economische bezwaren te overwinnen, moet nog blijken. Belangrijker is wellicht de ontwikkeling door Zwick, sinds korte tijd opgevolgd door Dr. Duiser, van een nieuwe spinmethode (P, 1964) die mogelijkheden biedt waar andere methoden tekortschieten. Een goed gevulde opdrachtenportefeuille van de spinafdeling is het resultaat van dit werk.
In alle fasen van het spinproces spelen microscopische waarnemingen een grote rol. Immers, de kwaliteit van de synthetische vezel wordt o.m. beheerst door de verhouding tussen huid en kern van de vezel. Isings heeft nu het verband tussen vezelstructuur en mechanisch gedrag tot onderwerp van een diepgaande studie gemaakt aan *katoen* (P, 1964). Vooral de Amerikaanse landbouw researchgroepen hopen door een dergelijke aanpak een beter inzicht te krijgen in wenselijke en minder wenselijke mechanische eigenschappen van verscheidene katoensoorten.
Isings is in staat om de nieuwste microscopische technieken op zijn object toe te passen. Thans is hij erin geslaagd de katoenvezeltjes met fluorescentiekleurstoffen te verven (L, P, 1965) en de microscoop aan het micromechanische onderzoek van de vezel aan te passen. Het dichroïsme van bepaalde, vervormde gebieden kan in de fluorescentiemicroscoop worden gevolgd. Zodoende werd het inzicht in de spiraalstructuur van de katoenvezel (Isings, P, 1964) verdiept.

3. **Membranen**

Staverman heeft geruime tijd geleden de theorie van de permeabiliteit van membranen verder uitgebouwd [7]. Een van de experimenteel toetsbare voorspellingen was dat het molecuulgewicht van een opgeloste stof osmometrisch kan worden bepaald, óók als het membraan permeabel is voor dit molecuul. Thans heeft J. L. Talen de juistheid van deze theorie in het laboratorium van Prof. Staverman te Leiden bewezen (Talen en Staverman, P, 1965). Eén van de door Talen gebruikte membranen was niet een organisch materiaal, maar poreus Vycor glas, dus een stof met een groot inwendig oppervlak (ongeveer 200 m^2/g). Tussen het te Leiden en bij ons in Delft verrichte werk bestaat natuurlijk een nauw verband. De *anomale osmoseprocessen* kunnen als inwendige wrijving worden beschreven, zoals blijkt uit een publikatie van Staverman, Kruissink en Pals (P, 1965), waarin wordt voortgebouwd op theoretisch werk van Kruisink [19] en experimenteel werk van Pals [20]. Laatstgenoemde heeft zich in ons laboratorium gedurende de laatste jaren vooral beziggehouden met deze inwendige wrijving van vloeistoffen (het klassieke, op Newton teruggaande begrip) in membranen en het verband tussen dit transportverschijnsel en de absorptie van moleculen aan het membraanoppervlak. Aanleiding tot theoretisch werk was het verzoek van een opdrachtgever de permeabiliteit van huid en darm te bestuderen. Immers, de eigenschappen van *biologische membranen* bepalen de snelheid van resorptie van medicamenten of van schadelijke stoffen in biologische systemen. Publikatie van de door Pals en Wessels tot nu toe bereikte resultaten is spoedig te verwachten; ze kunnen als volgt worden samengevat.
Allereerst werd aan enige soorten plastic films de permeatiesnelheid van bepaalde stoffen, opgelost in alcohol-benzeen mengsels, gemeten. Als complicerende factor treedt hierbij absorptie van de opgeloste stof en zwelling van het membraan op. Daarna werden aan elektrisch geladen membranen, welbekend uit het waterontzoutingsonderzoek, osmotische drukken die onder biologische omstandigheden kunnen optreden, gemeten. De derde stap was nu rechtstreeks onderzoek aan erythrocyten membranen (rode bloedcellen). In dit stadium krijgt het onderzoek een sterk analytisch karakter, daar men ook informatie verzamelt omtrent de eiwitsamenstelling en het lipidegehalte van de celwand. Het streven is technieken, die welbekend zijn uit het onderzoek van waterige zoutoplossingen, toe te passen op biologische systemen onder fysiologische omstandigheden. Het werk wordt thans voor een belangrijk deel als vrij speurwerk voortgezet.
De winning van *zoet water uit zout water* staat sedert jaren in het middelpunt van de publicistische belangstelling. Het werk van TNO, verricht door het CTI en ons laboratorium, heeft in dit internationale spel een vaste plaats gevonden [21]. Alhoewel onze onderzoekingen op dit gebied werden afgesloten, blijven wij attent. Bergsma heeft met zijn publikaties (met Kruissink) [8] bekendheid verkregen en woonde ook de tweede Europese „workingparty" te Milaan bij (RV).

De problemen waarmede men wordt geconfronteerd en waarbij een beroep wordt gedaan op de deskundigheid van Bergsma, houden ten nauwste verband met de economie van het ontzoutingsproces. Als de overige factoren constant zijn,

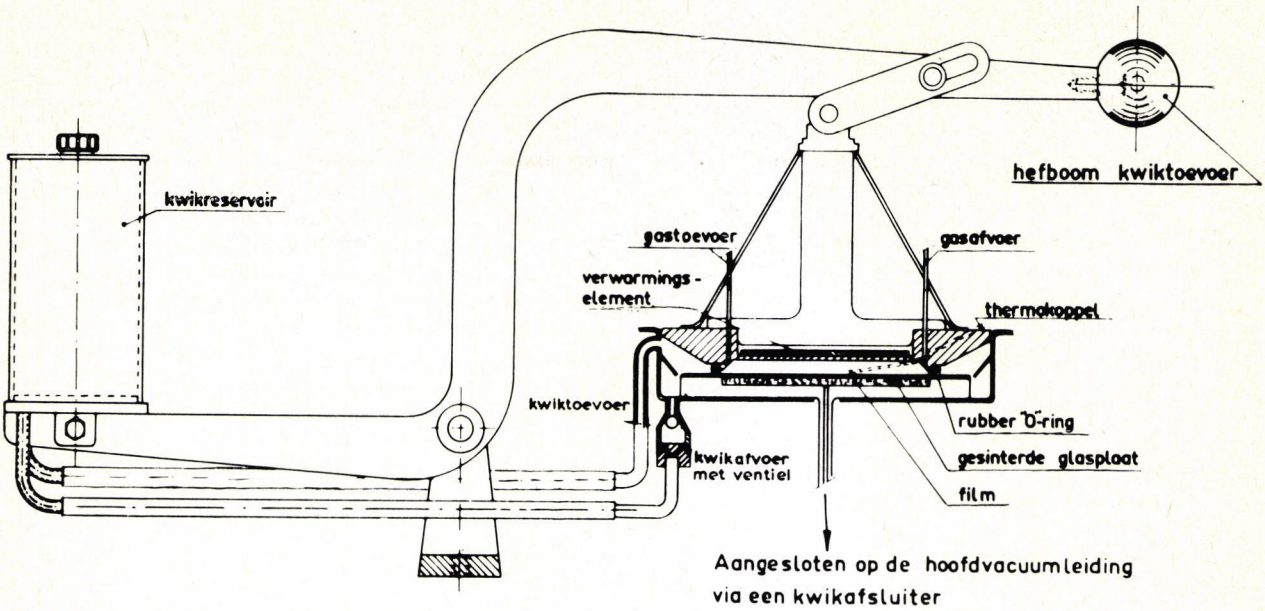


Fig. 10. Meetkop van gasdoorlatendheidapparaat.
Berust op het principe van druk-volume meting bij constante temperatuur. (Zie Huldy lit. 11.)

wordt deze bepaald door de *kwaliteit van het membraan.* Een membraan kan vervuilen (b.v. door organische verontreinigingen in het water, zoals humus), het kan worden vergiftigd, maar het kan ook verouderen. Sommige van deze factoren hangen af van het membraan-produktieprocédé, andere alleen van het milieu. Het zal nodig zijn speciale analytische technieken te ontwikkelen om uiteindelijk optimaal werkzame membranen te kunnen produceren. Of ons laboratorium tot deze analytische aspecten van de membraantechnologie zal bijdragen, hangt van andere factoren dan de stand van de wetenschap af.

Een theoretisch, naar verhouding eenvoudig maar experimenteel nogal lastig, probleem is de *gasdoorlatendheid* van membranen en dunne foliën (verpakkingsmateriaal). Natuurrubber membranen waren het klassieke studieobject voor dergelijke metingen. Toen in 1938 de nieuwe kunststof Oppanol op de Duitse markt kwam (later tot de Amerikaanse butylrubber ontwikkeld), werd de rubber-wereld voor het eerst met een materiaal geconfronteerd dat minder gasdoorlatend bleek te zijn dan natuurrubber. Van Amerongen in het laboratorium van de Rubber-Stichting werkende, heeft de toen bekende meettechnieken zodanig verbeterd dat hij over een breed traject van temperaturen de oplosbaarheid van een reeks gassen in rubbermembranen en de diffusiesnelheid door deze membranen heeft kunnen bepalen [9].

De metingen bleken uitzonderlijk nauwkeurig en goed reproduceerbaar. Uit de temperatuurfunctie werd een activeringsenergie berekend en deze grootheid gaf het gezochte verband met de moleculaire bouw. Gebleken is dat de gasdoorlatendheid ten nauwste verband houdt met de beweeglijkheid van molecuulgroepen enerzijds en het mechanisch gedrag van deze polymeren, dat tevens door ons werd onderzocht, anderzijds [10].
Volgens het schema van figuur 5 hebben wij ons dus toen met de *primaire dempingstechniek* beziggehouden, doch in tegenstelling tot de moeilijkheden die men bij het mechanisch onderzoek nog moet overwinnen (fig. 9), is de gasdoorlatendheid een uitzonderlijk geschikt hulpmiddel om het moleculaire gedrag in het sterk dempend gebied te volgen.

De TNO problemen liggen hier echter geheel in het vlak van de praktijk. Toen een TNO werkgroep voor het bestuderen van *gelaagde verpakkingsmaterialen* in de vijftiger jaren in het leven werd geroepen, kwam de behoefte naar voren gasdoorlatendheid in seriemetingen te kunnen verrichten. In de loop der jaren zijn Pals en Huldy erin geslaagd de door Van Amerongen beschreven techniek voor dit doel geschikt te maken. Het TNO-instrument dat uit een serie van meetcellen bestaat, werd reeds eerder door Huldy in een aantal Nederlandse tijdschriften beschreven [11]; inmiddels is ook een uitvoerige mededeling voor een internationaal publiek verschenen (P, 1964). De meetkoppen (fig. 10) van het instrument worden geregeld aan Nederlandse en buitenlandse industrieën geleverd.
De bovengenoemde werkgroep stelt tal van interessante vragen. Naast het gedrag van enkelvoudige kunststoffoliën, zoals het klassieke cellofaan, het welbekende polyetheen en het nieuwe polypropeen worden gelaagde materialen onderzocht. Deze nu kunnen uitzonderlijk gecompliceerde structuren hebben. Welbekend is „gecoat" of gelijmd papier, maar van meer recente datum zijn verpakkingen die samengesteld zijn uit papier, kunststof en aluminium. Van emballage gaat men geleidelijk aan over naar het onderzoek van dikke platen (0,1-0,2 mm), b.v. van PVC. Onze meettechniek is voldoende gevoelig om ook de geringe gasdiffusie door dit materiaal te kunnen volgen.
Uit het onderzoek van Van Amerongen bleek dat doorlatendheid voor waterstof, zuurstof, stikstof en koolzuur sterk afhangt van de Van der Waals bindingen die tussen opgelost gas en membraan ontstaan. Hiervan maakt men gebruik om specifieke eigenschappen van dunne lagen te bestuderen. Zo moeten b.v. bepaalde rubbermembranen, die in moderne centrale verwarmingsinstallaties worden gebruikt, voldoende ondoorlatend zijn voor stikstof. Muurverffilms moeten koolzuur kunnen doorlaten. Weer andere eisen worden gesteld aan membranen

die in aardgas-transportinstallaties worden gebruikt. Ook de medicus heeft belangstelling b.v. voor de bijzondere eigenschappen van Teflon- en siliconrubber membranen.
Zoals bij ieder instrument, kent men ook bij deze diffusiemeters een nulwaarde, „ruis". De nauwkeurigheid en betrouwbaarheid van de metingen is zo groot, dat men zeer kleine afwijkingen van de nulwaarde kan meten. Een gewalste aluminium folie b.v. laat gas door tengevolge van heel kleine poriën die tijdens de produktie zijn ontstaan; merkwaardig genoeg heeft goed „gecoat" papier dan ook een lagere doorlatendheid dan aluminium. Van dit aspect, de detectie van scheurtjes of poriën in de orde van grootte van 100 Å is elders [12] intensief gebruik gemaakt om het eerste begin van breuk in een organisch, maar ook in anorganisch glas te kunnen volgen. Ja zelfs heeft men het feit, dat „poriën" van zeer kleine afmetingen helium beter doorlaten dan stikstof, benut om helium op technische schaal te concentreren. Wij kunnen dus naar behoefte nieuwe facetten aan het membraanprogramma toevoegen.

4. Elektrochemische en anorganische studies

Stijgende kolenprijzen, aardgas en atoomenergieprojecten doen ons de grote betekenis van goedkope energieproduktie realiseren. De *brandstofcel* biedt de mogelijkheid chemische energie met hoog rendement in elektrische energie om te zetten. Vandaar dat overal in de wereld deze specifieke vorm van verbranding wordt bestudeerd; o.m. ook bij het Centraal Technisch Instituut TNO. Uitgaande van ons onderzoek aan membranen, hebben Van Duin en Kruissink een onderzoek naar de produktie van elektrische stroom met behulp van de „knalgasreactie" in een elektrolytcel opgezet. De eerste resultaten (P, 1965) werden op een internationale bijeenkomst van brandstofceldeskundigen medegedeeld.
Een ieder die wel eens met een stofzuiger heeft gemanoeuvreerd, weet hoe lastig snoeren kunnen zijn. „Cordless" is het trefwoord voor de toekomstige produktie van dergelijke huishoudelijke artikelen, maar meer nog voor instrumentatie in de militaire en in menig industriële sector. Werk aan *droge batterijen* betekent dan ook meer dan het verbeteren van zaklantaarns. Sieh en Bergsma houden zich intensief met dit gebied bezig. Sieh bestudeert de karakterisering van bruinsteen in opdracht van en in samenwerking met grondstofproducent en batterijenfabrikanten, die reeds voor de tweede keer in Delft hebben vergaderd (zie RV).
Als een onderdeel van dit werk kan de *BET apparatuur*, geschikt voor het meten van het oppervlak van poeders worden genoemd. Sieh heeft de meettechniek zo vereenvoudigd, dat de kostprijs per meetpunt tot de helft is gezakt. Uit de aard der zaak een vooruitgang die voor toepassing van BET als analysetechniek niet te verwaarlozen valt.
Bergsma werkt reeds sedert jaren aan verbetering van *droge batterijsystemen*, gedeeltelijk in opdracht van een industrie. Hij heeft naar nieuwe wegen gezocht om hogere spanningen en beter rendement in een batterij te bereiken en deze ook gevonden. De kennis van de chemie van droge batterijen is een merkwaardig mengsel van empirie en inzicht. Bergsma maakt telkens weer gebruik van feiten en waarnemingen die in het laboratorium beschikbaar komen om een impasse op de weg naar betere elementen te overwinnen. Verslagen van Van Duin, Bergsma en Sieh (RV) over recente congressen zullen duidelijk maken, dat de betekenis van eigen onderzoek in het kader van de internationale ontwikkeling, nauwkeurig wordt gewogen.
Niet alleen de ruimtevaarttechniek en de reactortechnologie, maar ook tal van meer conventionele industriële ontwikkelingen, brengen de eis van constructiematerialen, die tegen hoge werktemperaturen bestand zijn, naar voren. Bij gevolg doet men pogingen glazen en keramische materialen met nieuwe eigenschappen te ontwikkelen; tot nu toe met wisselend succes. Ons laboratorium zet de eerste voorzichtige stappen in deze richting. Getracht wordt een logische lijn te vinden maar — en dit is in feite belangrijker — er moet eerst de nodige outillage kunnen worden opgebouwd; een deel van deze plannen wacht dus op het gereedkomen van het nieuwe gebouw. Een eerste publikatie van de hand van Van Velden (P, 1965) beschrijft de thermische eigenschappen van *lood- en bismut-glazen*, die onderzocht werden in verband met een Euratom project.
Belangrijk is, dat wij beginnen ervaringen op te doen in het hanteren van metaaloxyden.
Als onderdeel van deze werkzaamheden houdt Van Velden ook de thermogravimetrische analyse (TGA) onder beheer; een techniek die door velen van ons bij hun eigen onderzoek gaarne wordt ingeschakeld. Een congresverslag (RV) laat zien dat Van Velden hiermede nauwverwante analysemethoden eveneens in het oog houdt en de uitbreiding van het instrumentarium voorbereidt.

5. Organisch-chemische studies

5.1. *Synthese*

Toen tien jaar geleden een organische afdeling in het Centraal Laboratorium van start ging, was het werk vrijwel uitsluitend op polymeerchemie gericht. Met succes werd gezocht naar een nieuw uitgangsmateriaal voor *teryleen*. Ook nieuwe, hoogsmeltende polymeren, *polycycloacetalen*, werden bereid, uitgaand van pentaerythriet en alifatische dialdehyden. De volgende logische stap was een studie naar de polymerisatie-eigenschappen van alifatische aldehyden, meer in het bijzonder chloral. Waar inmiddels in de Verenigde Staten de industriële ontwikkeling van de nieuwe kunststof „Delrin" een grote vlucht had genomen, werd ook enige aandacht besteed aan bepaalde aspecten van de *polymerisatie van formaldehyd*. Daar veel van dit werk in opdracht werd verricht, is hierover niets gepubliceerd. De bereiding van een goedkoop monomeer, *propadieen (alleen)* werd door Van Lohuizen en Peer gerealiseerd, hetgeen in een reeks octrooien is vastgelegd. Peer heeft dit onderzoek vervolgd en de weinig bekende chemie van propadieen grondig bekeken. Ook dit werk werd, in samenwerking met Schors, voor een belangrijk deel in opdracht verricht. Thans werd toestemming tot publikatie verkregen en een viertal mededelingen (Peer en Schors,

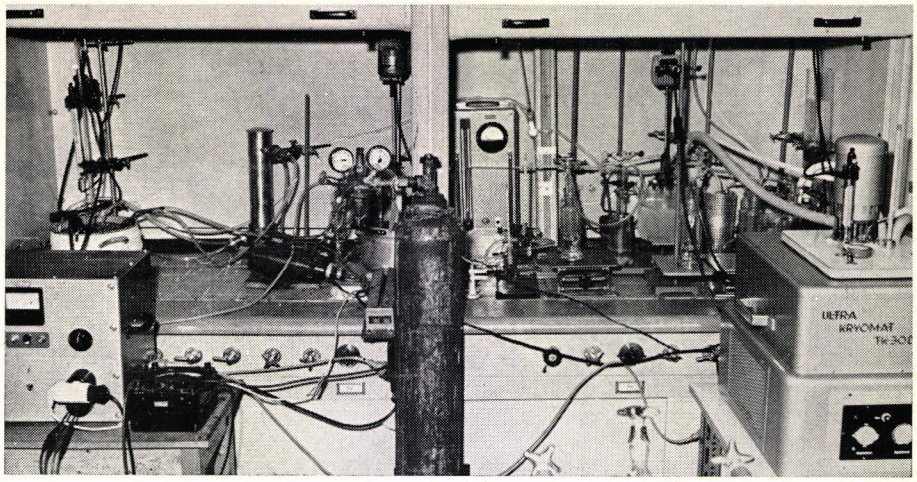


Fig. 11. Apparatuur voor ozonolyse op preparatieve schaal. (Zie De Vries 1965.)

P, 1963, 1965/1966) getuigen van de bereikte resultaten.
Tien jaar geleden stond ook de nieuwe katalysetechniek, gekoppeld aan de namen van Ziegler en Natta, in het middelpunt van de belangstelling. Wij hadden op dit gebied nog in het geheel geen eigen ervaring — evenmin als het Kunststoffeninstituut TNO — en Havinga nam de studie van deze *polymerisatiekatalysatoren* in bewerking met het monomeer alleen als studie-object. Hij, evenals zijn bovengenoemde collega's, had niet alleen met de moeilijkheden van dit onderwerp te worstelen, maar bovendien ook met de opbouw van de benodigde outillage en de analytische hulpmiddelen die nu beschikbaar zijn. Zijn resultaten zijn als proefschrift verschenen (P, 1964). De inhoud van deze dissertatie vormt tevens de basis voor een drietal publikaties van Schors en Havinga (P, 1965/66).
Hiermede is dan een lange en moeilijke periode van opbouw afgesloten. Gezien de toenemende omvang en de gecompliceerdheid van dergelijke „petrochemische" synthesen in de industrie werd gezocht naar een gebied van onderzoek waar een team van beperkte omvang zich met vrucht zou kunnen specialiseren.

5.2. *Oxydatie*

De bakens werden dus verzet. Een koers, aangepast aan ons vermogen en gericht op samenwerking met andere groepen binnen ons laboratorium en binnen TNO, werd uitgestippeld. Het thema oxydatie lijkt voldoende flexibel en tevens aan de voornoemde eisen te voldoen. Daar wij met een schone lei zijn begonnen, kunnen behalve enige congresverslagen (BV), alleen een paar kristallisatiepunten worden bekend gemaakt.
Ritter heeft in het kader van zijn, later te bespreken, studies de fotochemische oxydatie van bepaalde steroïden ontdekt (P, 1964). Het onderzoek aan deze steroïden is inmiddels door hem verlaten, maar de ontdekking werd van voldoende interesse geacht, om *fotochemische oxydatie* van cyclische verbindingen op ons programma te nemen.
De Vries heeft, in het kader van een Euratomopdracht, de ozonolyse van terfenyl isomeren ter hand genomen. Figuur 11 geeft een indruk van de vrij ingewikkelde apparatuur die hierbij te pas komt. Eenmaal over ozon in grote hoeveelheden beschikkende, is De Vries overgegaan tot het bestuderen van organische *synthesen met behulp van ozon.*

Toen schrijver dezes vijftien jaar geleden begon de eerdergenoemde (fig. 7) spanningscorrosie met zeer verdunde ozon te bestuderen, werden wij door de levensgewoonten van de gemiddelde Delftenaar gehinderd. De elektrische spanning bleek immers omstreeks 12.30 uur zó sterk op te lopen, dat ze met de toen beschikbare hulpmiddelen nauwelijks constant kon worden gehouden. De Vries heeft soortgelijk leergeld moeten betalen, maar als men eenmaal gewend is ozon te hanteren, is het een bijzonder aantrekkelijk reagens. Recente onderzoekingen maken waarschijnlijk, dat geconcentreerde ozonoplossingen veiliger kunnen worden gehanteerd dan tot nu toe mogelijk was. Een uitbreiding van de technische toepassing wordt in wezen bepaald door de kostprijs, die voorlopig nog aan de hoge kant blijft.
Vanwege de hoge prijs van ozon en van andere oxydantia wordt ernaar gestreefd oxydatie m.b.v. lucht verder te ontwikkelen. Voorlopig blijft het onderzoek echter beperkt tot een mechanistische studie omtrent de rol van bepaalde metaalcomplexen en die van het oplosmiddel; een aanpak die goed aansluit bij de bovengenoemde fotochemische studies en de later (sectie 5.5.) te bespreken theoretische benaderingen.

5.3. *Analysetechnieken*

Vooruitgang op het gebied van organische synthese staat en valt met de kwaliteit, d.w.z. betrouwbaarheid en snelheid van de beschikbare analysetechnieken. Reeds bij zijn polymerisatieonderzoek werd Havinga met het probleem *kleine zuurstofconcentraties* nauwkeurig te kunnen bepalen, geconfronteerd; nog meer is dit het geval met oxydatiestudies. Havinga heeft, na alle mogelijke omwegen gevolgd te hebben, een elektrochemische bepaling, bekend onder de naam „Hersch-cel", in ons laboratorium geïntroduceerd. Het apparaat voorziet blijkbaar in een meer algemene behoefte, gezien de belangstelling ook van andere TNO-instituten voor deze techniek.
Zoals in elk organisch laboratorium, speelt de *gaschromatografie* een belangrijke rol bij het onderzoek. Daarnaast is echter de *dunnelaag-chromatografie* door Ritter en Mejuffrouw Meyer tot een

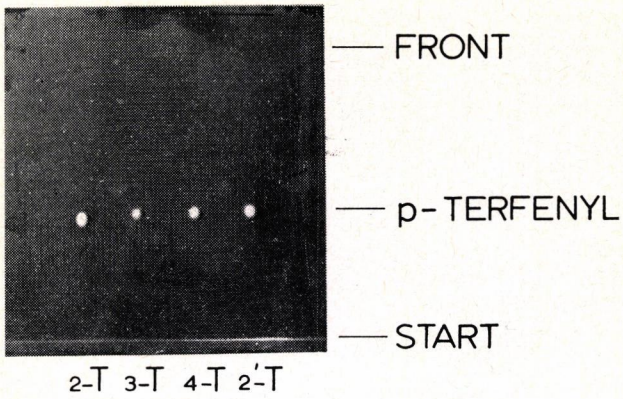


Fig. 12. Autoradiogrammen van dunnelaag chromatogrammen van getritieerde p-terfenylen. Het tritiumatoom bevindt zich respectievelijk (van links naar rechts) in de 2e, 3e, 4e en 2'-positie van het p-terfenyl molecuul.
De getritieerde stoffen onderscheiden zich wat hun chromatografisch gedrag betreft niet onderling. (Zie Otto (TNO) en Juppe (Ispra) 1965).

specialiteit van ons laboratorium ontwikkeld. Vooral bij het onderzoek van polyfenylmengsels, in samenwerking met en in opdracht van Euratom, bleken met behulp van Benton moeilijke scheidingen chromatografisch te realiseren, getuige een reeks publikaties van Ritter c.s. (P, 1963, 1964, 1965/1966). Een speciaal geval van dunnelaagchromatografie is dat van *radioactieve substanties*, die door Otto wordt bestudeerd (fig. 12), (P, 1965).
Naast de infrarood analyse wordt de *kernmagnetische resonantiespectroscopie* een routine hulpmiddel voor de organicus. Talman heeft de techniek bij ons opgebouwd en in dit tijdschrift beschreven (P, 1964). De volgende logische stap op het gebied van instrumentele analyse is de *massaspectroscopie* van organische verbindingen. Deze onmisbare apparatuur wordt met het jaar duurder. Oorspronkelijk beschikte men over „enkel-focus" spectrometers, waarbij de ongewenste spreiding van de geladen deeltjes door een opgelegd veld wordt verminderd. Thans bouwt men „dubbel-focus" toestellen, waarbij ook de snelheden van de geladen brokstukken, die zeer ver uiteen kunnen lopen, meer uniform worden gemaakt. Dit alles heeft tot gevolg dat het oplossend vermogen van de massaspectrometers is toegenomen, maar zoals gezegd ook de prijs. Talman bestudeert de verschillen tussen vijf op de markt aangeboden instrumenten die slechts op bestelling worden gemaakt. Wij hopen, in het nieuwe gebouw spoedig over een dubbel-focus massaspectrometer te kunnen beschikken. Gezien de hoge prijs wordt reeds nu getracht met andere overheidsinstituten tot afspraken te komen, zodat de beschikbare meetcapaciteit zo efficiënt mogelijk kan worden gebruikt.

5.4. *Gemerkte moleculen*

Een van de machtigste wapenen bij het bestuderen van de fysiologie van ziekten, maar ook bij het bestrijden van corrosie- en slijtageverschijnselen, is de toepassing van gemerkte moleculen. Dank zij de steun van Euratom, hebben Otto en Parmentier de synthese van dergelijke organische stoffen ter hand kunnen nemen. Van de vele mogelijkheden die de chemie hier biedt, hebben zij de bereiding van *getritieerde verbindingen* gekozen. Tritium, immers het radioactieve isotoop van waterstof, verraadt zijn aanwezigheid door gemakkelijk te meten stralingen te emitteren. Daar tritium echter energetisch instabiel is, vertonen koolwaterstoffen die waterstofatomen met de massa drie (tritium) bevatten, neiging te ontleden. Otto heeft nog kort geleden in dit tijdschrift de problematiek van dergelijke synthesen besproken (P, 1964).
Chlooramphenicol is een in de natuur voorkomend antibioticum van uitzonderlijk ingewikkelde chemische struktuur; de aromatische kern bevat nitro- en chloorgroepen. De bereiding van deze stof, is bewerkelijk, het is echter mogelijk deze zo te leiden, dat alleen de aromatische kern gemerkte waterstofatomen (tritium) bevat. Otto is hierin geslaagd en het gemerkte molecuul werd aan de internationale lijst van stoffen, die voor biologisch onderzoek ter beschikking staan, toegevoegd (P, 1964).
De volgende opdracht van Euratom was de bereiding van *getritieerde para-terfenylen* met het tritium in bepaalde posities van de aromatische groep. Zoals bekend, wordt terfenyl in de ORGEL-reactor bij hoge temperatuur toegepast. Men kan nu het mechanisme van de (onvermijdelijke) ontleding van deze koelvloeistof met behulp van de door Otto en Juppe (Euratom, Ispra) bereide moleculen volgen (P, 1965).
Parmentier heeft kort geleden zijn visie op het nut van gemerkte moleculen in een lezing geponeerd (L, 1965). Hij houdt zich o.m. bezig met de tritiering van aminozuren en peptiden. Hierbij wordt van een, door Wilzbach geïntroduceerde, elegante techniek gebruik gemaakt: men brengt de vaste stof met tritiumgas in contact. Dit houdt echter in dat men bijzonder hoge eisen van zuiverheid aan het uitgangsmateriaal moet stellen. Wordt met optisch actieve aminozuren gewerkt, dan zou tijdens de reactie met tritium partiële racemisering kunnen optreden. Parmentier heeft als eerste stap in de opbouw van deze synthese de omvang van zulke storende nevenreacties onderzocht en daarbij gevonden dat deze gelukkig gering zijn (P, 1965).
Naast de bereiding speelt de *detectie van gemerkte moleculen* een grote rol bij het werk van onze isotopengroep. Tritium, maar ook ^{14}C emitteren stralen die in bepaalde vloeistoffen zichtbare lichtflitsen opwekken (scintillatie). Men kan deze zwakke lichtverschijnselen elektronisch versterken en registreren en beschikt dan over een (vrij kostbaar) gemakkelijk hanteerbaar meetinstrument voor bepaalde isotopen. Parmentier heeft de techniek in ons laboratorium geïntroduceerd (P, 1965).

5.5. *Theoretische organische chemie*

De interpretatie van organisch-chemische bindingen in termen van elektronenstructuren werd reeds in de veertiger jaren door theoretische fysici bestudeerd. In ons land groeide de belangstelling voor dit thema met een reeks lezingen, die Professor Coulson (Oxford) kort na de oorlog gaf. Geleidelijk aan hebben de chemici zelf dit soort werk overgenomen en Looyenga is een van de *theoretische*

chemici in Nederland, die op dit gebied actief zijn, zoals een recente publikatie laat zien (P, Coulson en Looyenga, 1965). Wij zijn de naam van Looyenga reeds tegengekomen in sectie 2.6 in samenhang met het werk aan diëlektrica. Vele andere theoretische werkzaamheden van Looyenga blijven ongepubliceerd. In feite draagt zijn kritisch advies veel bij tot een solide theoretische basis bij het ontwerpen van researchprojecten in een vroeg stadium. Ook helpt hij om theoretische beschouwingen die anderen publiceren, precies te formuleren. Dit is één van de factoren, voor de buitenwereld onzichtbaar, die de kracht van ons laboratorium mede bepalen.
Deen heeft eveneens veel belangstelling voor de theoretische interpretatie van de chemische binding. Zijn dissertatie handelde over de ultravioletspectra van optisch actieve organische stoffen. Een recent congres was aanleiding nog eens op dit werk in te gaan (L, 1965). Terwijl wij bewust ons onthouden van theoretisch werk op het gebied van de infrarood en ultraviolet spectroscopie — immers het „toegepast" aspect van ons werk zou dan zoek zijn — verdient het *bestuderen van NMR- en ESR-spectra* meer aandacht, omdat dit van vrij recente datum is. Deen maakte dan ook van de beschikbare outillage gebruik om meer ervaring op te doen en assisteert tevens fysici bij de Technisch Physische Dienst TNO en TH, die met nieuwe instrumentele ontwikkelingen bezig zijn.
In sectie 2.8 werd het verspinnen van polyvinylalcohol reeds aangestipt. Eenmaal met dit polymeer bezig, beperkte Zwick zich niet tot de vezeltechnische eigenschappen, maar verdiepte hij zich ook in een heel ander aspect, nl. de *kleurvorming van polyvinylalcohol met jodium*. Zoals bekend, kunnen jodiumoplossingen verschillende kleuren hebben. Omstreeks 1930 wist men reeds [13] dat de blauwe kleur van jodium met zetmeel ook met andere „kolloïdale" oplossingen ontstaat; echter geenszins alleen met macromoleculen.

Het was vooral Barger, toen hoogleraar te Edinburgh, één van die polyglotte en erudiete Nederlanders die op zijn tijdgenoten grote indruk maakte, die een verband legde tussen partieel kristalliseren van een organische stof en kleurvorming met jodium. Toch werd de zaak daarna nog ingewikkelder. Hildebrand in Californië liet zien dat de kleurverandering van violet naar rood of bruin afhangt van de vorming van π-elektronenbindingen tussen jodium en het organisch molecuul. Het feit, dat zetmeel of polyvinylalcohol blauwe complexen met jodium geven, heeft dus meer dan één oorzaak.

Zwick compileerde de recente literatuur over de *spiraalstruktuur* van het macromolecuul polyvinylalcohol en legde een verband tussen kleur en vorming van jodiumcomplexen in deze „helix". Deze incidentele studie, die een voorbeeld van de wisselwerking tussen technologisch gerichte studies in de spinafdeling en fundamenteel onderzoek is, wordt in enigszins andere vorm in Leiden voortgezet.

6. Biochemische studies

6.1. *Cellulase*

In het begin van de biochemische werkzaamheden werd door Schuringa in samenwerking met Mevrouw Prins-v. d. Meulen en Reinouts van Haga een onderzoek naar de chemische bouw van cellulase, het enzym dat voor de *afbraak van cellulose* verantwoordelijk is, ter hand genomen [14]. Men hoopte door een beter inzicht in de struktuur van dit enzym te verwerven ook nieuwe wegen te ontdekken om biologisch bederf, b.v. van katoen, papier en hout, te kunnen bestrijden. Het onderzoek heeft thans tot het inzicht geleid, dat cellulase meerdere componenten bevat, die alle een soortgelijke activiteit vertonen. De uiteenrafeling van dit complex is te danken aan nieuwe analysetechnieken: chromatografie met „Sephadex" en elektroforese met zetmeelgel als drager. Binnenkort komt hierover een publikatie ter beschikking.

6.2. *Steroïden*

In het voorgaande werd reeds vermeld dat het steroïdchemisch onderzoek van Ritter aanleiding was om fotochemisch werk in de organische afdeling te entameren. De kronkelwegen van de wetenschappelijke ontwikkeling waren als volgt:
oorspronkelijk werd gehoopt *fysiologisch actieve steroïden uit cholesterol* te kunnen bereiden door een bepaald onderdeel van dit molecuul, de z.g. zijketen, met behulp van micro-organismen af te breken.
Toevallig werd waargenomen dat oplossingen van steroïden onder bepaalde omstandigheden, zonder toedoen van micro-organismen, in zonlicht oxydatieve afbraak ondergaan. Toen dit punt was bereikt, bleek het noodzakelijk de analysetechniek uit te breiden en te verbeteren. Het verdere fotochemische werk werd in opdracht van een industrie verricht.
Dertig jaar geleden, toen men in Zürich en elders bezig was enerzijds de laatste hand te leggen aan de struktuurformule van cholesterol, anderzijds een verband begon te ontdekken tussen steroïden en bepaalde geslachtshormonen, bestond een duidelijke onderverdeling in sterolen afkomstig van planten en die afkomstig van dieren. Thans weten wij dat bij het metabolisme van sterolen in de levende cel omzetting van fytosterolen in zoosterolen kan plaatshebben. Dit betekent een aanzienlijke complicatie bij het onderzoek naar de herkomst van omzettingsprodukten, b.v. in de mens. Endogene synthese van sterolen heeft plaats in vele dieren, echter niét in insekten. Vandaar dat onderzoek naar omzetting van sterolen en het voorkomen van *steroïdhormonen in insekten* bijzonder aantrekkelijk is. Een van de, nogal gedurfde en veel besproken, plannen is het zoeken naar speciale steroïden die de dieren steriel maken; dus „de pil" voor insekten.
Ritter besloot zich op dit gebied te specialiseren en werkte een jaar in het laboratorium van Professor Bloch te Harvard om er vertrouwd te raken met de experimenteerkunst (Bloch ontving inmiddels de Nobelprijs). Ritter en Wientjens zijn er in geslaagd een onderzoek naar de omzetting in vivo van plantaardige sterolen in cholesterol op te bouwen en hebben hun eerste resultaten in een lezing bekend gemaakt (L, 1965).

6.3. *Attractantia*

Insektenbestrijdingsmiddelen voor de landbouw zijn, zoals bekend, ook zware vergiften voor de mens. Men zoekt dus naar andere mogelijkheden.

Fig. 13. Coloradokever (Leptinotarsa decemlineata, Say). *Vergroting: ± 5 x.*
Voor het onderzoek naar de voedselkeuze wordt niet de kever, doch de larve gebruikt; (Ritter en Wientjens, 1965).

Fig. 14. Termietenwerkster (Reticulitermes lucifugus, var. Santonensis). *Vergroting: 60 x.*
Bepaalde soorten beschimmeld hout lokken termieten aan;
Houtinstituut TNO en Centraal Laboratorium TNO.

In ons land wordt het „men" vertegenwoordigd door de „Werkgroep voor harmonische bestrijding van plagen", die in de twee volgende onderwerpen is geïnteresseerd. Gezocht worden vraatstimulerende stoffen voor insekten. Mocht het lukken die te isoleren dan zou men deze met, voor insekten dodelijke, chemicaliën kunnen mengen. De bedoeling is dus in eerste instantie de *chemische basis van de voedselkeuze van de coloradokever* (fig. 13) te bestuderen. Er werden reeds aanwijzingen verkregen, dat de sterolen in het blad van de aardappelplant een rol spelen. Opvallend is, dat deze plant het „typisch dierlijk" cholesterol blijkt te bevatten (Ritter en Wientjens, L, 1965).

Het budgettaire leven van de TNO-termieten (fig. 14) is reeds dikwijls bedreigd. Toch is de bescherming van Nederlandse produkten die voor de export bedoeld zijn, tegen aantasting van termieten van veel belang. Vandaar dan ook dat onze *termietenkolonie* bij het Houtinstituut TNO een nuttig bestaan leidt. Niet elke soort hout is voor deze dieren even aantrekkelijk. Gebleken is dat bepaalde soorten schimmel die op bepaalde soorten hout groeien, de termieten naar het hout lokken. Tot nu toe zijn echter geen „attractantia" in de letterlijke betekenis geïsoleerd. Wat schijnt te gebeuren, is dat de beesten als ze eenmaal het beschimmelde hout hebben gevonden, graag op dit plekje blijven zitten, zolang zelfs dat ze uiteindelijk beginnen van het hout te vreten; men zou van „arrestantia" kunnen spreken. Mevrouw Weimar is bezig de *actieve principes van beschimmeld hout* te isoleren; gebleken is dat actieve fracties met behulp van stoomdestillaties kunnen worden afgescheiden en met behulp van chromatografie geconcentreerd. Deze resultaten worden met de bovengenoemde werkgroep besproken.

6.4. *Biochemische technieken*

Werken met zeer kleine hoeveelheden biologisch actieve materialen is alleen mogelijk als men over een groot en zeer gevarieerd arsenaal van analytische hulpmiddelen beschikt. Men kan echter van een dergelijke outillage alleen dàn ten volle gebruik maken als tevens aandacht wordt besteed aan automatisering. Anders wordt het onderzoek niet alleen te kostbaar, maar het zou onmogelijk zijn voldoende ervaren en vooral ook geïnteresseerde hulpkrachten te vinden. Vier hoofdlijnen van onderzoek zijn hier te onderscheiden: *scheidingstechnieken, isotopenanalysen, kweek van proefdieren en ontleding van insekten.*

Chromatografie op kolommen, op dunne lagen en met behulp van de gasfase behoren tot de dagelijkse routinewerkzaamheden. Ritter c.s. specialiseren zich op de preparatieve scheiding, dus de concentratie van relatief grote hoeveelheden stof, met behulp van dunne lagen (P, 1963-1966). Een andere bekende scheidingstechniek is de *elektroforese.* Door nu chromatografie op dunne lagen in één richting te doen verlopen en tevens elektroforese loodrecht erop te doen plaatshebben, bereikt men een bijzonder gevoelige scheiding van b.v. peptiden. Deze techniek wordt op het ogenblik ontwikkeld voor de analyse van ACTH (adrenocorticotrop hormoon). Parmentier is bezig met behulp van de bovengenoemde Wilzbach-techniek dit hormoon te tritiëren. Men ziet hoe hier ons biochemisch werk en de bereiding van gemerkte moleculen samenvloeien.

Een techniek die bijzonder geschikt is voor automatische scheiding is de z.g. *countercurrent analyse,* in wezen geautomatiseerd „uitschudden". Vergeleken met chromatografie kan men de scheiding beter theoretisch doorzien en dus ook met behulp van

berekeningen voorspellen. Er worden alleen vloeibare fasen gebruikt, zodat stoffen met een relatief hoog molecuulgewicht kunnen worden geïsoleerd. Dit laatste voordeel is niet alleen belangrijk voor het onderzoek van steroïden, maar er werd ook een unieke toepassing gevonden bij de isolatie van een hoogkokende fractie van terfenylen afkomstig uit het ORGEL-project. De techniek is echter tijdrovend, vandaar dat ze slechts op bepaalde onderdelen van het biochemisch onderzoek wordt toegepast.

Isotopen worden bij het insektenonderzoek veelvuldig gebruikt. Met gemerkt fosfor voorzien voedsel maakt het mogelijk details van het vraatproces te volgen (b.v. bij de coloradokever). Met ^{14}C en/of tritium gemerkte sterolen kunnen in de organen van het insekt worden aangetoond. Er zijn een reeks mogelijkheden om de isotopen terug te vinden, b.v. „dubbeltellers" die tegelijk de straling van ^{14}C en van H^3 registreren (die echter nog op ons wenslijstje staan), scanners en de bovengenoemde scintillatietellers. Men ziet dat de isotopentechniek aan de zware eis van kwantitatieve en tevens geautomatiseerde meting een heel eind tegemoet kan komen.

Ritter c.s. beschikken over een drietal soorten kakkerlakken als „proefkonijnen" voor dit biochemisch werk: *Periplaneta americana*, *Eurycotis floridana* en *Blattella germanica* (fig. 15).

Het spreekt vrijwel vanzelf dat de beide amerikaantjes groot zijn, veel groter dan Blattella germanica. Laatstgenoemde echter heeft de, in dit verband, aangename eigenschap zich binnen enkele maanden te kunnen vermeerderen, terwijl de amerikanen vele maanden voor een volle cyclus nodig hebben. (Overigens tracht de volksmond in diverse landen de herkomst van Blattella altijd over de grens te zoeken [15]). Ritter heeft zich in Amerika de *techniek kakkerlakken onder steriele omstandigheden te kweken*, eigen gemaakt. Dit onderdeel van zijn onderzoek is belangrijk, omdat men anders gevaar loopt niet de stofwisseling in het insekt, maar die van parasieten, die in de darm van insekten voorkomen, te volgen. Volledigheidshalve willen wij nog vermelden dat naast kakkerlakken, coloradokevers en termieten, ook *sprinkhanen* present zijn. Tot nu toe alleen om vergif voor de landbouw op te beproeven.

Voor de leek spectaculair is de *ontleding van insekten* ten behoeve van het biochemisch onderzoek. Getracht zal worden de omzetting van al dan niet gemerkte sterolen in bepaalde organen van insekten te volgen. Mej. de Jong heeft zich in deze prepareertechniek bekwaamd, waarbij gespecialiseerde instrumenten, die anders worden toegepast in de oogheelkunde, te pas komen. De microfoto's, figuur 16, getuigen van een geslaagde anatomische les.

7. Biologische studies

7.1. *Fysisch-chemische aspecten*

Wil men ons werk aan biologische systemen onder een noemer brengen, dan lijkt het *transport van moleculen* de belangrijkste factor in deze studies. Genoemd werd reeds het onderzoek van Pals en Wessels aan rode bloedlichaampjes. De vraag, die

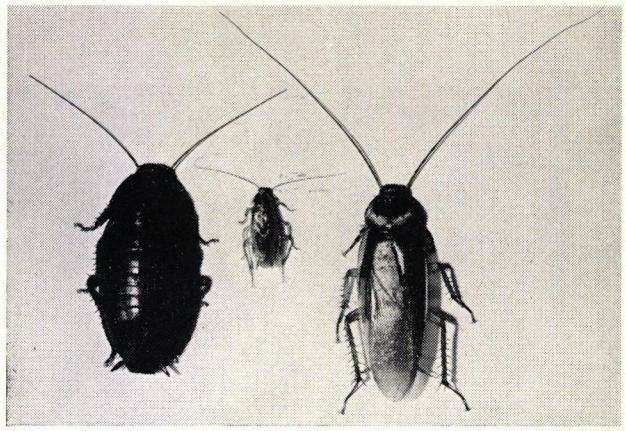


Fig. 15. Kakkerlakken, ongeveer $^2/_3$ van de ware grootte. Van links naar rechts: Eurycotis floridana, *Walker,* Blattella germanica, *L.,* Periplaneta americana *L. Omzetting van sterolen* in vivo *wordt bestudeerd; Ritter c.s., 1965.*

men in dat geval tracht te beantwoorden is: welke factoren beïnvloeden de weerstand die de celwand biedt aan diffunderende chemicaliën. Men interesseert zich hier niet alleen voor het transport van geneesmiddelen, maar ook voor de invloed van oplosmiddelen, zoals alcohol en glycerine, op de diffusiesnelheid. Bij het onschadelijk maken van zeepokken, die op de scheepshuid zitten, komen wij een soortgelijke vraag tegen, thans door De Wolf gesteld: hoe dringen koperverbindingen van de scheepshuid in de jonge zeepok in.

De biologische activiteit is dikwijls gebonden aan voldoende relatief vocht in de atmosfeer. Schimmels groeien alleen (b.v. op de koude wand van een huiskamer) als een relatieve vochtigheidsgraad van 70% wordt overschreden. De waterdampdoorlatendheid van verpakkingsmateriaal en het gedrag van vocht in een vacuum-verpakt zakje, zijn andere voorbeelden voor de betekenis van transportprocessen in de technische biologie.

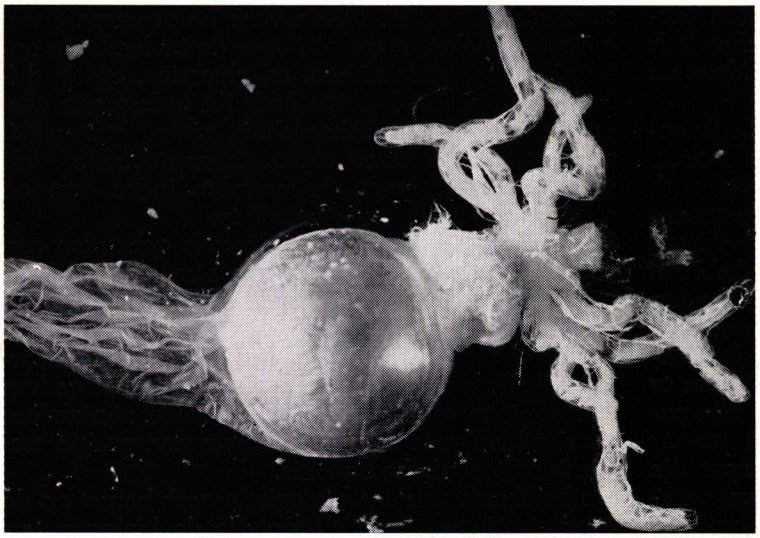
De betekenis van ons biologisch werk berust op de concentratie van specialisten die de biologen terzijde kunnen staan. Naast fysische en fysisch-chemische metingen en berekeningen wordt gebruik gemaakt van klassieke chemische analyses, terwijl toepassing van gemerkte moleculen, een voor de hand liggende aanpak, wordt voorbereid. Een beschouwing over het dagelijkse werk kan dan in de volgende twee groepen worden gebundeld.

7.2. *Van zeepokken tot oceanografie*

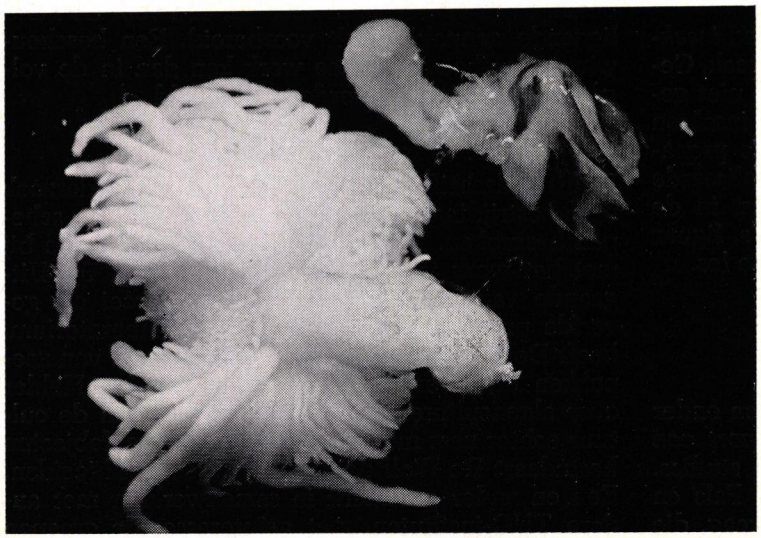
In dit tijdschrift werd herhaaldelijk het onderzoek naar bestrijding van aangroei en corrosie van schepen besproken. Dit laboratorium draagt hiertoe bij met het werk van De Wolf (L, P, 1964-66). Uitgaande van praktijkproeven, de aangroei op geverfde proefplaten in zee en in het laboratorium, heeft De Wolf zich verdiept in de biologie van zeepokken en algen. Wij beschikken in Den Helder over algenculturen en zeepokken, waarvan de cultuur echter zeer moeilijk is. Aan deze proefobjecten bestudeert De Wolf de werkingswijze van biociden. Een en ander geschiedt in samenwerking met andere TNO-instituten, met geïnteresseerde groepen

Fig. 16. Insektenorganen. Het beheersen van de prepareertechniek is een belangrijke fase in het biochemisch onderzoek. (Ritter c.s., 1965/66.)

a. Endocriene hersenaanhangels (corpora allata en corpora cardiaca) van de Amerikaanse kakkerlak (Periplaneta americana, *L.*).
Vergroting: ± *40* x.



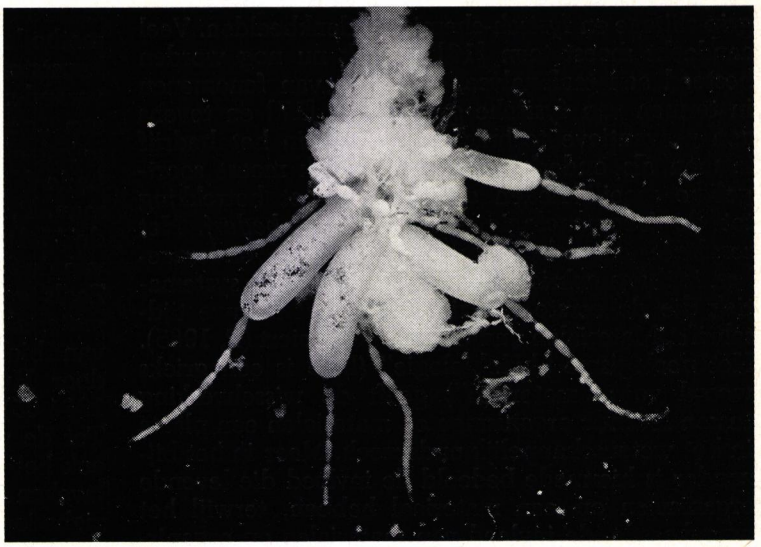
c. Krop, kauwmaag en blindzakken van de Amerikaanse kakkerlak.
Vergroting: ± *6* x.



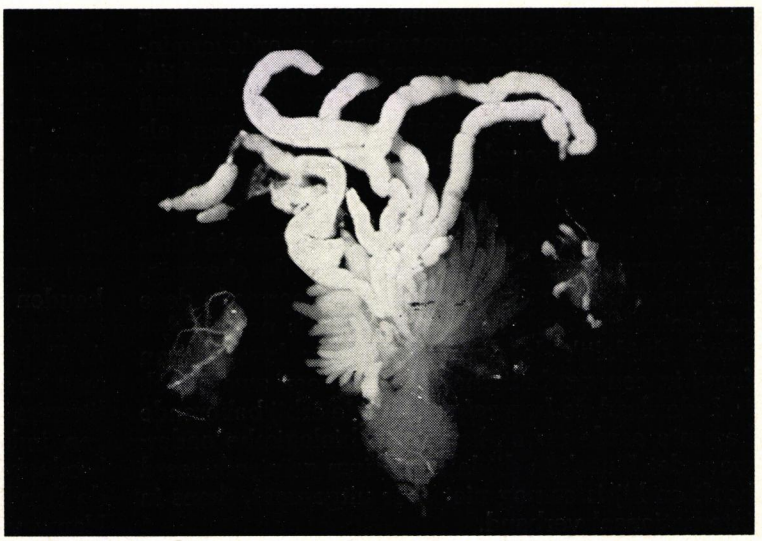
e. Mannelijke voortplantingsorganen van de Florida kakkerlak.
Vergroting: ± *3* x.

b. *Speekselklieren met blindzakken van de Amerikaanse kakkerlak.*
Vergroting 7 x.

d. *Vrouwelijke voortplantingsorganen van de Florida kakkerlak* (Eurycotis floridana).
Vergroting ± 3 x.



f. *Mannelijke voortplantingsorganen van de Duitse kakkerlak* (Blattella germanica, *L.*).
Vergroting: ± 11 x.



in Nederland en in internationaal verband, getuige de OECD activiteiten van De Wolf (RV).
Het werk in Den Helder moet echter ook worden gezien als een begin van ruimere toepassing van *mariene biologie*. In samenwerking met de Economisch-Technische Afdeling TNO wordt nagegaan hoe het Centraal Laboratorium zijn ervaring hier in dienst kan stellen van de Nederlandse samenleving. Bestrijding van de snel toenemende vervuiling van de Noordzee is één van de eerste onderwerpen dat mogelijk zal worden aangepakt.

7.3. *Biotisch bederf*

Biologische aantasting van textiel en van rubber artikelen werd in het verleden dikwijls door TNO-instituten onderzocht. Hueck heeft zich geruime tijd met de problematiek van het biologisch georiënteerd materiaalonderzoek beziggehouden. Geleidelijk aan werd het begrip „biotisch bederf" geformuleerd, geschikt om deze zeer gevarieerde servicewerkzaamheden tot een gemeenschappelijke researchbasis te herleiden.
Vijftien jaar geleden was schrijver dezes genoodzaakt een verband te zoeken tussen het praktijkbegrip slijtage en fysisch-chemische denkbeelden. Veel aandacht moest toen [16] en ook nu nog worden besteed aan taalanalyse, definities van fenomenen in termen van fysische grootheden [17] en tevens aan preventieve technieken die wij in het bedrijf kennen als onderhoudsdienst. Hueck moest soortgelijke moeilijkheden overwinnen met betrekking tot de *fenomenologie van biologisch bederf*. Het resultaat van vele jaren discussiëren en onderzoeken is thans gekristalliseerd tot een lijvige systematiek die de eerste bladzijden van het nieuwe tijdschrift „Materialen und Organismen" siert (P, 1965). Het neologisme „hylobiologie" (hylo is een grieks woord voor „materiaal") geeft de wisselwerking tussen levende organismen en materialen een plaats in het wetenschappelijk onderzoek. Meer in het bijzonder is hiermede bedoeld de invloed die levende organismen op een materiaal hebben, terwijl het omgekeerde, de invloed van materialen op organismen tot de ecologie behoort.

Naast de begrippen corrosie en slijtage staat nu *hylobiologie*, als uitgangspunt voor de bestrijding van economisch niet-aanvaardbare waardevermindering van materialen en goederen. In de praktijk groeit de methodische aanpak: de ontwikkeling van reproduceerbare meettechnieken. Ze dienen als basis voor het beoordelen van de graad van aantasting en van de bescherming die men tracht te bereiken.
Nederlands grootste mesthoop wordt ergens in Limburg geproduceerd ten behoeve van de champignonkwekers. Als men van de zorg, waarmede deze paddestoelen worden omgeven, kennis neemt, dan wordt duidelijk dat reproduceerbaar kweken van fungi in een synthetische mesthoop een zware taak is. Inderdaad de *begraafproef* en de erbij behorende bemeste aarde waren het eerste biologische onderwerp dat Hueck in dit laboratorium geïntroduceerd heeft en hij is er nog niet over uitgepraat, thans in internationaal verband.

De afbraak van textiel in dit milieu werd uitgebreid statistisch bekeken. Men meet de residuele mechanische sterkte van het weefsel, met het doel de kwaliteit van, met fungiciden beschermde, textiel te kunnen beoordelen. Negen laboratoria in vijf landen verrichten gemeenschappelijk een vergelijkend onderzoek. Hueck en Van der Toorn hebben de stand van zaken samengevat (P, 1965) en tevens het initiatief genomen om tot een betere kwantitatieve benadering te komen. Een van de mogelijkheden schijnt de toepassing van de bekende Warburg techniek te zijn. Hiermede wordt de oxydatiesnelheid van, met bacteriostatische chemicaliën voorbewerkte, textiel gevolgd (Van der Toorn, Mej. Adema, Hueck, P, 1965).

Hazeu specialiseerde zich op het onderzoek naar het *beschimmelen van kunststoffen*. Hij verruimde hierbij het inzicht in de rol van de weekmaker die al dan niet als voedsel voor schimmels kan dienen (P, 1964). Natuurlijk intrigeert ons de meer principiële vraag waarom nu een bepaalde weekmakerstruktuur tot de voeding van schimmels kan bijdragen, terwijl andere, chemisch nauw verwante stoffen gunstiger eigenschappen bezitten. Een probleem dat tot levendige gedachtenwisseling, misschien ook gemeenschappelijk onderzoek tussen organici, isotopenspecialisten en biologen kan voeren.
Hazeu zocht allereerst naar een objectieve fysische methode om de gevolgen van biologisch bederf aan kunststoffen te kunnen meten. Het bleek dat de verandering van de stijfheid van een folie of van een „gecoat" weefsel nauwkeurig kan worden gevolgd en waarschijnlijk geschikt is om biologisch bederf kwantitatief te beschrijven (Hazeu en Waterman, P, 1965). Bij de opbouw van het toestel kon de bioloog Hazeu op de ervaring en medewerking van de fysicus Waterman steunen.
Zoals gezegd, is controle van het *vochtgehalte in materialen* een belangrijke factor bij de bestrijding van biologisch bederf. Diverse aspecten worden door Hueck en Hazeu ijverig bestudeerd (L, P, 1964-65).
Tot de werkzaamheden van deze afdeling behoort ook het fokken van kleine proefdieren, evenals het kweken van insekten, schimmels en bacteriën, bezigheden die wij hier niet in detail kunnen vermelden, maar die straks, in het nieuwe gebouw, overzichtelijk tot een indrukwekkend geheel zullen zijn gerangschikt.

8. Diverse technologische studies

Slechts een klein aantal van onze activiteiten sluit niet rechtstreeks aan bij het werk van andere groepen. Wij noemden reeds het onderzoek van Brunt naar de sterkte van een lijmverbinding (P, 1964) en de studies van Salomon over *hechting en verlijmen* meer in het algemeen (L, P, 1964/65). Er staat op dit moment geen verder experimenteel onderzoek op ons programma, al wordt dan nauw contact onderhouden met de medewerkers van het Kunststoffeninstituut TNO en met de Amerikaanse specialist A. F. Martin in het laboratorium van Prof. Staverman te Leiden. Wij menen dat deze voornamelijk literaire activiteiten van Salomon aan de behoefte van industriële voorlichting voldoen, zoals uit de brede belangstelling voor de Kring Hechting van de Bond voor Materialenkennis ook blijkt.
Nauw verwant met hechting zijn de onderwerpen

wrijving, smering en slijtage, immers het zijn alle processen die zich in een grensvlak afspelen. Naast lezingen, niet alleen voor technici, maar ook voor medici (Salomon L, P, 1964/65) wordt hier experimenteel werk verricht, waarvan het zwaartepunt echter ligt bij het Metaalinstituut TNO. De studies van De Gee, Salomon en Zaat (P, 1964/65), over het gedrag van *molybdeendisulfide als smeermiddel,* hebben op een actueel thema betrekking; ze worden overigens sedert een reeks jaren in opdracht van een industrie verricht. De toepassing van dit mineraal (molybdeniet) als smeermiddel is van vrij recente datum. Het was een van de vele kleine revoluties in de technologie, die bij elkaar de technische vooruitgang bepalen. Ging het schijnbaar eerst om een „wondermiddel", thans zijn voldoende gegevens beschikbaar om het verband tussen kristallijne bouw en wrijvingseigenschappen van vaste stoffen te leren begrijpen (L, 1965). Ook hier staat naast het experimenteel onderzoek de vraag naar industriële voorlichting, die via de Kring Slijtage van de Bond voor Materialenkennis wordt verstrekt.

Het werk van Janeschitz-Kriegl en van Den Otter (P, RV, 1965) biedt zekere aanknopingspunten voor *reologisch onderzoek aan smeermiddelen.* Om naast de zeer goed geoutilleerde laboratoria van de olie-industrie research op te bouwen, moet echter de vraag van de gebruikers van smeermiddelen scherp worden geformuleerd. Het zwaartepunt van de technische ontwikkeling ligt thans bij de ontwerper, die geleidelijk aan heeft geleerd de empirie van de vormgeving, b.v. van legers, door een theoretisch gefundeerde opzet te vervangen. Het zou in dit verband nuttig zijn, de drukafhankelijkheid van de viscositeit van niet-conventionele smeermiddelen over een breder traject van drukken en snelheden te meten dan tot nu toe mogelijk was; dit is echter geen eenvoudige taak.

Het werk aan radioactieve isotopen werd door Platzek oorspronkelijk opgebouwd als „Isotopendienst". Naast de organische synthese, die wij reeds besproken hebben, staat een meer rechtstreeks dienende taak ten behoeve van de industrie. Zo werd in samenwerking met Euratom de mogelijkheid *isotopen in de textielindustrie* op grotere schaal dan tot nu toe het geval is toe te passen, onderzocht. Platzek heeft het leeuwenaandeel van de talrijke bezoeken en gesprekken, ook met de Westduitse textielindustrie, voor zijn rekening genomen (RV); een voorbeeld voor technische samenwerking tussen de EEG-landen.
Een ander onderwerp dat Platzek sedert een aantal jaren bestudeert is de *diktemeting m.b.v. isotopen* die in tal van industrieën wordt toegepast (Platzek en Meyer, L, P, 1964/65).

De intensieve contacten met Euratom te Brussel en met de Nederlandse industrie worden in overleg met de afdeling Industrieel Contact TNO onderhouden. Uit de aard der zaak lenen zich zulke activiteiten niet voor lezingen of publikaties, maar wèl dienen ze als basis voor uitbreiding van outillage die wij in het nieuwe gebouw hopen te realiseren. Tenslotte ligt het voor de hand, dat ook bij TNO belangstelling bestaat voor de *ruimtevaarttechniek.* Schwarzl (L, RV) en Platzek (RV) nemen aan congressen en cursussen deel en onderhouden de contacten met enkele van de in ons land gevestigde instanties en industrieën.

9. Toekomstige activiteiten

De verhuizing is reeds besproken en de vestiging in het nieuwe gebouw wordt dus in 1966 een feit. Daarmede behoort dan voor velen van ons een periode van, op zijn zachtst gezegd, ongerieflijk en oneconomisch werken tot het verleden. De verruiming van communicatiemogelijkheden zal zonder twijfel tot een verhoging van het werktempo, maar ook tot een grotere concentratie op bepaalde researchobjecten voeren. De plannen om de hoognodige aanvullingen van de outillage te realiseren, zijn tot in details uitgewerkt.

Dit jaar werd het Analytisch Instituut TNO aan ons laboratorium als Analytisch Centrum toegevoegd. Op academisch niveau betekent dit een uitbreiding met een kleine 10 percent. Het belangrijkste voordeel zowel voor het Analytisch Centrum zelf als voor het Centraal Laboratorium wordt verwacht te bestaan in de grotere mogelijkheid tot specialisatie van medewerkers en tot het doorzetten van grotere speurwerkprojecten zonder te veel storing van incidentele opdrachten. Beide mogelijkheden zijn in een groot instituut nu eenmaal veel gemakkelijker te realiseren dan in een klein instituut. Bovendien staan thans naast de servicewerkzaamheden van de isotopengroep en van de biologen, die van het Analytisch Centrum. De lange reeks van opdrachtgevers, die b.v. infrarood-analyses door het Analytisch Centrum laten verrichten, is een van de beste vensters naar de Nederlandse industrie. Contacten, juist met de middelgrote bedrijven, zijn voor ons voornamelijk door dergelijke servicewerkzaamheden te bereiken.
Beziet men de ontwikkeling van het Centraal Laboratorium op langere termijn, dan merkt men allereerst op, dat de rol die de research in de ontwikkeling van de industrie speelt steeds belangrijker wordt. De gedachte van wijlen Prof. Dresden, die in 1954 leidde tot de oprichting van het Centraal Laboratorium, was de mogelijkheid te scheppen om werkgebieden in de Nijverheidsorganisatie te introduceren, die door, op bepaalde industrietakken gerichte, TNO-instituten niet kunnen worden aangepakt. Uiteraard wordt de keuze van onderwerp sterk bepaald door de visie van de directeur en zijn rechtstreekse medewerkers. De directeur wordt in zijn beleid gesteund door een reeks ervaren medewerkers die de talloze details, waaruit samenspel in een groep bestaat, voor hem verzorgen. Hun functies staan elders vermeld [18]. Op gezette tijden komen Van Bochove, Heijboer, Hueck, Kruissink, Platzek, Salomon, Schors en Schwarzl met Prof. Staverman bij elkaar om zich over het te voeren researchbeleid te beraden.
Het gemeenschappelijk element in deze schijnbaar zo heterogene groep is de zienswijze van de chemicus, die overwegend is. De ontwikkeling echter gaat in twee diametraal tegenovergestelde richtingen: het verband zoeken tussen chemische structuur en fysische processen en eigenschappen enerzijds en een goede fysische en chemische achtergrond opbouwen voor biologisch onderzoek anderzijds. Hoe men het tot nu toe bereikte beoordeelt hangt af van de premissen die de lezer wil stellen. Voor deze chronist is er echter slechts één criterium: dat onze proble-

men aantrekkelijk blijven voor jonge onderzoekers die met nieuwe, eigen ideeën niet alleen tot het werk van vandaag kunnen bijdragen, maar tevens de basis leggen voor de toekomst.

Literatuur

[1] Het Centraal Laboratorium TNO 1963, TNO-Nieuws **18** (1963) 270; **19** (1964) 108

[2] G. Salomon, Externe contacten van het Centraal Laboratorium TNO, TNO-Nieuws **19** (1964) 552

[3] R. F. Landel and R. F. Fedors, Rupture of amorphous unfilled polymers in B. Rosen, Editor, Fracture processes in polymeric solids, Interscience/Wiley, New York, 1964

[4] A. J. Staverman, Materiaaleigenschappen en chemische constitutie, TNO-Nieuws **3** (1948) 111

[5] G. Schenkel, Kunststoff-Extrudertechnik, Carl Hansen Verl., München, 1963, 491-493

[6] J. van Leeuwen, M. Goren, A. A. Grimbergen en J. C. Molijn, Enige aspecten van de beheersing van massatemperaturen bij de verwerking van thermoplasten, Plastica **17** (1964) 269, 319 en 371;
J. van Leeuwen, Kunststoffe **55** (1965) 491

[7] A. J. Staverman, The physics of the phenomena of permeability, Acta Physiol. et Pharmacol, Neerl. **3** (1954) 522

[8] F. Bergsma and Ch. A. Kruissink, Ion-Exchange membranes, Fortschr. Hochpolymer. Forsch. **2** (1961) 307

[9] G. J. van Amerongen, Gaspermeability, J. Appl. Physics **17** (1946) 972;
J. Polymer Sci. **2** (1947) 381; **5** (1950) 307

[10] G. Salomon, Structure of diene polymers, Faraday Soc. Disc. No. **2** (1947) 364

[11] H. J. Huldy, Gasdoorlatendheid (apparaat), Plastica **15** (1962) 146, 210
(Overzicht) TNO-Nieuws **17** (1962) 138
Gas permeability of hydrophilic films, Verpakking **16** (1964) 502-505, CL Med. No. 163
Gas permeability apparatus for films and sheets, J. Appl. Polymer Sci. **8** (1964) 2883-2898, CL Med. No. 192

[12] B. Rosen in lit. 3

[13] H. Freundlich, Kapillarchemie, Vierte Auflage Bd. I, 285-287; Bd. II 416-417, Leipzig, Akademische Verlagsges., 1930 und 1932

[14] P. Reinouts van Haga, Complex forms of cellulase, Nature **182** (1958) 1232; P. Y. F. Prins-v. d. Meulen and G. J. Schuringa, Evidence for multiple nature of cellulase of myrothecium verrucaria, Nature **187** (1960) 695

[15] C. Willemse, Rechtvleugelige insecten, Het Spectrum, Utrecht, p. 20

[16] G. Salomon en D. A. Beekhuis, Systematische analyse van slijtage problemen I en II, Polytechnisch Tijdschrift A (1954) 25; (1955) 1
H. Blok en G. Salomon, Bestrijding van slijtage, Handel en Industrie, bijblad van Metalen **9** (1954) Februari

[17] G. Salomon, Editorials, Wear **1** (1957/58) t/m **8** (1965);
Verschleissforschung und Rheologie, Materialprüfung **1** (1959) 385

[18] Central Laboratory TNO, Delft, A guide to visitors, 1963

[19] Ch. A. Kruissink, On the Theory of osmotic pressure measurements with solute-permeable membranes, Symp. über Makromoleküle, Wiesbaden, 1959, Kurzmitt. II B 11.

[20] A. J. Staverman, D.T.F. Pals and Ch. A. Kruissink, Osmometry with membranes permeable to solute, J. Polymer Sci. **23** (1957) 57.

[21] Dechma-Monographie Band No. 47 (1962).
Süsswasser aus dem Meerwasser.
E. Wegelin (CTI), Review of membrane for saline water conversion, p. 427.
F. Bergsma (C.L.), Review on ion-selective membranes, p. 449 (C.L. Med. No. 137).
J. F. A. Hazenberg (C.L.), Preparation of ion-selective membranes, p. 487 (C.L. Med. No. 138).

Recente publikaties van het Centraal Laboratorium TNO

De voorgaande lijst van publikaties verscheen in TNO-Nieuws **19** (1964) 317-320. Tijdens de periode april 1964 t/m juli 1965 zijn de volgende publikaties uitgekomen of nog in druk. In enkele gevallen worden de samenvattingen van lezingen e.d. in deze lijst vermeld, terwijl de publikatie nog in een stadium van voorbereiding verkeert. Dit wordt gedaan om contacten tussen TNO-medewerkers en andere deskundigen in Nederland te vergemakkelijken.
Overdrukjes kunnen worden aangevraagd bij het secretariaat van het Centraal Laboratorium TNO, postbus 217, Delft.

ADEMA, Mej. D. M. M.: Zie v. d. Toorn.

BEEK,* L. K. H. VAN: *Dielectric behavior of curing phenolic-formal resins.*
J. Appl. Polymer Sci. **8** (1964) 2843-2851.
CL Med. No. 189.

* Thans: Nat. Lab. Philips, Eindhoven.

Dielectric properties of phenolic-formal resins are studied between 0.06 and 300 kHz. The resins are prepared from novolac and 1,3-dioxalane with a strong acid as catalyst. The high dielectric losses are attributed to proton jumps facilitated by water molecules which are produced in the curing reaction. The activation energy of the dielectric relaxation is 0.77 e.v. Curing often continues for weeks after preparation, which is reflected by a gradual increase of the frequency of maximum loss. Drying the samples causes the loss maximum to return to lower frequencies.

BEEK,* L. K. H. VAN and B. I. C. F. VAN PUL **:*Non-ohmic behavior of carbon black-loaded rubbers.*
Carbon **2** (1964) 121-126.
CL Med. No. 190.

* Thans Nat. Lab. Philips, Eindhoven.
** Thans Motorola Inc., Phoenix, Arizona, USA.

Non-ohmic current-voltage characteristics of carbon black-loaded rubber vulcanizates are explained by tunnelling effects. In samples containing 40 pbw of HAF black in different dispersions, tunnelling parameters are found to depend on the degree of dispersion. In a second series the concentration of MT black varied between 10 and 50 pbw. The non-ohmic behavior of all these samples can be described by approximately the same equation, but tunnelling between impurities appears to predominate. A series of samples containing 50 pbw of six different blacks (MT, regal SRF, FEF, HAF, ISAF, SAF) appear to follow Ohm's law.

BEEK,* L. K. H. VAN: *Proton mobilities in single crystals of $Li_2SO_4 \cdot H_2O$.*
Physica **30** (1964) 1682-1688.
CL Med. No. 179.

* Thans Nat. Lab. Philips, Eindhoven.

Proton mobilities in single crystals of $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ are derived from its dielectric behaviour between 0.01 and 10 Hz and from dc transients. Space charge effects were appreciable only in samples cut perpendicular to the crystallographic b-axis. The dielectric effects of space charge are discussed for a simple model, in which the sample with space charge layer is considered as a capacitance in series with a resistance. The mobilities calculated are of the order 6×10^{-7} m²/Vs.

BEEK, L. K. H. VAN, W. DRENTH * and G. DE VRIES.
CL Med. No. 196.

Dielectric properties and *Electrical conductivity* (five short communications).

* Institute for Organic Chemistry TNO.

BEEK, L. K. H. VAN: *Dielectric properties of single crystals of some hydrates.*
Physica **30** (1964) 1907.

BEEK, L. K. H. VAN. *Thickness dependence of dielectric constants of borax single crystals.*
Physica **30** (1964) 1925.

BEEK, L. K. H. VAN: *Dielectric behavoir and resistivities of polyacrylonitrile and some pyrolysates.*
J. Appl. Polymer Sci. **9** (1965) 553.

BEEK, L. K. H. VAN and W. DRENTH: *Electrical conductivity of a series of α, ω-diphenylpolyenes.*
Rec. Trav. Chim. **84** (1965) 118.

VRIES, G. DE and L. K. H. VAN BEEK: *Preparation and electrical conductivity of some conjugated polymers.*
Rec. Trav. Chim. **84** (1965) 184.

BEEK,* L. K. H. VAN: *Dielectric behaviour of heterogeneous systems.*
Progress in Dielectrics, **7** (1965) in the press

* Present address: Philips' Research Laboratories, Eindhoven.

Dielectric loss in heterogeneous systems
Introductory remarks — The two-layer system — Systems containing dispersed spheres — Systems containing dispersed spheroids — Porous dielectrics — Interaction and size effects — Colloidal solutions — Dielectric loss in one component of a system.

Dielectric constants of heterogeneous systems
Introduction
Systems containing dispersed ellipsoids, General theory
Derived equations for dispersed spheres
Equations for conducting spheres
Equations for dispersed cylinders or rods
Equations for dispersed lamellae
Equations for conducting ellipsoids.

BEEK, L. K. H. VAN, J. BOOY and H. LOOYENGA: *Dielectric loss in heterogeneous model systems.*
Appl. Sci. Res. **12** B (1965) 57

Dielectric loss in heterogeneous model systems is studied between 60 Hz and 40 MHz. The systems consist of water-filled spherical polyethylene shells enclosed in paraffin wax. Experimental results are compared with Wagner's theory, which is extended to account for interactions between neighbouring spheres. Deviations from the theoretical Maxwell-Wagner loss can be explained by two opposing effects; the observed loss appears to exceed the expected value when the spheres are large compared to the distance between the condenser plates, but interaction between adjacent spheres lowers the experimental loss. In some cases the effects, although obviously independent, may even balance leading to apparent agreement between Wagner's original theory and the experiments described here.

BLOOIS, F. VAN: Zie Salomon.

BOCHOVE, C. VAN: Zie Zwick.

BOOY, J.: Zie Van Beek.

BREE, H. W.: Zie Schwarzl.

BREE, H. W.: Zie Van der Wal.

BRUNT, N. A.: *Tearing experiments, A study in cohesion.*
Kolloid-Z. **199** (1964) 13-27.
CL Med. No. 180.

A narrow band of an alkyd resin can be torn in a reproducible way by sticking the edges of the band to thin flexible metal tapes so that the bended ends of the film band during tearing are strengthened. The position of the film in the ex-

periment is vertical, and the tapes are conducted over wheels. During the tearing process, the tear itself remains in its position and it is the film that moves. In discussing this experiment it is proved that the motion of the film is nearly independent of the tearing process itself; it is determined by the mechanical properties of the material and the special shape of the wedge, which in its turn depends on the radius of curvature of the conduction wheels. The tearing process always adapts itself to the motion of the film.
An elaborate model for the molecular mechanism of the tearing process has been proposed, making it possible to explain the results of two series of measurements: one at constant temperature and variable load, and the other at constant load and variable temperature. It appears that the height of the average potential barrier is about 21 kT and, supposing that the highest barriers must have an energy of 100 kT (the C-C single bond), it follows from the experimental data that the percentage of these bonds amount to about 5% of the total number. From the measurements and the interpretation of the model it can be derived that the temperature coefficient of the average potential barrier is — 0.6 kT per degree. The force field and potential barriers governing the cohesion and those being decisive for the mechanical properties, are identical.
Only an extremely small part of the stored elastic energy in the film is transformed in surface energy and the rest is dissipated as heat. The strength of the material is not due to the cohesion forces, but to the very large quantity of mechanical energy that must be transformed into heat.

BRUNT, N. A.: *Meting van hechting en treksterkte.*
Plastica **17** (1964) 545-554.
CL Med. No. 191.

De begrippen hechtkracht en treksterkte zijn geen duidelijke en scherp gedefinieerde fysische begrippen, maar berusten op bepaalde gedachtenexperimenten. Achtereenvolgens worden besproken: de ineens brekende staaf, de zich voortplantende scheur bij spanningstoestanden waarin een kritische grensspanning is overschreden en het functionele verband tussen scheurvoortplantingssnelheid en lokale spanning.
Betoogd wordt dat alleen deze laatste voorstelling in overeenstemming is met het werkelijk gebeuren en zich ook in verband met de intermoleculaire krachten op eenvoudige wijze laat interpreteren.
In iedere scheur en onthechtingsproef verlopen twee processen, namelijk het proces van de scheurvoortplanting, dat zich afspeelt in een extreem kleine ruimte, en het proces van de elastische deformatie, dat een ruimte van macroscopische afmetingen vult. Energetisch valt het eerste proces totaal in het niet vergeleken bij het tweede.
Aangetoond wordt dat in een apparaat dat werkt met constante treksnelheid, de door het apparaat geregistreerde kracht zich zo aanpast, dat de lokale spanning ongeveer even groot blijft. De kracht die men meet is dus niet bepaald door de cohesie-eigenschappen van het materiaal, maar door de elasticiteitsmodulus.
Een korte discussie wordt gegeven over het verband tussen moleculaire structuur en breukeigenschappen.
Tenslotte wordt gewezen op de analogie tussen adhesie en cohesie en de complicaties die bij eerstgenoemde verschijnselen optreden door de invloed van de bevochtingsgraad van de te verlijmen oppervlakken door de lijm.

BRIJN, J. LA: Zie Hueck.

BUSSINK,* J. and J. HEIJBOER: *The effects of metyl groups in ortho position to the COO-link on the dynamic mechanical relaxation of some aromatic polyesters.*

Proc. intern. Conf. Physics of non-crystalline solids (July 1964). Ed. J. A. Prins, North-Holland Publishing Co., Amsterdam 1965, p. 388.

* A.K.U., Arnhem.

CANONNE, P.: Zie Ritter.

COULSON,* C. A. and H. LOOYENGA: *Bond angles in nitrogen-heterocyclic molecules.*
Journal Chemical Society. In the press.

* Mathematical Institute, Oxford, England.

It is shown that there is a simple additivity relationship for the bond angles of heterocyclic analogues of benzene with formula $(CH)_{6-a}$ Na, in which the replacement of CH by N may be treated as if it were a perturbation changing all the angles of the ring by definite amounts.
A simple valence-force field which has three effective parameters is constructed so as to reproduce the observed ring angles in these molecules. It appears that the atoms ortho to a ring nitrogen are significantly affected by the aza-replacement.

DAUM, U. and H. JANESCHITZ-KRIEGL: *Flow birefringence and polydispersity.*

Intern. Symp. on macromolecular chemistry te Praag, september 1965.

Flow birefringence data obtained with three different samples of polystyrene, and one sample of polyethylene, are plotted in terms of coil expansion according to A. Peterlin. As far as polydisperse samples are concerned, apparent coil expansions are obtained. As the weight and the number average molecular weights of the polystyrene samples are known, polydispersity factors could be calculated for these polymers on the basis of Schulz-Zimm and log-normal molecular weight distributions. The obtained apparent coil expansions for the polystyrenes wer found to be in accordance with both types of distribution. This is due to the fact that the degrees of polydispersity of the polystyrene samples are rather small. With a high degree of polydispersity, however, a rapid decision as to the type of the molecular weight distribution seems feasible. This is shown with regard to the polyethylene sample. For this sample, the existence of a Schulz-Zimm distribution can be excluded on account of the flow birefringence data.

DAUM, U.: Zie Janeschitz-Kriegl.

DEEN, R.: *Vibronic* [1] *structure in the n-π * transition of an optically active ketone in U.V.-absorption and circular dichroism.* (lezing). [2]
8th European Congress on molecular spectroscopy te Copenhagen, augustus 1965.

1) Het woord „vibronic" is samengetrokken uit „vibrational" en „electronic".

2) Voor volledige tekst zie dissertatie Deen, Leiden 1961.

In optically active compounds, the dipole strength (integrated absorption intensity) and the rotational strength (integrated circular dichroism) each usually contains two parts: (1) a component allowed by the dissymmetrical environment and (2) a component due to zero-point vibrations. Because of the difference in character of these two component parts, the ratio of the circular dichroism to the absorption (g-factor) may vary within the region of an electronic transition.
Measurements aroud 290 nm on trans hydridanone-2, which supposedly occurs in one conformation, revealed a vibronic fine structure.
The g-factor varied irregularly with wave length, but, on closer inspection, appeared to follow the fine structure.
The U.V.-absorption curve could be split into two parts, the sum of which fairly well reproduced the circular dichroism observed, after multiplication with constant g-factors of 0.31 and of 0.19. One part (with g = 0.31) showed distinct peaks and was identified with a single progression in the C=O stretching mode.
Matching integrals of this mode were calculated on the approximative assumption that the vibration is localized in the C=O group, and yielded, with a difference in bond length of 0.108 Å between the ground state and the upper state, the relative intensities deduced from the experiment.

DRENTH, W.: Zie Van Beek.

DUIN, P. J. VAN: Zie Kruissink.

DUIN, P. J. VAN en CH. A. KRUISSINK: *The hydrogen-oxygen ion exchange membrane fuel cell. Faradaic and double layer impedance.*

Paper presented at the „Journées internationales d'Etude des Piles à Combustible" (Serai), Brussels, 21-24 June, 1965. Since 1963 a hydrogen-oxygen fuel cell has been studied which contains a water leached ion exchange membrane as the electrolyte. Using an acidic type of membrane, cell current outputs of the order of 100 mA/cm^2 at 0.6 V cell voltage have been obtained. It is shown that the removal of product water largely limits the cell performance. Cells using the alkaline type of membrane exhibit much smaller current densities than those with an acid membrane. This behaviour was demonstrated to be caused by the hydrogen electrode. A tentative explanation of this fact will be offered on the basis of impedance measurements, which will be compared with measurements on cells with the acidic type of membrane. Double layer capacity measurements of the mercury-ion exchange membrane interface have revealed the existence of strong adsorption in a certain range of potentials.

DUISER,** J. A. and A. J. STAVERMAN *: *On the theory of rubberelasticity.*
Proc. intern. Conf. on Physics of non-crystalline solids, Delft, 1964, Ed. J. A. Prins. North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1965 p. 376

* Laboratorium voor anorganische en physische chemie, Universiteit, Leiden.
** Thans Centraal Laboratorium TNO; zie ook dissertatie Duiser, Leiden 1964.

In the theory of rubberelasticity the stored elastic free energy is calculated as the change of free energy of a molecular network on deformation. The free energy of the network is calculated as the sum of the free energy values of a number of chains which are supposed to be deformed independently.

For the number of independent chains the number of chains between crosslinks is taken. This implies the assumption that the effect of the real deformation on the free energy of the network is the same as when the deformation should be performed by changing the coordinates of the crosslinks in accordance with the deformation, thereby considering these coordinates as being fixed before and after the deformation. Clearly the entropy of a network with crosslinks fixed on certain points in space is different from that of a network with crosslinks performing Brownian movement around the same points as mean positions. It is shown that also the effect of deformation on the entropy is different for the two networks.

GEE, A. W. J. DE: Zie Salomon.

GEE,* A. W. J. DE, G. SALOMON and J. H. ZAAT **: *On the mechanisms of MoS_2-film failure in sliding friction.*
Trans ASLE **8** (1965) 156.
CL Med. No. 197 en Metaal Instituut Med. No. 130.

* Metaalinstituut TNO.
** Thans TH Eindhoven.

The effect of oxygen on the life expectancy of a run-in molybdenum disulfide film under heavy load has been studied. Tested in argon, with only small quantities of oxygen present, the smooth running period is increased by at least two decades as compared to a test in oxygen.
Blister formation is an important phase in the gradual destruction of the lubricant film. Blisters of submicroscopic size can be traced with the electron microscope, and in the presence of oxygen macroscopic blisters are rapidly formed; their further history has been followed by cine-film. Oxygen promotes sintering of the individual particles to a continuous, smooth, and therefore highly reflective lubricant layer. This process is an essential condition for blistering.
No wear occurs during the smooth running period of MoS_2 lubrication. Graphite differs from MoS_2 in this respect and its much lower load-carrying capacity. The cine-film of graphite-lubricated surfaces indicated a rougher surface and the formation of smaller blisters. On addition of graphite to MoS_2, a sudden change in surface features occurs within narrow limits of graphite concentration. It seems that the addition of 15% by weight of graphite increases the total life expectancy of the MoS_2 film, but reduces the length of the smooth running period.

GEISS,* F., H. SCHLITT,* F. J. RITTER und W. M. WEIMAR: *Aanlyse von Polyphenylgemischen mit der Dünnschichtchromatographie. I. Qualitative Arbeiten.*
J. Chromatography **12** (1963) 469-487.
CL Med. No. 166.

* Euratom.

For the separation of polyphenyls alumina layers are most efficient. Th R_F values as well as the quality of the separations depend to a great extent on the hydrothermal conditions during drying and processing of the plates. The influence of the relative humidity and the temperature is elucidated by numerous experiments. Pre-conditioning at low relative humidities favours the separation of terphenyls, while pre-conditioning at higher humidities favours that of the „high boiling" polyphenyls.

GEISS, F.: Zie Ritter.

HARTEL,* J. and A. J. G. PLEUMEEKERS **: *A quantitative chromatographic determination of cysteic acid in amino acid mixtures on ion exchange papers.*
Anal. Chem. **36** (1964) 1021-1022.
CL Med. No. 169.

* Thans De Wit's Textiel Nijverheid N.V., Helmond.
** Thans Vezelinstituut TNO, Delft.

A new and rapid method for determining cysteic acid in a mixture of animo acids has been developed. For the separation, use is made of chemically modified paper containing quaternary ammonium groups. Quantitative determination can be done on the paper densitometrically as well as spectrophotometrically (after elution). The densitometric determination is rapid but not very exact. The spectrophotometric method gives more reproducible values with a relative standard deviation of 3%.

HAVINGA, R.: *Bereiding en eigenschappen van polyallenen. (Preparation and properties of polyallenes).*
Proefschrift Leiden (1964).
CL Med. No. 182.

A systematic investigation on the polymerization of allenes, using catalysts based on organo-aluminium compounds — vanadium oxytrichloride combinations, and on the structure and properties of the solid polymers obtained, has been carried out.
As regards the polymerization of allene, a decrease in polymerization activity was noticed at decreasing order of alkylation of the aluminium alkyl: $AlR_3 > AlR_2X > AlRX_2$ (R = ethyl or isobutyl, X = halogen). Compared with other aluminium trialkyls, trimethylaluminium showed a very low activity. For the Al (i-Bu)$_3$-$VOCl_3$ system, the effects of catalysts ratio, reaction time and temperature have been studied. A sharp decrease in activity was observed when the allene was contaminated with small amounts of propyne.
Of the homologues investigated, butadiene-1,2, hexadiene-1,2, 3-methylbutadiene-1,2, 3-methylpentadiene and pentadiene-2,3 could be converted into soluble, solid polymers, whereas 2-methylpentadiene-2,3, tetramethylallene and tetraphenylallene were stable under the polymerization conditions. The following order of polymerization activity was observed:

$CH_2=C=CH_2 > R_1CH=C=CH_2 > R_1R_2C=C=CH_2 \geqslant R_1CH=C=CHR_2 > R_1R_2C=C=CHR_3 \sim R_1R_2C=C=CR_3R_4$; R = alkyl ($C_1$—$C_3$).

The polymers of allene are generally highly crystalline and melt between 115 and 125°. They are practically completely soluble in hot halogenated aromatic solvents. They are sensitive to oxidation and decomposition. Their poor stability interfered with viscosity measurements. The data obtained suggest, however, that the changes in viscosity are interrelated with the changes in yield at the varying polymerization conditions applied. The polymers of the homologues of allene were obtained as amorphous solids, with the exception of poly-3-methylbutadiene-1,2, which was fairly crystalline. All polymers became coloured on standing.
Infrared spectra of the polymers showed the following features:

(a) in the polymers of allene, butadiene-1,2 and hexadiene-1,2 the vinylidene groups occurred as the main unsaturation. In polyallene, however, appreciable amounts of vinyl and internal cis-unsaturated groups were also present in all polymers investigated.

(b) the vinylidene group was practically completely absent in the polymers of 3-methylbutadiene-1,2 and 3-methylpentadiene-1,2.

(c) the spectrum of polypentadiene-2,3 is in accordance with the presence of tri-substituted ethylene groups.

As regards the polymerization mechanism, it is assumed that active catalysts are formed under conditions favouring the formation of vanadium (II or III)-aluminium complexes of a relatively low solubility and stability. Each polymerization step is assumed to start with a co-ordination of the allene with the vanadium centre. This is followed by a rearrangement ment in which the monomer is inserted into the growing polymer chain. With monomers of the type $R_1CH=C=CH_2$ this coordination occurs predominantly at the non-terminal double bond, whereas in the case of $R_1R_2C=C=CH_2$ the coordination is mainly at the terminal bond of the allenic system. In the case of allene, it is assumed that the chain grows at the central carbon atom of the monomer unit. Vinyl and internal double bonds may have been formed as a result of isomerization of the chain end by a proton shift.
The physical structure of the polymers of allene has been studied in some detail by X-ray analysis. In general, three phases appear to exist in the polymers, viz. two crystalline phases and an amorphous phase. The amounts in which these phases occur in the polymer could be controlled by a proper choice of the polymerization conditions (i.e. temperature of polymerization) as well as by subjecting the polymers to treatments with certain solvents and temperatures. It is concluded that the physical structure of a polymer depends on two factors, viz. the rate of formation of the individual phases and their stabilities under the conditions of the experiment.

Note

The main part of this thesis forms the contents of three papers on the „Chemistry of propadiene, part V-VII" proposed for publication in Rec. Trav. Chim.

HAZEU, W.: *De ontwikkeling van een schimmeltoets voor kunststoffen.*
Plastica **10** (1964) 483-487.
CL Med. No. 185.

The scope and principles of a fungus-resistance test for plastics are discussed. Some attention is given to the growth-requirements of fungi. The possibilities of the test method are illustrated by some figures obtained for PVC foil, plasticized with di-iso octyl-sebacate, after different test periods.

HAZEU, W. and H. A. WATERMAN: *Evaluation of the microbial degradation of plastics by the vibrating-reed method.*
International Biodeterioration Bulletin **1** no. 1 (1965) 43-51.
To be republished in TNO-Nieuws **20** (1965) no. 12. In the press.
An apparatus for the determination of the dynamic elasticity modulus of plastics, according to the vibrating-reed principle, is described. Its application is illustrated with some experimental results.

HAZEU, W. and H. J. HUECK: *Changes of humidity inside packages due to environmental conditions.*
Lecture given at the Symposium on microbiological deterioration in the tropics, London April 1965.
To be published in a monograph: Microbiological deterioration in the tropics. Publishers: Society of Chemical Industry.
Laboratory experiments were carried out in order to study the influence of outside conditions on the relative humidity inside closed packages.
In a first series of experiments, plastics packages containing wool or cotton were stored at constant, high humidity and temperature. The relative humidity inside the packages showed a gradual increase with time; this seems to be a rather long term effect.
In a second series of experiments, the influence of temperature fluctuations was studied. To prevent any loss of moisture, cotton and wool were packed in glass containers. Only limited variations in relative humidity, occurring within one day, were found.
In a third series of experiments, a 5-15 °C. temperature gradient between top and bottom of the contents was maintained. Under these conditions, considerable differences in relative humidity for several parts of the package could be observed within a few days.
A practical consequence of these findings is that, when packaging goods with water-impermeable materials, a rather large safety margin must be maintained with respect to the critical relative humidity level at which mildewing may occur.

HAZEU, W. and H. J. HUECK: *The use of β-propiolactone for the sterilization of heat-labile materials.*
Antonie van Leeuwenhoek. In the press.

A short literature survey on chemical sterilization with β-propiolactone is given. The auto-inactivation of this compound in aqueous solution appears to be one of its main advantages. Time-kill studies have been carried out with bacterial cells and spores, and with fungal spores. The compatibility of B.P.L. with textiles and plastics was also studied to some extent. It is concluded that heat-sensitive materials may be sterilized with a 1.0% aqueous solution of B.P.L. within one hour at room temperature. The compatibility of B.P.L. with the materials studied appears to offer no great problems.

HESLINGA,* A. and A. SCHORS: *Phenolic-Formal Resins.*
J. Appl. Polymer Sci. **8** (1964) 1921-1939.

* Kunststoffeninstituut TNO.

A new method of curing phenolic novolac resins by means of cyclic formals under the catalytic influence of strong acids is given. It was proved that the formals react with the novolac molecules to form a highly crosslinked resite structure. As a practical consequence of this novel curing process it is possible to use the news resins at low or contact pressures in molding operations. The physical properties of the end products in general resemble those of the standard phenolic casting resins.

HEIJBOER, J.: *Mechanical properties and molecular structure of organic polymers.*
Proc. Int. Conf. Physics of non-crystalline solids, Delft (July 1964). Ed. J. A. Prins, North-Holland Publ. Co., Amsterdam 1965. p. 231;
CL Med. No. 204.

Mechanical properties cover quite a range of phenomena: from the small deformations in the so-called linear region

(strain proportional to stress) through the large deformations (eventually including yielding up to the breaking (ultimate properties). This lecture only deals with small deformations. Depending on the type of deformation, the modulus is given as shear modulus, G, Young's modulus, E, or modulus in compression, K. For a complete description of an isotropic material two quantities are required.
For polymers the modulus depends on the time that the stress is applied ,this behavious is called visco-elastic. Both creep experiments and periodic loading (dynamic experients) are especially applied to polymers. For the measurement in different frequency ranges, different techniques are required (forced vibration, free vibrations, resonance vibration, wave propagation). It is much easier to vary the temperature for one experimental technique. For materials with one main relaxation process, a thermo-rheologically simple material, this gives sufficient information, as in this case a time-temperature shift may be applied (WLF equation). For materials with more relaxation processes a more complete description can be given by a modulus-frequencytemperature model, or by a contour diagram.
The main transition for amorphous polymers, the glass transition, is connected with the onset of the co-operative movement of bigger chain parts. The effect of structural features, such as chain stiffness, polarity, flexible side chains, stiff side chains, on the glass transition will be illustrated. The examples chosen will be mainly methacrylate polymers (polymethyl methacrylate, polyethl methacrylate, poly-n-butyl methacrylate, poly-tert-butyl methacrylate, polycyclohexyl methacrylate, polyphenyl methacrylate). The importance of steric factors will be stressed.
Secondary transitions in the glassy region originate from relaxational movements of smaller groups of atoms. These movements may be located in the main chain (e.g. for polycarbonates), or in side groups (e.g. cyclohexyl groups). Some motions are influenced by the molecular environment, others are not. This will be illustrated for the secondary maximum of polymethyl methacrylate on copolymers with styrene, α-methylstyrene and methylacrylate. The motion of the saturated hydrocarbon six-ring is practically not influenced by the molecular environment. In this case, the relaxational movement is well-defined it is a transition of one chair form to the other. Also other saturated hydrocarbon rings show movements: the eight-membered ring has a relaxation mechanism analogous to that of the six-membered ring, whereas the seven and five-membered rings have relaxation mechanisms situated at much lower temperature and with lower activation energies.
For the elucidation of the molecular mechanism of relaxationaal processes in the glassy region, two methods are of special importance: gradual change of chemical composition and comparison of mechanical data with information from other techniques, such as dielectric measurements, nuclear magnetic resonance and differential thermal analysis.
Although there is growing understanding of the molecular processes connected with secondary transitions, we are still far from calculating quantities such as modulus and damping for amorphous polymers from molecular theories.

HEIJBOER, J.: *Study of the movements of cycloalkyl sidegroups in poly(methacrylates) by dynamic mechanical measurements.*
Intern. Symp. macromolecular chemistry, September 1965, Praag.

The chair-chair transition of the cyclohexyl group (six-ring) is evident from dynamic mechanical measurements. It gives rise to a damping peak at about —80 °C for 1 Hz. The activation energy for this movement is 11½ kcal/mole (J. Heijboer, Kolloid Z. **148** (1956) 36).
Recently transitions have also been found for the eight-membered ring, the seven-membered ring and the five-membered ring. The eight-ring shows a damping peak at about —100 °C for 1 Hz. The activation energy is about the same as for the six-ring. The seven-ring and the five-ring show dispersions at very low temperatures (respectively about —170 °C, 1 Hz, and below —190 °C, 1 Hz.) The activation energies for the movement of these rings are much lower than that for either the six-or eight-ring.

HEIJBOER, J.: *Dynamic mechanical properties and impact strength.*
Intern. Symp. macromolecular chemistry, September 1965, Praag.

The relationship between the dynamic mechanical properties, especially the mechanical losses (damping), and impact strength will be discussed.
A low temperature damping peak often indicates the temperature at which a polymer changes from brittle to tough. However, this only applies if the damping peak originates from a molecular movement in which the main chain takes part locally. If the low temperature damping peak is due to a movement of sidegroups, the peak is not indicative of a high impact strength at room temperature.
Moreover, some polymers do have high impact strength at room temperature without showing a low temperature damping peak. Some examples will be given.

HEIJBOER, J.: Zie Bussink.

HUECK, H. J.: *The biodeterioration of textiles and its prevention in antiquities and works of art.**
TNO-Nieuws **20** (1965) 301-307.
CL Med. No. 201.

The problems offered by the attack of micro-organisms and insects on antiquities and works of art containing textiles accomodated in musea are considered from the point of view of an industrial technologist. The main organisms causing biodeterioration in textiles are reviewed, and some relevant details of their life-cycle presented.
The environmental conditions under which biodeterioration of textiles occurs are discussed, and some conclusions as to their importance for the prevention of outbreaks of textile pests are presented. Methods of control for biodeterioration-organisms are reviewed paying attention to both preventive and curative measures.

* Lecture held at the „Conference on Textile Conservation" of the „International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works", Delft 6-11 July, 1964.

HUECK, H. J. and J. VAN DER TOORN: *An interlaboratory experiment with the soil burial test.*

International Biodeterioration Bulletin **1** no. 1 (1965) 31-40.
To be republished in TNO-Nieuws **20** (1965) no. 12. In the press.
A review is given of an interlaboratory experiment on the soil burial test. It is shown that for untreated fabric the breakdown can be easily described and compared on the basis of the formula of the logistic curve. Results for fabric impregnated with Cu-naphthenate were rather erratic, mainly due to insufficient experimental data being available.
A few suggestions for future experiments along these lines are made.

HUECK, H. J.: *The biodeterioration of materials as a part of hylobiology.*
Materialien und Organismen, Duncker und Humblot, Berlin, **1** 1965 1 (in the press).

The biodeterioration of materials is considered from the point of view of a biologist. As such it is part of hylobiology which deals with the biotic phenomena associated with materials.
It is discussed that phenomena of biodeterioration have some resemblance with phenomena of human and plant-disease. Also in the methodological approach they have something in common. Differences and similarities are reviewed in some detail.
On the basis of the notions thus formed it appears to be possi-

ble to provide a systematic description of the biodeterioration of materials as a part of hylobiology. Symptomatology, including diagnosis, etiology, biodeteriogenesis and the ecology of biodeterioration are stated to constitute important aspects of any case of biodeterioration. The necessity of the application of the Kochian principles to the study of the biodeterioration of materials is stressed. Attempts at providing adequate descriptive terms for the description of biodeterioses are made.

HUECK, H. J. and J. LA BRIJN: *Mothproofing properties of insecticides. I. Insecticides containing a chlorinated bridged cyclohexane nucleus.*
J. Soc. Dyers Colourists **81** (1965) 158-161.
CL Med. No. 205.

The insecticides endosulfan and Alodan, which are structurally related to dieldrin, have been compared with it in respect of mothproofing properties. Both insecticides have been found to be active mothproofing agents, but only endosulfan gives an effect with similar resistance to washing and dry-cleaning to that imparted by dieldrin, which makes it a possible agent for use in durable mothproofing treatments.

HUECK, H. J.: Zie Hazeu.

HUECK, H. J.: Zie Van der Toorn.

HULDY, H. J.: *Gas permeability apparatus for films and sheets.*
J. Appl. Polymer Sci. **8** (1964) 2883-2898.
CL Med. No. 192.

An apparatus for measuring the gas permeability of films and sheet material has been developed at the Central Laboratory TNO, Delft (The Netherlands). The apparatus consists of a high vacuum unit, connected to six film holders of a new design and construction. The pressure of the gas which permeates through the film in a constant volume, is measured with the aid of McLeod manometers. The apparatus was developed for rapid, accurate measurements of materials of very low permeability, but it is also suitable for films of high permeability. The range of permeabilities to be measured is between 10^{-7} and 10^{-13} cm^3 (S.T.P.)-film thickness/cm^2-sec.-cm.Hg. The measuring time for the 10^{-13} range is about 6 hr. (for plastic laminated with aluminium) and for the 10^{-7} range is about 15 min. (for polyethylene). Measurements can be executed simultaneously on six heads and easily at various temperatures and relative humidities. The apparatus is suitable both for research purposes and for routine measurements in industry.

ISINGS, J.: *The influence of stress and deformation on the structure of the cotton fiber.*
Textile Research J. **34** (1964) 236-246.
CL Med. No. 170.

The influence of torsion and stress on the structural elements of Bobshaw and Deltapine cotton was investigated. Slip phenomena between growth layers wer noted; in particular, that between the winding layer and the outer secondary growth layers seems to be important. Changes in the fiber due to torsion and longitudinal stress are discussed. Treatment of the fibers with dimethylol ethylene urea or melamine formaldehyde was found to have a distinct influence on the torsion behavior of the fiber. The usefulness of special optical techniques, particularly near-dark field, fluorescence dichroism, and ion etching is discussed. The ion etching method can be successfully used to locate resin or cross-links in the cotton fiber.

ISINGS, J.: *Combined fluorescence dichroism and polarization microscopy of cotton fibres under stress.*
The Microscope. In the press.

With the aid of fluorescent staining it is possible, in a microscope specially adapted to this purpose, to investigate the fluorescence dichroism of the cotton fibre. As a rule, the S and Z spiral parts can thus clearly be seen. The staining is clearly visible in the outer growth layers. Combination of fluorescence microscopy and polarization microscopy with micro-stress experiments shows slip phenomena between the growth layers during stress. These slip phenomena are clearly visible in fibre parts in which a part of one spiral derection is well developed in the outer layers, while in the inner layers this spiral part does not coincide for the different layers. The phenomena described are probably important for mercerization under tension.

JANESCHITZ-KRIEGL, H. und U. DAUM: *Einige neue Aspekte für die quantitative Interpretation der Strömungsdoppelbrechung.*
Samenvatting voordracht „Makromolekulares Kolloquium", Freiburg, maart 1965.

(For English version of this abstract see „Augew. Chemie, Intn. Ed." 1965, in the press).

Im allgemeinen sind zwei Merkmale für die Fliesseigenschaften von Lösungen und Schmelzen makromolekularer Substanzen charakteristisch: a) die Abhängigkeit der Viskosität vom Geschwindigkeitsgefälle; b) das Auftreten elastischer Spannungen. Das Verhalten verdünnter Lösungen dürfte noch am einfachsten zu beschreiben sein. Auf jeden Fall kann dann die Wechselwirkung zwischen den Molekülen ausser Acht gelassen werden. Als weitgehend realistisches und doch der Rechnung zugängliches Molekülmodell darf die elastische Perlenkette betrachtet werden. Die einzelnen Perlen dieser Kette denkt man sich durch hypothetische Federn mit statistischer Rückstellkraft zusammengehalten („subchain model"). Auf Grund dieses Modelles wurde eine bekannte Theorie entwickelt (B. H. Zimm). Bemerkenswert ist allerdings, dass durch diese Theorie nur ein Gebiet erfasst wird, in dem die Viskosität unabhängig vom Geschwindigkeitsgefälle ist.
Als ausgezeichnetes Hilfsmittel für die Beurteilung der elastischen Eigenschaften erweist sich die Untersuchung der Strömungsdoppelbrechung. Mit ihrer Hilfe kann die während der Strömung auftretende mittlere Knäuelaufweitung berechnet werden (A. Peterlin). Diese Grösse kann als (reduzierter) Beitrag des Einzelmoleküles zur (elastischen) Zugspannung in der Richtung der Strömung aufgefasst werden. Die experimentellen Ergebnisse an Lösungen anionischer Polystyrole zeigen, dass die Theorie von Zimm bis zu einer Knäuelaufweitung gilt, die einer mittleren Vergrösserung des Endpunktabstandes um ungefähr 10% gegenüber dem Ruhestande entspricht. Ueberraschenderweise können noch innerhalb dieser Aufweitung Zugspannungen erwartet werden, die ihrer Grössenordnung nach den Schubspannungen entsprechen. (Nach dieser Theorie nimmt die Schubspannung linear mit dem Gefälle zu (konstante Viskosität), während die Zugspannung quadratisch anwächst).
Für polydisperse Substanzen werden die Verhältnisse komplizierter. Die der Zugspannung entsprechende Knäuelaufweitung stellt eine effektive Grösse dar, die mit Hilfe eines Polydispersitätsfaktors auf die mittlere Aufweitung der Moleküle zurückgeführt werden kan (A. Peterlin). Die Grösse des Polydispersitätsfaktors nimmt mit der Breite der Molekulargewichtsverteilung stark zu und hängt bei breiter Verteilung entscheidend von der genaueren Form der Verteilungsfunktion ab. Als Beispiel wird Marlex 5065 (lineares Polyethen) angeführt. Für dieses Material kann auf Grund der Strömungsdoppelbrechung seiner Lösungen in Trans-Dekalin bei 135 °C z.B. das Vorhandensein einer Schulz-Verteilung ausgeschlossen werden.

JANESCHITZ-KRIEGL, H.: *Einige Betrachtungen über die Grundlagen des Strangpressens von Polymeren.*
Kautschuk und Gummi Kunststoffe 17 (1964) 21-26.
CL Med. No. 161.

Some fundamental aspects of polymer extrusion.
TNO-Nieuws **19** (1964) 815-822.
CL Med. No. 161A.

Three aspects were thought to be important:

1. Capillary flow of polymer melts.
2. Screw performance under nearly isothermal conditions.
3. Heat transfer in the screw channel.

1. The development of a slit viscometer is reported. The flat wall of a slit capillary, one side of the rectangular cross-section being large compared with the other side, permits the use of electric pressure gauges fitting with their end surfaces in this wall. An exactly linear pressure drop was found in this capillary for the polyethylenes investigated. No exit effects were noticeable. Entrance effects wer not yet investigated in detail.

2. Calibration on the output of the metering section of a screw extruder was carried out under nearly isothermal conditions with capillaries of various diameters in the die head. A vent in the barrel prevented any influence of the transition section of the screw on the polymer transport in the metering section. At low screw speeds (down to 0.5 r.p.m.) the volume output or a low density polyethylene (M.I.2.) was practically equal to that of a Newtonian oil, irrespective of the extreme difference in viscosities. At the maximum screw speed, i.e. 100 r.p.m., the output of the polyethylene was never more than twice that of the oil.

3. Heat transfer measurements wer carried out with a measuring unit fitting in the axial bore of the metering section of the screw, or in a hollow cylinder mounted at the tip of a shorter screw. This cylinder forms an annular gap with the internal barrel surface. The measuring unit contains a basic heating coil, its heat production being calculated from the electric input. An additional heating coil prevents axial heat flow in the screw.
   The heat transfer through the annular gap, as determined at zero speed, yields a reasonable value of the heat conductivity of the polymer melt. Using the screw, the heat transfer at zero speed is increased to about twice the value obtained with the gap. This must be due to the contact of the screw land with the barrel. At finite screw speed the heat transfer is further increased. Measurements are disturbed by frictional heat production.
   Heat transfer measurements with the aid of a temperature probe for flowing polymer melts are reported.
   The increase of temperature in the measuring unit mentioned is determined as a function of viscous heating in the gap or in the screw channel. This internal temperature is very close to the maximum temperature in the melt, even when a considerable heat flow occurs through the screw land.
   On the basis of this knowledge a system for practical temperature control has been developed. By suitable shaping of the barrel, and by the arrangement of adequate heating elements, the necessity for additional heating in the screw could be eleminated.

JANESCHITZ-KRIEGL, H.: *Warmte-overdracht in de schroefextruder.*
De Ingenieur (1965). **77** (1965) Ch. 77-83.
CL Med. No. 209.

JANESCHITZ-KRIEGL, H.: *Flow birefringence of polystyrenes with narrow molecular weight distributions.*
Kolloid-Z. **203** (1965) 119-125.
CL Med. No. 207.

The samples investigated were three anionic polystyrenes with molecular weights of 0.388 x 10^6, 1.14 x 10^6 and 1.59.
Flow birefringence and extinction angle were determined as functions of the velocity gradient for dilute solutions in monobromo-benzene.
The results were plotted in terms of coil expansion according to A. Peterlin. At low velocity gradients, the obtained expansions are in good accordance with the expectation based on the perfectly flexible subchain model (B. H. Zimm). When the extension of the average end to end distance of the coil is greater than 5%, further expansion of the coil with increased velocity gradient occurs at a lower rate than predicted by the said theory. No agreement, however, was found with the theoretical results obtained by R. Cerf with respect to the kinematic stiffness of the chain molecules.

JANESCHITZ-KRIEGL, H. and R. NAUTA: *Rotor unit for measuring flow birefringence in a wide range of temperatures.*
Proposed for publication in J. Sci. Instr.

A description is given of a concentric cylinder apparatus useful for the measurement of flow birefringence of dilute polymer solutions in a wide range of temperatures. Special features of this apparatus are cylinders of black glass, a pump for internal circulation of the investigated solution, cuvette-shaped windows, a slide bearing for the rotor and a thin driving shaft. Some measuring results are given.

JANESCHITZ-KRIEGL, H.: Zie Daum.

JANESCHITZ-KRIEGL, H.: Zie Wales.

JUPPE, G.: Zie Otto.

KOLMESCHATE, G. J. VAN: *Emission in spectrography.* „Practical Instrumental Analysis", Editors J. Krugers and A. I. M. Keulemans, Els. Publ. Co., Amsterdam (1965) 48-55.
CL, Analytisch Centrum, Med. no. 199.

Principle: Emission spectrography is based on an measurement of the energy of the light that is emitted by atoms, excited by an electric discharge.

Advantages: A rapid method. A very small quantity (e.g. 5 mg) of substance is all that is required for an extensive analysis. The procedure is applicable to solids and solutions. The sensitivity can be very high if the form of the discharge, the condition of the sample and its preliminary treatment (say by pre-concentration) are properly chosen. The photographic plate or film resulting from the determination may be kept as permanent record.

Disadvantages: The intensities of the spectral lines of an element are influenced by the presence of other elements (the „matrix effect").

KRUISSINK, CH. A.: Zie Staverman.

KRUISSINK, CH. A.: Zie Van Duin.

LANTING,* S. S. and H. A. WATERMAN *: *An apparatus for the measurement of Young's modulus and internal friction of metals.*
J. Sci. Instr. **41** (1964) 605-608.
CL Med. No. 183.

* Noordelijk Technisch Instituut TNO, Groningen.

An apparatus is described for the measurement of Young's modulus and the internal friction of metals in the kilocycle per second range. Measurements can be carried out in the temperature range from 100 to 430 °K. The apparatus is based on a device recently described. Modifications consist mainly in an improved clamping device and in the addition of a simple electronic circuit for evaluating the internal friction. An electronic counter is used to determine the resonance frequency.

LANTING,* S. S., A. OSKAMP * and H. A. WATERMAN *: *A simple cryostat for laboratory use.*
J. Sci. Instr. In the press.

* Noordelijk Technisch Instituut TNO, Groningen.

LONDEN,* A. M. VAN en P. DE WOLF: *Een onderzoek van enige moeilijk verzeepbare bindmiddelen toegepast in scheepsverven. (Investigations into the use of some shipbottom paints, based on scarcely saponifiable vehicles).*
Comm. No. 11C (C 13/4c) Studiecentrum TNO voor Scheepsbouw en Navigatie.

* Paint Research Institute TNO.

The use of some scarcely saponifiable materials as binders in shipbottom paints has been investigated by means of laboratory tests, raft tests and ships'trials.
Vinyl-resin and chlorinated-rubber have given the best results. The use of a washprimer has clearly shown a favourable effect on the behaviour of all paint-systems involved.
The drawbacks of raft tests and ships'trials have been found once more. Concerning the desintegration of the paint coats, an obvious correlation has been shown between laboratory tests and ships'trials.
The authors insist upon a new research programme to obtain a better insight into the desintegration of coatings during ageing in sea-water.

LOOYENGA, H.: *Dielectric constants of heterogeneous mixtures.*
Physica 31 (1965) 401-406.
CL Med. no. 195.

The equation of Bruggeman and that of Böttcher for the dielectric constant of a heterogeneous system are reconsidered. A theoretical model is designed from which both formulae can be derived.
A refined use of the same model yield an apparently more general equation for the dielectric constant of a mixture, namely $(\mathcal{E}1/3 - \mathcal{E}_1\ 1/3)/(\mathcal{E}_2\ 1/3 - \mathcal{E}_1\ 1/3) = v_2$, where v_2 = the volume fraction of the dispersed component, ε_2 = the dielectric constant of this component and ε_1 = the dielectric constant of the other component. Comparison with experimental data indicates that the new equation performs very satisfactorily.

LOOYENGA, H.: *Dielectric constants of homogeneous mixtures.*
Molecular Phys. In the press.

A new simple formula for the dielectric constants of homogeneous mixtures is derived. This formula contains expression $(\varepsilon^{1/3} - 1)$ instead of the usual quantity $(\varepsilon-1)/(\varepsilon+2)$ (Clausius-Mosotti, Debye). Similarly, function $(n^{2/3}-1)$ replaces $(n^2-1)/(n^2+2)$ in the Lorentz-Lorenz formula.
The application of the resulting modified definitions of molar refraction and of molar polarization is discussed on the basis of experimental data.
The determination of dipole moments of organic molecules can be improved by the use of this new formula. No additional parameters are needed, and calculations are as simple as in the usual Debye method.

LOOYENGA, H.: Zie Van Beek.

LOOYENGA, H.: Zie Coulson.

LOOYENGA, H.: Zie De Vries.

MEYER, Mej. G. M.: Zie Ritter.

MEYER, A. C.: Zie Platzek.

NAUTA, R.: Zie Janeschitz-Kriegl.

NEDERVEEN, C. J. and F. R. SCHWARZL: *Corrections for shear and rotary inertia on flexural vibrations of beams.*
Brit. J. Appl. Phys. **15** (1964) 323-325.
CL Med. No. 168.

Different correction formulae for the influence of shear and rotary inertia on flexural vibrations of freely supported beams are compared with the exact solution. It appears that in most cases a simple formula is sufficient because of the appearance of a constant which is not accurately known, viz. the shear deflection coefficient.

NEDERVEEN, C. J.: *Calculations on location and dimensions of holes in a clarinet.*
Acustica **14** (1964) 227-234.
CL Med. No. 171.

For a cylindrical woodwind and in particular for a clarinet, methods are derived to calculate location and diameter of the holes. In a simple way the calculations are carried out for each hole separately, and independently of the other holes. Corrections are introduced for the influence on the resonance frequency of the overblowing hole and of the row of closed holes in the main tube.
The usefulness of the formulae is proved by calculating all holes of a B-flat-Boehm-clarinet.
It appears that if the clarinet is assumed to be cylindrical from the top downwards, the pressure antinode is located at 7 mm below the top.
Some phenomena accompanying tuning of the clarinet are clarified.

NEDERVEEN, C. J.: *Overzicht van het Giorgistelsel.*
Ned. T. Natuurk. **30** (1964) 114-115.
CL Med. No. 176.

Het praktische eenhedenstelsel (MKSA-stelsel, Giorgistelsel, SI) begint snel veld te winnen. Vele publicaties werden reeds gewijd aan de omrekening van oude eenheden in dit nieuwe stelsel. Het hier gegeven schema (los bijgevoegd) wijkt enigszins af van de gebruikelijke tabellen en overzichten. Behalve de belangrijkste herleidingsfactoren bevat het een overzicht van de opbouw van het mechanische, elektrische en magnetische deel van het MKSA-stelsel. Bovendien zijn enige wetten en vergelijkingen voor het elektrische en magnetische deel van het stelsel in hun nieuwe gedaante weergegeven. Zodoende is dit schema nuttig voor hen, die het oude stelsel gebruikten en nog niet goed thuis zijn in het nieuwe stelsel.

NEDERVEEN, C. J.: Zie Schwarzl.

OSKAMP, A.: Zie Lanting.

OTTER, J. L. DEN: *A theoretical interpretation of melt fracture.*
To be published.

A possible explanation of melt fracture is, that at a critical shear stress the entanglement-network in the melt fractures by chain scission. In that case it is necessary that the stored deformation energy is sufficient to break all chains of the network in the fracture surface. The critical shear stress for melt fracture calculated with those assumptions is the same order of magnitude as the experimental value. Moreover, it is possible to calculate the frequency of the melt fracture in reasonable agreement with experimental values.

OTTER, J. L. DEN: Zie Wales.

OTTO, P. PH. H. L.: *Synthese van getritieerde chloramphenicol, uitsluitend in de aromatische kern gemerkt.*
Proc. Conf. on Meth. Preparing and Storing marked molecules, Brussels (1963), No. EUR 1625.e, 65-71 (Ned.); 799-805 (Eng.).
CL Med. No. 194A (Ned.); 194 (Eng.).

Met tritium gemerkt chloramphenicol, **D-threo-1-p-nitrophe**nyl-2-dichlooracetamido-propaandiol-1,3, waarbij de tritiumatomen zich uitsluitend in de aromatische kern bevinden, is bijzonder geschikt voor de bestudering van de antibiotische werking van deze verbinding. Met tritium kunnen de hoge specifieke activiteiten, die voor zulke onderzoekingen vereist

zijn, bereikt worden. De nitrogroep oefent een desactiverende werking uit op de electrofiele uitwisseling van de waterstofen tritiumatomen van de benzeenkern, zodat de kans op uitwisseling van tritium tegen waterstof uit andere moleculen in het biochemische systeem, gering is.
Voor de synthese van gemerkte chloramphenicol werd onderzocht in hoeverre het mogelijk is om tritium door uitwisseling in te voeren in D-threo-1-phenyl-2-amino-propaandiol-1,3-0,0,N-triacetaat. Deze verbinding heeft reeds de stereochemische configuratie van chloramphenicol en op betrekkelijk eenvoudige wijze kan chloramphenicol hieruit gesynthetiseerd worden. De waterstofatomen van de benzeenkern zijn niet gedesactiveerd, omdat de nitrogroep ontbreekt. De uitwisseling werd bestudeerd in zuur milieu. In een mengsel van getritieerd azijnzuur en perchloorzuur treedt een aanzienlijke ontleding op onder omstandigheden waarbij de waterstof-tritium uitwisseling nog gering is, doch met getritieerd azijnzuur en platina als katalysator kan tritium in voldoende mate in de aromatische kern worden ingevoerd, zonder dat ontleding optreedt. Door nitrering, hydrolytische afsplitsing van de acetylgroepen en dichlooracetylering verkrijgt men gemerkte chloramphenicol. Specifieke activiteiten van 10 mc/mM kunnen volgens deze methode worden bereikt.
Uit de nauwkeurig bepaalde specifieke activiteiten van het radiochemisch zuivere chloramphenicol en het daaruit door oxydatie verkregen p-nitrobenzoëzuur volgt, dat alle radioactiviteit zich in de aromatische kern bevindt.

OTTO, P. PH. H. L.: *Thin-layer chromatography of radioactive substances.* In „Practival Instrumental Analysis", Editors J. Krugers and A. I. M. Keulemans, Els. Publ. Co. Amsterdam (1965) 98-110.
CL Med. no. 200.

Principle: The advantages of an effective chromatographic separation and of a sensitive and qualitative radiation detection are combined.
Advantages: Thin-layer chromatography is a simple, rapid method. An analysis requires but little of the, often valuable, radioactive material. The limit of detection is low, and a quantitative determination of the radioactive elements is possible. The facilities for preparative separation are excellently suited to preparations of radioactive substances on a micro, or semi-micro scale (amounts in the order of 10 mg).
Disadvantages: The thin layer of sorbing material is easily damaged.

OTTO, P. PH. H. L. and G. JUPPE *: *Synthesis of tritiated P-terphenyls, labelled at specific positions.*
J. labelled Compouds. (1965) 113-127.
CL Med. No. 208.

* Euratom, CCR, Ispra, Italy.

The tritiated compounds p-terphenyl-4-T, -3-T, -2-T and -2'-T are synthesized by catalytic reduction of the corresponding bromo-p-terphenyls with tritium gas under mild conditions. For each of the labelled p-terphenyls, the activity distribution over the positions in the molecule is determined by degradation.

PALS, D. T. F.: Zie Staverman.

PARMENTIER, J. H.: *Liquid scintillation measurements.*
In „Practical Instrumental Analysis", Editors J. Krugers and A. I. M. Keulemans, Els. Publ. Co. Amsterdam (1965) 111-116.
CL Med. no. 200.

Principle: A radioactive substance to be determined is dissolved in a scintillation liquid. The radiation emitted causes flashes of light in this liquid. These flashes are detected by one or two photo-multiplier tubes and are electronically recorded.
Advantages: Rapid and simple measurement, with a high efficiency, of radioactive istotopes such as ^{14}C and tritium, which are generally more difficult to determine by other methods. The limit of detection for tritium is about 5 disintegrations/sec (1.3×10^{-10}C).
Disadvantages: The apparatus is fairly costly, even in its simplest form. The determination of substances insoluble in the scintillation liquid and of highly-coloured bodies is less easy and accurate, sometimes even impossible, as is also the case with substances that affect the production of light in the detection medium.

PARMENTIER, J. H.: *Enige overwegingen bij de synthese van radioactief gemerkte, organische verbindingen.*

Voordracht Chemische Kring 's-Hertogenbosch 1 april 1965.
De keuze van een syntheseweg voor een gemerkte verbinding wordt in het algemeen bepaald door de volgende faktoren die elk nader toegelicht zullen worden.

1e. De gewenste specifieke activiteit van de verbinding.
2e. De gewenste plaats van markering.
3e. Beschikbare uitgangsprodukten.
4e. Opbrengsten.

PARMENTIER, J. H.: *Tritium labelling of amino-acids and peptides by the Wilzbach method. Part. I. Racemization of L-valine during exposure to tritium gas.*
J. labelled Compounds **1** (1965) 93-101.
CL Med. No. 206.

Optically pure L-valine was labelled with tritium bij the Wilzbach method. Only 4% of the activity of the radiochemically pure valine was found in D-valine. This figure was determined by reverse istotope dilution.
The suitability of this method for valine was tested, with good results, with DL-valine also labelled by the Wilzbach method.

PEER, H. G. and A. SCHORS: *Chemistry of propadiene. II The adition of dichlorocarbene to propadiene.*
Rec. Trav. Chim. In the press. (For part I see CL Med. No. 122).

The addition of dichlorocarbene to propadiene was investigated. The reaction between dichlorocarbene obtained from chloroform and K-t-butoxide and propadiene leads to tarry products. When generated by thermal decomposition of Na-trichloroacetate, the dichlorocarbene reacts with propadiene yielding 1,1-dichloro-2-methylene cyclopropane. The structure of this compound was established by means of IR and NMR spectroscopy and confirmed by chemical means.

Chemistry of propadiene. III The addition of nitrosylchloride to propadiene.
Rec. Trav. Chim. In the press.

In contrast to the addition of nitrosyl chloride to olefines, yielding chloro-nitroso-addition products, the reaction of propadiene and nitrosyl chloride leads to the formation of 1,3-dichloro acetone. The reaction sequence involved is discussed.

Chemistry of propadiene. IV The addition of formaldehyde to propadiene.
Rec. Trav. Chim. In the press.

The addition of formaldehyde to propadiene in aqueous H_2SO_4-solution is described. With an excess of formaldehyde an interesting reaction takes place in which eight molecules of formaldehyde are added to 1 molecule of formaldehyde. The resulting product 2,4,10,12,15 pentaoxadispiro (5.1.5.3) hexadecan-7-one is identical with one obtained earlier by exhaustive hydroxymethylation of acetone.
Further coincidence for its structure based on NMR and MS spectral data, is given.

PLATZEK, P. and A. C. MEYER: *Choice of most suitable radiation characteristics for any given gauging problem.*
Voordracht 3e Atoom Conferentie, Genève, 1964 Eur. 2221 e (1965).
Proc. Conf. in press and Euratom report.

Gauging mostly aims at detection or measurement of mass *differences,* rather than at determination of an average mass

as such. In this respect level indication may be considered as a gauging problem as well, in addition to thickness- or density (difference!) measurements.
A mass deviation Δx from average mass x must be detected or measured by means of a signal difference ΔN significantly larger than possible statistical signal fluctuations. This aim must be achieved in a given maximum time interval t. The available tools are isotope sources of different radiation characteristics such as mass attenuation coefficient and source strength.
When secondary effects as heterogeneity of radiation, scattering, source dimensions, detector response etc. are neglected, β- as well as γ-radiation can in first approximation be supposed to obey the same exponential attenuation law. Simple theoretical considerations then show that the average object mass alone determines the choice of an optimum radio-isotope (c.q. mass attenuation coefficient of principal radiation). In consequence, the required source strength depends on

1. minimum mass difference to be detected (Δx);
2. accuracy wanted ($\Delta N/\sqrt{N_x}$);
3. measuring time;
4. geometry and detector efficiency.

On the ground of the assumption that $\Delta N/\sqrt{N_x}$ should at least be equal to 5, a graph has been constructed to read the required signals (= total count = count rate x measuring time) for optimum as well as for non-optimum conditions.
Experimental data show to which extent the simplifying assumptions are valid. They justify the trial to consider all mass-difference measurements by means of high-energy radiation as a general problem, which can, in spite of the large variation in objective, in practice always be approached in essentially the same way.

PLEUMEEKERS, A. J. G.: Zie Hartel.
PUL, B. I. C. F. VAN: Zie Van Beek.

RITTER, F. J.: *Light-induced oxidation and halogenation of Δ^4-3-keto-steroids in halogenated solvents.*
Nature **202** (1964) 694-695.
CL Med. No. 178.

During experiments aimed at the microbiological side-chain degradation of cholesterol and cholestenone, reaction products were observed, which are apparently formed under the influence of sunlight in methylene chloride. It appeared that the oxidation proceeds considerably faster in chlorinated aliphatic hydrocarbons — particularly carbon tetrachloride — than in other solvents. As halogenated solvents are frequently utilized in steroid analysis, chemistry and biochemistry, this observation is considered of general interest. The most detailed investigation of the products formed has been that on the reaction of progesterone in carbon tetrachloride, with a xenon high pressure lamp as the light source.
The reaction appears to be very complicated, and the data obtained suggest that a complex chain reaction is involved.
The formation of 6-ketoprogesterone, $\Delta^{1,4}$-pregnadiene-2-ol-3-one, 4-hydroxyprogesterone, 4-hydroxy-6-dehydroprogesterone, 4- chloroprogesterone and 4,5-epoxypregnane-3,20-dione could be demonstrated, as well as two compounds of which the structures were tentatively established as 2,5-epoxypregnane-3,6,20-trione and 2,5-epoxy-4-chloro-pregnane-3,20-dione.
RITTER, F. J., P. CANONNE * und F. GEISS **: *Analyse von Polyphenylgemischen mit der Dünnschichtchromatographie. II. Quantitative Arbeiten.*
Z. anal. Chem. **205** (1964) 313-324.
CL Med. No. 181.

* Thans Université Laval, Faculté der Sciences, Quebec Canada.
** Euratom, Ispra, Italy.
A quantitative analysis of mixtures of polyphenyls can be achieved by chromatographic separation on thin-layers of alumina G using n-heptane as the mobile phase, extraction of the separated spots by n-heptane or methylene chloride and spectrophotometric determination of the extracted compounds.

RITTER, F. J.: *Analyse van polyfenylmengsels met dunnelaagchromatografie.*
Euratom-ORGEL-Programma.
Rapport No. EUR 2236.n., 1965.

Dunnelaagchromatografie op Benton 38/Celite (1 : 1) biedt interessante nieuwe mogelijkheden voor de scheiding van polyfenylmengsels.
Met de preparatieve dunnelaagchromatografie op aluminiumoxyde kunnen mengsels van sommige quarterfenylen goed worden gescheiden. De chromatografie op horizontale aluminiumoxyde kolommen in cellofaanbuizen is bewerkelijker en geeft minder goede scheidingen.
De kwantitatieve bepaling van terfenylen, waarbij deze stoffen, na chromatografie op aluminiumoxyde, gezamenlijk worden geëxtraheerd en spectrofotometrisch bepaald, voldoet bij „synthetische mengsels".
Bij praktijkmengsels dienen de componenten evenwel afzonderlijk te worden geëxtraheerd. De uitkomsten van een dergelijke analyse komen goed overeen met die van de gaschromatografie. De absolute standaarddeviaties voor de percentages o-, m- en p-terfentyl waren respectievelijk 0,2, 0,8, en 0,2%. Voor het totaal percentage terfenylen en dus ook voor de „indirecte high boiler bepaling" was de standaard-deviatie 0,6%. Een „directe high boiler bepaling" gebaseerd op het spectrum van een geëxtraheerde high boiler vlek, lijkt in principe mogelijk, indien men zich althans beperkt tot geradiolyseerde OM 2-mengsels.
De high boilers uit praktijkmengsels kunnen met behulp van couter-current verdeling worden gescheiden van de andere componenten. Hierop zou een directe gravimetrische high boiler bepaling kunnen worden gebaseerd.

RITTER, F. J., G. M. MEYER en F. GEISS *: *Dunnelaagchromatografie van polyfenylen op benton.*
Voordracht Internationaal Symposium voor Chromatografie, Brussel, september 1964. EUR 2191.n-Contract Nr. 096-63-1 ORGN.

* Euratom.

Benton 38 blijkt een geschikt materiaal te zijn voor de scheiding van polyfenylen op dunne lagen. Voor het vervaardigen van de lagen is het noodzakelijk het Benton met „Celite" te mengen.
Gechromatografeerd werden: bifenyl, 3 terfenylen, 9 quarterfenylen, enkele quinquefenylen, anthraceen, fenanthreen en trifenyleen.
Als loopmiddel werd n-heptaan gebruikt. Meervoudig ontwikkelen verbetert de scheiding, die na driemaal ontwikkelen optimaal is.
Indien de resultaten vergeleken worden met die op meer gebruikelijke materialen zoals b.v. aluminiumoxyde, dan blijkt dat de Rf-waarden op Benton 38 meer afhankelijk zijn van de structuur (ortho, meta of para) en minder van het molecuulgewicht.
Fenanthreen en anthraceen, die bij de kwantitatieve bepaling van terfenylen op aluminiumoxyde storen, zijn op Benton 38 uitstekend te scheiden van de terfenylen.
De chromatografie op Benton 38 kan dus beschouwd worden als een nuttige aanvullende methode t.o.v. die op aluminiumoxyde.
Dit werk werd verricht in opdracht van Euratom in het kader van het ORGEL-Project.

RITTER, F. J., Mej. G. M. MEYER en F. GEISS*: *Dunnelaagchromatografie van polyfenylen op benton.*
Proc. 3rd Int. Symp. chromatography Brussels, september 1964.

Georganiseerd door: Belgisch Genootschap voor Pharmaceutische wetenschappen te Brussel. In druk.

* Euratom.

RITTER, F. J. en W. H. J. M. WIENTJENS: *Onderzoekingen over de omzetting van plantaardige sterolen in cholesterol en andere C_{27} sterolen door insecten.*

Samenvatting lezing gehouden voor de 6e federatieve vergadering van medisch-biologische verenigingen, Leiden, 10 en 11 juni 1965.

Voor insecten — in tegenstelling tot gewervelde dieren — zijn sterolen onmisbare voedingsbestanddelen. Door het werk van Bloch en anderen is het mechanisme van de opbouw van cholesterol uit acetaat in gewervelde dieren bekend. De hiervoor benodigde enzymsystemen zijn niet, of niet volledig, aanwezig in insecten, behalve wellicht in enkele primitieve soorten. Insecten zijn daarom bij uitstek geschikt voor de studie van de omzetting van plantensterolen in cholesterol en andere „zoösterolen".
Cholesterol (een C_{27} sterol) kan de sterolbehoefte van alle tot dusver onderzochte insecten volledig dekken. Bij de meeste insecten kan het voor 100% worden vervangen door andere sterolen (C_{28} en C_{29}), doch bij de typisch carnivore insecten kan dit niet. Het verschil tussen de sterolbehoeften van de carnivore en van de phytophage insecten weerspiegelt hun onvermogen resp. vermogen tot omzetting van C_{28} en C_{29} sterolen in C_{27} sterolen. Kennelijk hebben alle insecten behoefte aan een C_{27} sterol. De herbivore en omnivore insecten kunnen zo'n sterol maken uit een C_{28} of C_{29} sterol, de carnivore insecten niet.
De dealkylering van C_{28} en C_{29} sterolen tot C_{27} sterolen kon bij de kakkerlakken Blattella germanica en/of Eurycotis floridana worden aangetoond voor β-sitosterol, stigmasterol, fucosterol, ergosterol, $\Delta^{7,22}$-ergostadienol, Δ^{7}-ergostenol en dihydrobrassicasterol (Ritter, Clayton en Bloch).

Gaschromatografisch onderzoek, gecombineerd met spektrale en chemische gegevens en toepassing van tracertechnieken gaven aanwijzingen voor het optreden van gedehydrogeneerde tussenproducten bij de dealkylering van C_{28} en C_{29} sterolen tot C_{27} sterolen. Volgens Schreiber c.s. zou de coloradokever β-sitosterol (uit aardappelblad) niet in een zoösterol omzetten. Zij konden namelijk in de kevers wel sitosterol, doch geen cholesterol aantonen. Hun analytische gegevens leken des te merkwaardiger in het licht van een latere publicatie van Johnson c.s., die in aardappelblad cholesterol vonden. Deze publicaties, beide blijkbaar uitzonderlijke gevallen behandelend, leken bovendien met elkaar in strijd. Een nader onderzoek van dit probleem (Ritter en Wientjens) toonde aan, dat de conclusies van Schreiber c.s. onjuist waren.

RITTER, F. J.: Zie Geiss.

SALOMON, G. and F. VAN BLOOIS: *Mechanism of ozone cracking. II. Nucleation and growth of cracks in a plastic film.*
J. Appl. Polymer Sci. **8** (1964) 1991-2007.
CL Med. No. 184.

Partly unsaturated natural rubber hydrochloride films undergo stress cracking in ozonized oxygen. The origin of cracks and the correlation between stress distribution and rate of crack growth have now been studied. Cracks are initiated at foreign particles and/or surface fissures of microscopic dimensions. Fracture is promoted only if the shape of the incipient crack fulfils certain geometric conditions. These films become highly birefringent when stretched beyond the elastic limit; specific birefringence increases linearly with strain. It follows from stress optical studies that large plastic deformations take place ahead of the crack, whereas the film is deformed only elastically. Cut growth experiments confirm these conclusions. Fractography reveals that cracking consists mostly of a series of discontinuous events on a microscopic scale. The influence of crack length and polymer modulus on the critical stress, necessary for the onset of ozone cracking, is predictable from the Griffith criterion. The maximum stress at the tip was calculated from the observed dimensions of the crack and found to surpass the yield stress of the polymer. Mechanical brittle fracturing and ozone-induced stress corrosion have been compared. The remaining empirical element, which determines the rate of cracking, is the rate of hardening on ozonization of the fresh surface.

SALOMON, G.: *Wrijving in machines en gewrichten.*
Lezing gehouden voor de Nederl. Orthopedische Vereniging op 13 oktober 1962 te Rotterdam. Ned. T. Geneesk. 108.I.11 (1964) 552-555.

Inleiding — Droge wrijving — Grenssmering — Wrijving in gewrichten — Prothetische materialen.

SALOMON, G.: *Introduction to a panel discussion on mechanisms of solid friction.*
Wear **7** (1964) 3-6 (CL Med. No. 173)
Significance of terms — Friction forces — Friction losses.

SALOMON, G., A. W. J. DE GEE * and J. H. ZAAT **: *Mechano-chemical factors in MoS_2-film lubrication.*
Wear **7** (1964) 87-101.
CL Med. No. 174.

* Metaalinstituut TNO.
** Thans T.H. Eindhoven.

The friction properties and the well reproducible endurance limits of MoS_2-lubricant films, prepared from the dry powder, were studied on rigs. Special consideration was given to: (i) automation of the rubbing-in process, (ii) the control of temperature and atmosphere, (iii) photographic recording of the friction surface.
The influence of *physical* factors was found to be similar to that known already for resin coated MoS_2 films. Life expectancy is dramatically shortened by certain *chemical* factors: (a) instantaneously scoring pairs of metals as substrates, and (b) mechanochemical reaction with water vapour and with oxygen. In a neutral atmosphere the life of the lubricant film becomes very long.
In a film of metallic lustre and under conditions of dynamic loading, blisters, ultimately of microscopic dimensions, are rapidly formed. Blistering can be enhanced by physical means, e.g. addition of amorphous carbon, or by oxidation. Prolonged oxidation leads to embrittlement and finally descaling of the MoS_2 film from the substrate.

SALOMON, G.: *Structuur, wrijving en grenssmering.*
ASLE-ASME International Lubrication Conference, Washington, October 1964.
Lezing Bond voor Materialenkennis, Utrecht, 9 december 1964.

Naast een beknopt overzicht van de conferentie werd in detail op de volgende onderwerpen ingegaan:
— wrijving van zeldzame aardmetalen — grenssmering met vloeibare metalen — siliconen als smeermiddelen — actieve bestanddelen van E.P. additives.

SALOMON, G.: *Grenssmering.*
Lezing Chemische Kring, Eindhoven, maart 1965.

De mechanische functie van de smeerfilm in een leger werd reeds in het begin van deze eeuw geanalyseerd. Thans weten wij dat het verschijnsel van grenssmering, toen voor het eerst beschreven, een belangrijke rol speelt bij vele mechanische processen. Lange tijd heeft de materiaalkunde tot het beheersen van deze grenssmeringsprocessen weinig kunnen bijdragen. Dank zij de grote inspanningen, die men zich t.b.v. de ruimtevaarttechniek heeft getroost, begint het verband tussen structuur van materialen en hun grenssmerende eigenschappen duidelijk te worden.

Na theoretische en experimentele benadering van zulke problemen te hebben toegelicht, werd de invloed van structuur en reactiviteit op de wrijvingseigenschappen van metalen, van anorganische smeermiddelen en van organische constructiematerialen besproken.

SALOMON, G.: *Grundlagen der Feststoffschmierung.*
Lezing op: 1. Symposium Festschmierstoffe 18. Juni 1965 te München.

Problemstellung — Phänomenologie — Grobe Klassifikation der Festschmierstoffe — Semi- quantitatieve Beurteilung der Festschmierstoffe — Reibungszahl und Feststoffstruktur; wird veröffentlicht.

SALOMON, G.: *Hechting II.*
TNO-Nieuws **19** (1964) 174-177.

Verslag van recente bijeenkomsten in binnen en buitenland.

SALOMON, G.: *Making and breaking adhesive bonds.*
Lezing IBM Seminar, Endicott, NY, USA, oktober 1964.

Recent progress in the understanding of adhesive bonding is due to careful analysis of the physical and chemical factors involved.
In the making of a bond, the interpretation of wetting and spreading processes in terms of molecular structures has led to new adhesion techniques. Extension to inorganic and metallic systems is feasible, if chemical factors are taken into account.
The breaking of an adhesive bond is a special case of fracturing and can be approached along three different lines: (i) molecular or atomic, (ii) microstructure and (iii) that of continuum theory. Superposition of these concepts allows to predict „adhesive strength" of a bonded joint.

SALOMON, G.: *Adhesion.*

Chapter 1 in: Adhesion and Adhesives, vol. 1, Editors R. Houwink and G. Salomon, 2nd completely revised edition. Elsevier, Amsterdam 1965.

SALOMON, G.: Zie De Gee.

SCHLITT, H.: Zie Geiss.

SCHORS, A.: Zie Peer.

SCHORS, A.: Zie Heslinga.

SCHWARZL, F. R., H. W. BREE, C. J. NEDERVEEN, L. C. E. STRUIK and C. W. VAN DER WAL: *On mechanical properties of unfilled and filled elastomers.*

Proc. Int. Conf. on Mech. and Chem. Sol. Propellants, 19-21 April 1965. Purdue University, Lafeyette, USA. In the press.

The mechanical properties of composite solid propellants chiefly depend essentially on the type of binder that is chosen. The visco-elastic behaviour of pure binders is discussed in demonstrating the course of shear modulus, bulk modulus, Young's modulus, Poisson's ratio and thermal expansion with time, frequency and temperature for unfilled amorphous polymers. The strong frequency and time dependence of the shear properties in the glass-rubber transition region is shown by measurements over many decades in frequency at various temperatures. The validity of the time-temperature shift principle is discussed.
The relationship between filler characteristics and mechanical properties of inert filled composite materials is treated in detail. At small deformations, the mechanical behaviour of composite materials is independent of filler size and is simply related to filler content. This relationship is discussed in the light of various existing theories for the description of composite materials. A theory due to Van der Poel is found to be most satisfactory. At high filler contents with multimodal size distributions, deviations from this theory are found.
The ultimate properties of composite materials are very sensitive to the size of filler. This is demonstrated for two examples: stress-strain diagrams and tensile creep under high stresses. The relationship between strength, dewetting and creep at room temperature is elucidated.

F. R. SCHWARZL, H. W. BREE and C. J. NEDERVEEN:

Mechanical properties of highly filled elastomers I.
Relationship between filler characteristics, shear moduli and tensile properties.
Proc. 4th Int. Congr. Rheol. E. H. Lee (Ed.), Providence (1963). Interscience/Wiley, New York (1965) Vol. 3, 241-263.
CL Med. No. 210.

F. R. SCHWARZL, H. W. BREE, C. W. van der WAL and L. C. M. STRUIK:

Mechanical properties of filled elastomers.
Voordracht 5e Congrès International d'Acoustique te Luik, september 1965.

F. R. SCHWARZL:

Ueber die Deformationseigenschaften gefüllter Elastomerer.
Acta Physica Austriaca. In the press.

SCHWARZL, F. R.: Zie Nederveen.

SCHWARZL, F. R.: Zie Van der Wal.

SCHIJF, J.: *Een drukmeter voor gesmolten kunststoffen.*
Plastica, **18** (1965) 5 228-233. TNO-Nieuws **20**, 7 (1965) 441-445.
CL Med. No. 198.

A pressure gauge suitable for use with the processing of melts is described. The pressure gauge consists of a thick walled steel tube filled with a liquid (silicone oil) which acts as a pressure transmitting medium to strain gauges mounted upon a thin walled part. A plunger with a restricted amount of movement is placed between the oil and the melt. The oil in the tube can be pre-stressed with the aid of a piston. A cooling jacket between the measuring region and the plunger serves as a heat screen.
Characteristic properties:
No zero point drift — Insensitive to temperature changes — Short response time — Covers a wide range with high accuracy — Uninfluenced by the initial torque incurred when inserting the pressure gauge into a machine.

STAVERMAN, A. J.: *Mechanical properties of polymers.*
Proc. Royal Soc. A 282 (1964) 115-120.
CL Med. No. 187.

A *physicist* talking on mechanical properties of materials will obviously start from the properties which are simplest from the point of view of a mathematical physical description. These are the properties exhibited by the material at small deformations, so small that linear relations exist between the deformation and the stress. This linear behaviour of materials can be described completely by two functions of time. For larger deformations and particularly for the behaviour at rupture a complete physical description has not yet been obtained and the difficulties involved in reaching such a description are tremendous.
However, the *engineer* is most particularly interested in those latter properties, and although the information obtainable from physical measurements in this field is very incomplete, additional information and insight can be acquired with the methods of the *biologist,* i.e. by visual examination with an appropriate microscope.
Since in my laboratory in Delft both ways of investigating mechanical properties have been used extensively, I will survey very briefly the state of knowlodge in the region of linear behaviour, and then show a number of micrographs to illustrate what kind of information these supply. I will also try to show that a combination of both kinds of investigation is clearly the most powerful tool for understanding strength of materials.

STAVERMAN, A. J.: *Qualitative and quantitative relations between molecular structure and properties of polymers.*
Proc. Eur. Plastics Congress „Plast 64". In the press.

Molecular weight between crosslinks — Transition points —

Energy dissipation in a periodic field — Dielectric relaxation — Impact strength — Filled polymers.

STAVERMAN, A. J.: *Research establishments in Europe; Centraal Laboratorium TNO-Delft.*
Chemistry and Industry. **33** (1965) 1438-1441.
CL Med. No. 211.
History, organization, scope and fields of interest.

STAVERMAN, A. J.: *Mechanical properties and structure of polymers.*

Intern. Symposium macromolecular chemistry, september 1965. Praag.
Mechanical properties and structure of polymers — Degrees of freedom; normal modes — Experimental on network elasticity — Time dependent elasticity.

STAVERMAN, A. J., CH. A. KRUISSINK en D. T. F. PALS: *Anomalous osmosis resulting from preferential absorption.*
Trans. Far. Soc. In the press.

An explanation of the anomalous osmosis described in the paper by Talen and Staverman (see below) is given in terms of friction coefficients in the glass membrane. It is shown that anomalous osmosis can be expected in cases where the friction coefficients are constant and positive provided that the membrane absorbs solute strongly and the outside concentration of solute is small. These were exactly the conditions revailing in the case described.

STAVERMAN, A. J.: Zie Duiser.

STAVERMAN, A. J.: Zie Talen.

STRUIK, L. C. E.: Zie Schwarzl.

TALEN,* J. L. and A. J. STAVERMAN **: *Osmometry with membranes permeable to solvent and solute.*
Trans. Far. Soc. In the press.

* Present address: Institute for Cellulose Research of AKU and affiliated companies, Utrecht.
** Laboratorium voor anorganische en physische chemie, Universiteit, Leiden.

According to theoretical considerations of Staverman the molecular weight of a substance can be determined by means of osmometry also in the case that the membrane is permeable to the solute of which the molecular weight must be determined. In this case the reflection coefficient of the membrane for the solute must be determined separately. The feasibility of the method is demonstrated by a molecular weight determination of sucrose from osmometry with membranes highly permeable to sucrose.

TALEN,* J. L. and A. J. STAVERMAN **: *Negative reflection coefficients.*
Trans. Far. Soc. In the press.

* Present address: Institute for Cellulose Research of AKU and affiliated companies, Utrecht.
** Laboratorium voor anorganische en physische chemie, Universiteit, Leiden.

The reflection coefficient of porous Vycor glass towards aqueous solutions of polyethylene glycol, measured by ultrafiltration, has negative values at lower polymer concentrations. This is in qualitative agreement with the abnormally low and negative values of the apparent osmotic pressure found by Elias for such systems. This work gives an example of anomalous osmosis in a non-electrolyte system.

TALMAN, E.: *Magnetische kernspinresonantie spectroscopie.*
TNO-Nieuws **19** (1964) 621-632.
CL Med. No. 186.

After reviewing the theoretical bases of nuclear magnetic resonance spectroscopy, the possibilities of applying high resolution NMR techniques to organic chemistry are considered in greater detail.
With reference to some examples, the features of modern NMR equipment are discussed with regard to structural analysis as well as quantitative analysis of organic compounds, including polymers.
Practical indications are given for the quantity of material required, solubility, useful solvents, etc.

TOORN, J. VAN DER, D. M. M. ADEMA, H. J. HUECK: *A rapid method for the determination of the activity of bacteriostatically treated fabrics using the standard Warburg technique.*

Int. Biodeterioration Bull. **1** no. 1 (1965) 15-19.
To be reprinted in TNO-Nieuws **20** (1965) no. 12. In the press.

A method is described for the rapid determination of the antibacterial activity of bacteriostatically finished textiles using standard Warburg equipment.
The method appears to be not very accurate but may be used for a rapid preliminary screening of bacteriostatical finishes.

TOORN, J. VAN DER: Zie Hueck.

VELDEN, P. F. VAN: *Thermal conductivities of some lead and bismuth glasses.*
Glass Technology, October, 1965.

Thermal conductivities have been measured, mainly at 40 °C., of glasses within the systems PbO-Bi_2O_3-SiO_2, PbO-Bi_2O_3-Al_2O_3-SiO_2 and BaO-(Bi_2O_3 or PbO)-SiO_2. Aiming at lowest thermal conductivity, preference was given to glasses of low silica and low alumina contents. Glass formation persists at ratios O/Si or O/(Si + Al) well above 4. Factors representing the specific contributions of the individual oxides to the thermal conductivity (on a wt.% basis) have been calculated from the data at 40 °C. The results clearly suggest a substantial decrease of the silica factor when the glass structure changes from the conventional to the „invert" type. A contrary behaviour of the alumina factor is found. The factor for bismuth trioxide is found to be approximately one and a half times that of lead oxide.

VRIES, G. DE: *De ozonolyse van difenyl en de drie isomeren van terfenyl.*
Euratom-rapport EUR. 2272.n 1965, Euratom-contract No. 110-63-1 ORGN.

A method which yields reproducible results has been developed for ozonization. The speed of the reaction of ozone with the three terphenyl isomers in chloroform and methylene chloride is fixed at —20 °C. The difference in reaction speed between the isomers is too small to be used as a basis for a method of analysis:
In *contrast* with the result stated in the literature, the reaction of ozone with meta-terphenyl at —20 °C, whether or not in the presence of TCNE, is a diminishing reaction.

VRIES G. DE and H. LOOYENGA: *Ozonization of the three isomeric terphenyls.*
Proposed for publication in Rec. Trav. Chim.
The rates of ozonization of the three isomeric terphenyls was found to decrease in the order:

m-terphenyl > p-terphenyl > O-terphenyl.

At a prolonged ozonolysis of m-terphenyl it appeared that after addition of less than 6 moles of ozone per mole of terphenyl, no unchanged starting material was left, in contradiction to data from the literature.
This result implies that the addition of ozone to the original compounds is faster than the reaction of ozone and the secondary products.
The presence of tetracyano-ethylene in the reaction mixture

at the ozonization gave a shortening of the reaction time. However, the reaction products could not be refined.

VRIES, G. DE: *Preparation of 1.3-hexadiyne from 2.4-hexadiyne.*
Proposed for publication in Rec. Trav. Chim.

2.4-Hexadiyne in liquid ammonia is isomerized by an excess of sodamide. After hydrolysis 1.3-hexadiyne results. This compounds polymerizes very easily.

VRIES, G. DE: Zie Van Beek.

WAL, C. W. VAN DER, H. W. BREE and F. R. SCHWARZL: *Mechanical properties of highly filled elastomers II. Relationship between filler characteristics, thermal expansion and bulk moduli.*
J. Appl. Polymer Sci. **9** (1965) 2143-2166.
CL Med. No. 202.

WAL, C. W. VAN DER: Zie Schwarzl.
WALES, J. L. S., J. L. DEN OTTER and H. JANESCHITZ-KRIEGL: *Comparison between slit viscometry and cylindrical capillary viscometry.*
Rheol. Acta *4* (1965) 146-152.
CL Med. No. 203.

A comparative study has been carried out on the flow behaviour (shear rate v. shear stress analysis) of some different polyethylene melts. For the purpose viscometers of the cylindrical capillary and of the rectangular slit type were used. Comparison has been made between rectangular slits of breadth/width ratio 10/1, 20/1, 30/1 with (A) each other, and (B) with the cylindrical capillaries.
It is concluded that under these differing conditions the flow behaviour for the rectangular slits is compatible with that for the cylindrical capillaries.
It was also found possible to estimate the isothermal compressibilities of the materials examined.

WATERMAN,* H. A.: *The effect of crystallization and orientation on the dynamic mechanical properties of some polymers.*
Kolloid-Z. **196** (1964) 18-27.
CL Med. No. 172.

* Noordelijk Technisch Instituut TNO, Groningen.

Measurements of Young's modulus E and the appropriate loss tangent are reported for nylon-6, polyvinylalcohol, a polyurea and natural rubber in fibreform in the freqency range of 2.10^{-1} to 10^5 Hz at room temperature and at a relative humidity of 65%. The influence of orientation and crystallization on the mechanical properties was studied. At one particular frequency the Young's modulus and the loss tangent were measured as a function of temperature. Here, too, the influence of orientation was studied.

WATERMAN, H. A.: *Mechanical properties of plastics.*
Verpakking **17** (1964) 182-190.
CL Med. No. 188.

In dit in het Engels gestelde artikel, verschenen in een Nederlands vakblad, wordt een overzicht gegeven van de visco-elastische eigenschappen van kunststoffen. Het artikel is in twee delen verdeeld, waarvan het eerste deel de aard van het visco-elastisch gedrag behandelt en verschillende fenomenologische grootheden introduceert.
In het tweede deel worden enige onderzoektechnieken besproken, te weten de torsieslinger, de buigtrillingsmethode en de golfvoortplantingsmethode.
De voornaamste resultaten bij toepassing in kunststoffen en de gevolgen hiervan voor de praktijk worden samengevat.

WATERMAN,* H. A.: *On the propagation of elastic waves through composite media.*
Rheologica Acta. In the press.

* Noordelijk Technisch Instituut TNO, Groningen.

With the aid of an ultrasonic pulse technique, the propagation of elastic waves (longitudinal as well as transverse) through polyurethane rubbers filled with different amounts of sodium chloride particles was studied. The velocity of both longitudinal and transverse waves was found to increase with filler content.
From the measured wave velocities, the effective modulus for longitudinal waves, L, bulk modulus, K, and shear modulus, G, were calculated according to the relations for a homogeneous isotropic material. All three moduli appear to be monotonously increasing functions of the filler content over the whole experimentally accessible temperature range (—70 °C to + 70 °C for L and K; —70 °C to about —20 °C for G) and they, moreover, reflect the glass-rubber transition of the binder. Poisson's ratio, μ, was found to decrease with increasing filler content and show a rise at the high temperature side of the experimentally accessible temperature range (about —20 °C) as a result of the approach of the glass-rubber transition.
In addition to the velocities, the attenuation of both longitudinal and transverse waves was measured in the temperature ranges mentioned. It was found that in the hard region tan δ_L as well as tan δ_G are independent of the filler content within the accuracy of the measurements. In the rubbery region however, tan δ_L increases with increasing filler content. Finally, the experimental data are compared with a simple macrocospic theory on the elastic properties of composite media.

WATERMAN, H. A.: Zie Hazeu.

WATERMAN, H. A.: Zie Lanting.

WEIMAR, Mevr. W. M.: Zie Geiss.

WESSELS, J. M. C.: *Permeatie door biologische membranen.*
Lezing gehouden op het Colloquium van de Nijverheidsorganisatie TNO, 3 juni 1965.

Onder biologische membranen worden zowel weefsels (huid, darm, etc.) als celmembranen en verwante strukturen verstaan. Een beter begrip van de permeatie door biologische membranen is, zowel voor wetenschappelijke (celdifferentiatie, celmetabolisme, etc.) als voor practische doeleinden (toediening van geneesmiddelen, bestrijdingsmiddelen, etc.) wenselijk.
Als een stof door een biologisch membraan kan permeëren, dan wordt de transportsnelheid o.a. bepaald door de mate van oplosbaarheid van de te onderzoeken stof in de media aan weerszijden van de membraan. Als de stof veel beter oplosbaar is in medium A dan in medium B, dan zal slechts een geringe hoeveelheid van de stof in medium B terecht komen.
Het bepalen van verdelingscoëfficiënten tussen buffer van ongeveer pH 7 (enigszins te vergelijken met bloed) en lipofiele organische oplosmiddelen (te vergelijken met zalven), kan inlichtingen verschaffen wenselijk voor de bevordering van de permeatie van een stof door de huid.
Indertijd werden voor een opdrachtgever van enige antibiotica verdelingscoëfficiënten bepaald voor systemen van bufferlipofiel organisch oplosmiddel i.v.m. de verwerking van antibiotica in huidzalven. Aangezien bloed een gecompliceerd systeem is, werd nagegaan in hoeverre dit systeem te vergelijken is met een buffer van dezelfde pH. De oplosbaarheid in bloed blijkt geringer te zijn, ondanks het feit dat de antibiotica tendele geadsorbeerd worden aan plasma-eiwitten. Verder is gebleken dat de antibiotica snel door de erythrocytenmembraan permeëren. Het is bekend dat de permeatie van stoffen door de darmwand voornamelijk via het cellumen plaatsvindt, waarbij de celmembraan gepasseerd moet worden. Voor de bestudering van de permeatie-eigenschappen van de celmembraan is de erythrocyt gekozen.
Het is bekend dat de permeatiesnelheid van diverse stoffen door de erythrocytmembraan van uiteenlopende zoogdieren aanzienlijke verschillen vertoont. Gezocht wordt naar de cor-

relatie tussen chemische samenstelling der membranen en van de erythrocyteninhoud en de permeatiesnelheid.
Directe permeatiemetingen worden verricht d.m.v. de haemolysemethode waarbij gecorrigeerd wordt voor de verschillen in osmotische resistentie en veranderingen van het celvolume.
Indirecte bestudering van de permeabiliteit wordt uitgevoerd door het meten, m.b.v. de gaschromatograaf, van de retentietijden (de oplosbaarheid) van diverse stoffen in membraanlipidkolommen. Voorts aminozuuranalyses van membranen van erythrocyten en fracties daarvan.

WIENTJENS, W. H. J. M.: Zie Ritter.

WOLF, P. DE: *Barnacle fouling on aged anti-fouling paints; a survey of pertinent literature and some recent observations.*
Report No. 64C (C 17/12c,33) november 1964, Studiecentrum TNO voor Scheepsbouw en Navigatie.

This report contains a survey of the literature on the manner in which barnacles settle and thus foul aged anti-fouling paints. It is found that the hypothesis that the cyprid larvae of barnacles are poisoned in the diffusion layer, does not account for a number of phenomena. On the basis of data in the literature, and own observations, a more satisfactory hypothesis is suggested. It assumes that the just metamorphosed barnacle is poisoned by its contact with the paint coat, at least that the bulk of poison taken up diffuses from the paint coat into the animal.
The distribution of barnacles on the surface of anti-fouling paints is conducive to the assumption that the leaching rate of anti-fouling paints is not homogeneously distributed over the surface, for which indications are given. Barnacle fouling occurs in places where the leaching rate attains a certain low value. This new approach will lead to interesting consequences for the practical application of anti-fouling paints.

WOLF, P. DE: *Aangroeiorganismen.*
Verfkroniek **37** (1964) 84-87.

WOLF, P. DE: *De verspreiding van zeepokken op verouderde aangroeiwerende verven; de consequenties hiervan en een nieuwe hypothese.*
TNO-Nieuws **19** (1964) 823-829.
CL Med. No. 193.

Observations of the distribution of barnacles on an aged anti-fouling paint are described. This distribution deviates from the normal distribution on nontoxic surfaces, and cannot be explained by the hypothesis relating to the action of anti-fouling paints.
On the basis of results in the literature and our own results, a new hypothesis is put forward, namely that young barnacles can be poisoned by direct diffusion of copper from the paint. This hypothesis has interesting consequences where the practical applications of antifouling paints are concerned.

WOLF, P. DE: Zie Van London.

ZAAT, J. H.: Zie De Gee.

ZAAT, J. H.: Zie Salomon.

ZWICK, M. M.: *The art and science of fibre-making.*
Chemistry and Industry (Londen) **23** (1964) 953-960.
CL Med. No. 175.
Het spinnen van vezels op laboratoriumschaal.
TNO-Nieuws **19** (1964) 527-537.
CL Med. No. 175 A.

Spinning methods employed in the industrial production of man-made fibres are discussed and presented schematically in this paper. In order to study fibremaking on a reduced scale, the Central Laboratory TNO has assembled in its Spinning Department a variety of equipment for small-scale spinning, partly of its own design. Thus first evaluations of the fibre-forming properties of new and modified polymers can be made, and the effect of new additives or pigments upon classical fibre raw materials studied. To produce fibres with unusual properties it was sometimes necessary to resort to an unconventional spinning technique, details of which remain as yet undisclosed. More fundamental studies at the Department deal with the influence of individual operating variables of a spinning process upon the characteristics of the fibres prepared.

ZWICK,* M. M. and C. VAN BOCHOVE: *Wet spinning of high-strength, low-elongation polyvinyl alcohol fibers.*
Text. Res. J. **34** (1964) 417-430.
CL Med. No. 177.

* Thans American Cyanamid Co., Stamford, USA.

The considerations that influence the selection of polymers and spinning conditions for the purpose of preparing a high-strength, low-elongation type of polyvinyl alcohol fiber for use as a reinforcing component in rigid, cold-hardening resins are discussed.
A number of polyvinyl alcohol products from commercial sources were spun, and their fibers evaluated. The two products that gave the best over-all results yielded fibers with a tensile strength of 9-10 g/den and a breaking elongation of 4.5-5%. Elongations at break as small as 3.5% were obtained with two low-molecular- weight samples.
To attain optimum values of strength and stiffness with any polyvinyl alcohol, a careful build-up of the fiber fine structure is necessary. This was brought about in wet spinning by slowing down fiber coagulation, as well as other processing steps.

ZWICK, M. M.: *Poly(vinylalcohol)-iodine complexes*
J. Appl. Polymer Sci. **9** (1965) 2393-2424.
CL Med. No. 212.

The poly(vinylalcohol)-iodine blue colour reaction in dilute aqueous solution has been investigated and extinctions at the absorption maximum have been measured as a function of the concentrations of polymer, iodine, iodine ions, and boric acid. Depending upon the reaction conditions, the main absorption maximum can be made to appear at any wave-length between 580 and 700 mμ, with the longest wave lengths and highest extinctions per vinyl alcohol group showing up at high boric acid concentrations.

Poly (vinylalcohols) from various sources displayed under identical reaction conditions, preat differences in staining intensities. This can be ascribed to differences in the regularity of the polymer chain structures.
To account for the behaviour of poly (vinylalcohol) towards iodine under a wide variety of reaction conditions, as well as for a number of irreversible or only slowly reversible phenomena, a model for the mechanism of the PVA-iodine complex formation is proposed, involving a dual process of helix formation and intramolecular helix association.
There is evidence to indicate that at full iodine saturation of the polymer, 12 vinyl alcohol residues supported by one boric molecule form a single turn of a helix which enwraps one iodine atom, out of a long polyiodide chain nested in the interior of a poly (vinylalcohol) helix.

Externe contacten van het Centraal Laboratorium TNO 1964/1965

In een voorgaand verslag (TNO-Nieuws **19** (1964) 552-559) werd een overzicht gegeven van de wisselwerking tussen medewerkers van het Centraal Laboratorium en de buitenwereld. Gebleken is dat naar aanleiding van dit overzicht een reeks contacten tussen TNO-ers onder elkaar tot stand kwam en zelfs de oprichting van een werkgroep werd gecatalyseerd. Er bestaat dus alle aanleiding aan publikatie van dergelijke detail-gegevens opnieuw aandacht te besteden. In een reeks gevallen hebben de medewerkers zelf hun reisverslagen voor publikatie bewerkt, terwijl andere gegevens door ondergetekende aan interne verslagen zijn ontleend. Tevens worden de titels van lezingen die buitenlandse bezoekers op het colloquium van de Nijverheidsorganisatie TNO hebben gehouden, aan deze lijst toegevoegd.
De colloquia van de Nijverheidsorganisatie TNO hebben een gesloten karakter, omdat dikwijls werkzaamheden die (nog) niet voor publikatie zijn vrijgegeven, ter sprake komen. Vandaar dat bijdragen van TNO-medewerkers tot deze colloquia niet systematisch worden vermeld.

Dr Ir G. Salomon

Conference on Many Body Problems

Deze door het „Institute of Physics" en de „Physical Society" georganiseerde bijeenkomst werd in september 1964 te Manchester gehouden.
In vele onderdelen der natuurkunde krijgt men te maken met het dynamische gedrag van een aantal deeltjes, die elkaar onderling aantrekken of afstoten. De beweging van de planeten om de zon is één van de eerste problemen van dit type. De onderlinge wisselwerkingen tussen de planeten zijn veel kleiner dan de aantrekking van elk van hen met de zon; daarom is dit probleem redelijk op te lossen. De titel van het congres ontleende eigenlijk aan dit klassieke probleem zijn naam.
Deze conferentie was gewijd aan verwante vraagstukken, waarbij de aard van zowel de deeltjes zelf als hun wisselwerkingen telkens anders is. Er werd gesproken over atomen, moleculen, vaste stof fysica en vloeistoffen. In enkele gevallen bleken er raakpunten te zijn, maar meestal liep de problematiek zover uiteen, dat het onderlinge verband tussen de diverse gebieden nauwelijks te zien was. Toch was het een interessante poging van de organisatoren, de werkers op deze gebieden dichter bij elkaar te brengen. Vaak zijn de barrières tussen de diverse gebieden toch lager dan zij lijken. Zij berusten soms ten dele op verschillen in jargon en historische ontwikkeling.

Dr H. Looyenga

11e Internationale congres over toegepaste mechanica te München (1964)

Voor een uitgebreid verslag van de hand van Dr. F. R. Schwarzl zie TNO-Nieuws **20** (1965) 322-325.

Polymeer congres te Bad Nauheim

Dit congres, van 7-10 april 1965 gehouden was een gezamenlijke manifestatie van de Duitse Natuurkundige Vereniging (Fachausschuss Hochpolymere) en de Duitse Reologische Vereniging. In tegenstelling tot de Nederlandse Reologische Vereniging, vergadert de Duitse slechts één keer per jaar. Het congres was zeer stimulerend, en zoals gebruikelijk, slecht georganiseerd. Het gedeelte van de lezingen behorende bij de Reologische Vereniging zal in een extra editie van Reologica Acta worden gepubliceerd.
Een uitvoerig verslag kan op aanvraag van het secretariaat van het Centraal Laboratorium TNO worden verkregen.

Dr F. R. Schwarzl

Vermoeiingsonderzoek bij Columbia University, New York

Professor A. M. Freudenthal, specialist op het gebied van vermoeiingsverschijnselen van metalen, houdt sedert vele jaren contact met verscheidene medewerkers van ons laboratorium. Ir Nederveen was gedurende 1964 gedetacheerd bij Prof. Freudenthal. Het nieuwe modern geoutilleerde laboratorium staat voor een belangrijk gedeelte in dienst van onderzoekingen t.b.v. ruimtevaarttechniek, die nauw verband houden met het werk dat door ons te Delft wordt verricht. Aan het verslag van Nederveen ontlenen wij de volgende gegevens.
De ingenieursachtergrond van de medewerkers, het laboratorium behoort immers tot het „Civil Engineering and Engineering Mechanics Department", bracht met zich dat het accent sterk viel op de fenomenologie. De mathematische beschrijving van het gedrag van het materiaal staat op de voorgrond. Aan de moleculaire interpretatie zoals wij deze in Delft trachten te bereiken, kan weinig worden gedaan, omdat men de materialen niet zelf kan fabriceren en dus ook niet definiëren.
Sedert een reeks van jaren wordt aan een beproevingsmachine gewerkt, waarin metaalstaven aan een realistisch vermoeiingspatroon worden onderworpen. „Realistisch" betekent dus met wisselende amplitude. Inderdaad komen bij een dergelijk belastingsprogramma frappante afwijkingen van het vermoeiingsgedrag, vergeleken met det conventionele beproeving met constante amplitude naar voren. In opbouw is thans een toestel voor parallelle beproeving van tien staven.
De hoofdschotel van het onderzoek in dit laboratorium vormt echter het bestuderen van een modelstof voor vaste brandstoffen, dus met KCl-korrels en aluminiumpoeder gevulde rubbers. Bestudeerd worden de uitzettingscoëfficiënt, het gedrag bij zeer snelle vervorming, vermoeiing bij afschuiving, kruip en dempingseigenschappen.
Op dit laatste punt nu sloten de eigen werkzaamheden van Nederveen aan. De interpretatie van dempingsmetingen houdt zekere theoretische benaderingen in en er bestond enige ongerustheid over de onnauwkeurigheden die hierdoor worden geïntroduceerd. Nederveen zette, van bekende reologische modellen uitgaande, wiskundige modellen op, geschikt om de grootte van deze fout te berekenen met behulp van een computer. Inderdaad bleek de onnauwkeurigheid voor sterk dempende materialen aanzienlijk, zodat het theoretisch onderzoek thans te Delft wordt voortgezet.
Het eigen experimenteel werk had betrekking op de spanningsdelaxatie van gevulde rubbers bij biaxiale belasting. Uitgegaan werd van een bekende vermoeiingsmachine, die tot dit doel werd verbouwd. Er was geen gelegenheid meer het toestel te beproeven, desgewenst kan echter een soortgelijk apparaat te Delft worden gebouwd. Hierbij beschikken wij thans tevens over de benodigde optische hulpmiddelen, om het begin van vermoeiingsverschijnselen meer in detail te kunnen volgen.
Het spreekt vrijwel vanzelf dat Nederveen, met Columbia University als standplaats, een reeks laboratoria in de omgeving heeft bezocht en de verkregen informatie met de deskundigen te Delft later heeft besproken.

Mechanische metingen aan metalen en kunststoffen

Ir Waterman is o.m. gespecialiseerd in modulus en dempingsmetingen in het kilo-Hertz (kHz) gebied. Hij bezocht laboratoria, waar soortgelijke metingen worden verricht of waar men juist het gebrek aan dergelijke outillage als een hiaat aanvoelt.
Zoals bekend, speelt SAP (sintered aluminium powder) bij het ontwerpen voor de ORGEL-reactor een belangrijke rol. Het ligt voor de hand dat men zich voor de dempingseigenschappen van dit materiaal interesseert. Te Ispra worden

metingen door Dr Machetti verricht en Waterman stelde zich op de hoogte van de beschikbare apparatuur en de problematiek. De toekomst zal moeten leren of de door Waterman ontwikkelde technieken voor het analyseren van SAP interessant zijn.
In Pisa verrichtte Prof. Butta metingen aan harde kunststoffen in het kHz gebied. Hij bedrijft moleculaire spectroscopie aan materialen die te Ispra worden bestraald. Het is hier dat men begrijpelijkerwijze veel belangstelling had voor de apparatuur om dempingseigenschappen van kunststofvezels te meten, zoals Waterman deze heeft ontwikkeld.

Roet

Op 8 oktober 1964 sprak Dr A. Voet (Huber Corporation), Borger, Texas, op het colloquium van de Nijverheidsorganisatie TNO over

New investigations about high structure blacks.

Relation of mechanical properties to reliability of solid propellants

Op 17 september 1964 sprak Dr J. H. Wiegand, Aerojet General Corporation, Sacramento, Cal. USA op het colloquium van de Nijverheidsorganisatie TNO over dit onderwerp.

Mechanics and chemistry of solid propellants

Dit internationale congres werd georganiseerd door de „Office of Naval Research" (ONR), Washington en van 19 t/m 21 april 1965 op de campus van de Purdue University te Lafayette gehouden.
Op uitnodiging gaf ondergetekende een overzicht van het werk dat gedurende de afgelopen vijf jaar door het Centraal Laboratorium TNO ten behoeve van ONR aan dummy stuwstoffen werd verricht (zie samenvatting). Het grootste gedeelte van de bijdragen tot deze bijeenkomst had een sterk theoretisch karakter.
Theorieën van lineair en niet-lineair visco-elastisch gedrag, de berekening van spanningsverdelingen in raketten en fotoelastisch spanningsonderzoek waren in de meerderheid. Behalve onze bijdrage, hadden slechts drie lezingen betrekking op het mechanisch gedrag van stuwstoffen.

A. M. Freudenthal (Columbia University, New York), *E. L. Alexander and A. Caputo* (Rocketdyne, Canoga Park) gaven een interessante uiteenzetting van de ontwikkeling van raketten zonder motorwand. Tegenwoordig wordt bij de meeste vaste stuwstoffen 5 à 10% aluminium poeder bijgemengd, om de specifieke impuls te verhogen. Men stelde voor het aluminium te verwerken in de vorm van sterke dunne draden, die dan tegelijk een belangrijke versterking van het stuwstoflichaam kunnen opleveren, zodat tenslotte èn het kruit èn de buitenhuls van het raket in een wikkelproces kunnen worden gefabriceerd. Dit onderzoek, hoewel nog in het experimentele stadium, leek ons voor de toekomst van groot belang.

J. H. Wiegand (Aerojet, Sacramento) heeft getracht, m.b.v. een statistisch breukonderzoek, het optreden van vermoeiingsscheuren in raketten na een thermische cyclus te correleren met een routineproef aan het kruit. Rek bij breuk (uniaxiaal) gaf de beste correlatie.

R. F. Landel (Jet Propulsion Laboratory, Pasadena) schreef kort geleden een artikel waarin hij het volledig mechanisch gedrag van rubbers (van kleine deformaties tot breuk) terug kon brengen op een enkele moleculaire parameter, het aantal crosslinks per volume-eenheid (gepubliceerd in *B. Rosen, Fracture processes in polymer solids; phenomena and theory,* Interscience/Wiley, New York, 1964). In zijn voordracht zette hij uiteen, in hoeverre deze wetmatigheden nog van toepassing zijn op gevulde rubbers. Hij beweerde dat de tijd-temperatuurverschuiving en de „failure eneveloppe" ook op gevulde rubbers mogen worden toegepast. In overeenstemming met onze eigen meest recente ervaringen, was hij van mening, dat „dewetting" begint door scheuren in de rubber, en niet door breken van het oppervlak rubber-vulstof. Dit geldt ook voor stuwstoffen van goede kwaliteit. Hieruit volgt, dat ook de breukeigenschappen van de stuwstof in wezen worden bepaald door de breukeigenschappen van de rubber, d.w.z. door crosslink-dichtheid en temperatuur.
Als follow-up van deze bijeenkomst kan het bezoek van Dr Thor L. Smith op 26-27 augustus 1965 aan het Centraal Laboratorium TNO worden genoemd en zijn bij deze gelegenheid gehouden lezing op het colloquium van de Nijverheidsorganisatie TNO met de titel „Ultimate tensile proporties of amorphous rubber vulcanizates".

Dr F. R. Schwarzl

IUPAC Plastics and High-polymers section

Ir Heijboer neemt als Nederlands afgevaardigde geregeld aan bijeenkomsten van deze werkgroep deel. Geleidelijk aan komt men tot resultaten, vooral ook omdat naast de officiële bijeenkomsten (mei 1964 te Delft, november 1964 te Londen, juni 1965 te Shawbury) ook informele besprekingen (september 1964 te Milaan, september 1965 te Praag) plaatshebben. Zoals meestal het geval is bij dergelijk commissiewerk, staan meer wensen op de lijst dan door de commissieleden kunnen worden bewerkt. Als wij ons tot de „haalbare" activiteiten beperken, dan valt het volgende te vermelden.

Standaard afkortingen voor polymeren, zoals deze in de literatuur worden vermeld.

ISO T.C. 61 heeft een lijst opgesteld die ook door de leden van deze commissie zal worden bekeken (Ir Wijbrans van het Kunststoffeninstituut TNO is lid van ISO T.C. 61, zodat wij dank zij zijn medewerking over de vorderingen op dit punt goed op de hoogte zijn). Aan een dergelijke internationale afspraak bestaat grote behoefte.

Fysisch-mechanische eigenschappen van polymeren.

Een reeks polymeren worden in verscheidene laboratoria doorgemeten en de interpretatie van de metingen gemeenschappelijk besproken.
In de eerste plaats werd aandacht besteed aan slagsterktemetingen en het verband met dempingsmetingen. Men hoopt binnen afzienbare tijd zich een beeld te kunnen vormen over de interpretatie in termen van structuureigenschappen. Meer op de praktijk gericht is de opzet van kruipmetingen, vooral met het oog op vermoeiingseigenschappen. Een derde punt van onderzoek zijn polymeersmelten en smeltbreuk.
Getracht wordt zoveel mogelijk van deze studies aan dezelfde materialen te verrichten en elkaar goed op de hoogte te brengen over factoren die meetnauwkeurigheid en reproduceerbaarheid beïnvloeden.
Deze behoefte aan onderlinge uitwisseling van gegevens is een vrij algemeen verschijnsel. Twintig jaar geleden werden rubberprodukten tussen diverse laboratoria vergeleken, tien jaar geleden de moleculairgewichten van nauwkeurig gedefinieerde polymeerfracties, thans niet alleen kunststoffen, maar ook b.v. de slijtage-eigenschappen van metalen en wel in het kader van de OECD-groep Wear.

Reologie van extrusieprocessen en stromingsdubbele breking

In het kader van het werk dat door Dr Janeschitz-Kriegl en zijn medewerkers wordt verricht, werden de reeds bestaande contacten met onderzoekers in andere landen verder uitgebreid. In Stuttgart is Professor *Schenkel* bezig een instituut voor „Kunststofftechnik" aan de TH op te bouwen. Hij wist aan Janeschitz nieuwe gegevens over een door de „Anker-Werke" ontwikkelde spuitkop mede te delen. In deze constructie wordt het optreden van smeltbreuk naar een hogere opbrengst verschoven door tijdens het spuiten ook vibratorisch te belasten. Een ander ontwerp had betrekking op het hanteren van moeilijk verwerkbare produkten in de vorm van polymeersnippers. Tenslotte kwam Janeschitz nog details te weten over

nieuwe meetopstellingen van een Russische onderzoeker, die op het ogenblik in Stuttgart als gast werkzaam is.
In Amerika bracht Ir Nederveen een bezoek aan het laboratorium van *Tobolsky* te Princeton, waar hij de schroefloze extruder, door *B. Maxwell* ontworpen, bekeek. Dit laboratoriuminstrument werkt tengevolge van een bekend reologisch verschijnsel (Weissenberg effect) en er is thans een toestel van commerciële afmetingen ontworpen. Of deze ontwikkeling praktische betekenis heeft, moet nog worden afgewacht.
Geregeld woont Janeschitz ook het *macromoleculair colloquium te Freiburg* bij, waar hij dit jaar mede namens Drs Daum over nieuwe aspecten van stromingsdubbelebreking sprak, zie samenvatting. De Duitse résumé's van deze lezingen vindt men in Angew. Chemie 1965 en in de International Edition van hetzelfde tijdschrift in het Engels.
Dichter bij huis nam Dr Janeschitz-Kriegl aan het eerste van een reeks symposia over „hantering van visceuze vloeistoffen" in 1964 deel. Voor zijn eigen werk vond hij het interessantst de lezing van *Slijters* (AKU) over het principe van de multiflux menger. Dit jaar bracht Janeschitz over de door TNO verrichte onderzoekingen op het tweede symposium verslag uit. Het geheel wordt geleidelijk aan in De Ingenieur gepubliceerd.

Viskoelastische Flüssigkeiten

Op het colloquium van de Nijverheidsorganisatie TNO sprak op 1 juli 1965 Doz. Dr H. Giesekus, Bayerwerke, Leverkusen over het onderwerp:

Sekundärströmungen in viskoelastischen Flüssigkeiten bei stationärer und periodischer Bewegung.

Samenvatting: Es wird ein Überblick über den gegenwärtigen Stand der Forschung auf dem Gebiet der Sekundärströmungen in viskoelastischen Flüssigkeiten gegeben, und es werden insbesondere eine Anzahl von experimentellen Realisierungen der verschiedenen Strömungstypen vorgeführt: Stationäre Strömungen in geradlinigen Rohren von elliptischem Querschnitt und in gekrümmten Rohren von kreisförmigen Querschnitt, sowie um rotierende Körper (Farbfilm); periodische Strömungen um drehsymmetrische Körper und im Innern eines Zylinders, wenn diese Körper Rotationsschwingungen um ihre Symmetrieachse durchführen.

Viscoelastic behaviour of polymers and liquids

Aan de Universiteit te Glasgow werd op 12 en 13 april 1965 een symposium gehouden over bovengenoemd onderwerp. De bijeenkomst had plaats in de Chemical Engineering afdeling, die ook het grootste deel van de sprekers leverde. Het meest interessante deel van het congres ging over metingen van de dynamische glijdingsmodulus als functie van de frequentie aan verdunde polymeeroplossingen en enkele metingen aan polymere smelten. De interesse voor verdunde polymeeroplossingen komt vanuit de studie van smeerolie. Gevonden werd, in overeenstemming met wat Ferry en medewerkers gepubliceerd hebben, dat verdunde polymeeroplossingen met een smalle molecuulgewichtsverdeling in hoogvisceuze oplosmiddelen een visco-elastisch gedrag hebben, dat goed door de theorie van Zimm beschreven wordt, terwijl de meer geconcentreerde oplossingen beter door de Rouse theorie beschreven worden. In andere gevallen echter was er geen overeenstemming met één van beide theorieën en werd daarom aangenomen dat van de dynamische viscositeit een aandeel, dat frequentie-onafhankelijk werd verondersteld (door hen de Einstein viscociteit van een poreuze bol genoemd), moest worden afgetrokken om overeenstemming met een van beide theorieën te krijgen.
Jammer genoeg heeft dit tot gevolg, dat door het aftrekbare deel te wijzigen, uit hetzelfde stel metingen, redelijke overeenstemming met zowel de Rouse- als de Zimm-theorie te krijgen is. De invloed van de stijfheid van het molecuul werd in alle gevallen verwaarloosd.
Harrison sprak over metingen aan vloeibare siliconen in het viscositeitsgebied van ongeveer 1 tot 1000 poise, door temperatuurreductie werd een frequentiegebied verkregen van 10^4 tot 10^8 Hz. De gemeten moduli werden vergeleken met de berekende uit de theorie van Rouse. De overeenstemming tussen berekende en gemeten moduli was redelijk. De invloed van verknopingen tussen de moleculen is in dit frequentiegebied echter niet zeer groot.
Hutton sprak over zijn theoretische verklaring van smeltbreuk. Deze komt erop neer dat de elastische energie opgeslagen in de vloeistof bij een bepaalde deformatiesnelheid voldoende wordt om een nieuw oppervlak in de vloeistof te vormen. De voorspellingen van dit model komen echter niet overeen met de experimenten die o.a. door Lamb (I.C.I., Welwyn Garden City) en op het Centraal Laboratorium in Delft aan smeltbreuk gedaan zijn.

Drs J. L. den Otter

Kinetik der anionischen Polymerisation des Styrols in Abhängigkeit vom Lösungsmittel

Op 29 april 1965 sprak Prof. Dr G. V. Schulz, Universität Mainz, op het colloquium van de Nijverheidsorganisatie TNO over dit onderwerp.

International Symposium on Organic Reaction Mechanisms

Dr Schors woonde deze bijeenkomst, die in juli 1964 in het University College te Cork, Ierland werd gehouden, bij; hij vatte zijn indrukken als volgt samen.
De accommodatie was vrij slecht, daar de collegezaal slechts de helft van het aantal deelnemers kon bevatten. Hierin was voorzien door een TV-installatie, zodat het mogelijk was in aangrenzende zaaltjes de voordrachten te bezien en te beluisteren.
Opvallend was de overweldigende Amerikaanse deelname, zowel kwalitatief als kwantitatief. Van Europese zijde kon hiertegenover feitelijk alleen maar Prof. Huisgen (München) worden gesteld. Van de eens zo bekende Engelse school bleek hier niet veel.
De behandelde thema's boden weinig nieuws. Toch is er duidelijk een streven naar meer begrip over de rol en de invloed van het oplosmiddel op het verloop van vele reacties.
Verder wordt het concept van Winstein e.a. over het „non-classical carbonium-ion" verder uitgewerkt en daagt aan de horizon reeds het „non-classical radical" op.

Oxidation in organic chemistry

Dit symposium, dat op 23 en 24 maart 1965 te Manchester is gehouden, was georganiseerd door het „Manchester College of Science and Technology" en maakte deel uit van een „Advances in Chemistry" serie. In deze serie wordt regelmatig een bepaald gebied uit de chemie als thema gekozen. In verband met de belangstelling van het Centraal Laboratorium voor oxydatieprocessen waren stellers van dit verslag aanwezig. Het symposium werd bezocht door circa 350 deelnemers, voornamelijk medewerkers uit de Engelse industrie en de universitaire wereld. Het symposium droeg in verband hiermee een duidelijk insulair karakter.
De gehouden lezingen waren hoofdzakelijk overzichten van de vorderingen op de verschillende gebieden gedurende de laatste jaren. Na afloop van het symposium werden „Reprints" verstrekt, waarin de volledige tekst van de lezingen is opgenomen. Naar ons bevinden was er weinig „hot news" en toonden de discussies niet die tegenstellingen van ervaringen en opinies, zoals enkelen van ons zich herinneren van polymeer symposia. Aan de andere kant was het symposium zeer waardevol vanuit het oogpunt algemene stand van zaken met betrekking tot oxydatie in de diverse gebieden. Als speciaal interessante en leerzame voordrachten zullen we noemen:

G. A. Gamlan c.s.: *Recent advances in metal-ligand oxidation chemistry.*
Speciale aandacht werd besteed aan het probleem of er elektronen dan wel ligand-uitwisseling optreedt bij de metaalkatalyse en welke factoren hierbij een rol spelen. Stabilisering van valentie-toestanden door complexvorming, één en ander in verband met het opvullen van d-orbitals.

J. Smidt: *Olefin oxidation with palladiumchloride.*

Een overzicht werd gegeven van het bekende en reeds enige malen gepresenteerde Wacker-Smidt proces inhoudende de oxydatie van olefinen tot aldehyden. In dit overzicht werd vooral het mechanisme van de katalytische oxydatie besproken. Dit proces betekent een zware concurrentie voor de bereiding van acetaldehyde op basis van acetyleen. De produktie van acetaldehyde volgens het Wacker process bedraagt momenteel 600.000 ton/jaar.

W. A. Waters: *Mechanism of oxidation of organic compounds by ions of the transition metals.*

De markante verschillen in reactiemechanisme optredend bij het gebruik van Fe, Mn, Cr, V en Co werden aan de hand van concrete voorbeelden uiteengezet.

G. H. Twigg: *Liquid phase oxidation of organic compounds with oxygen.*

De auteur geeft hierin een breed overzicht van de oxydatie van diverse typen van organische moleculen.

A. J. Shipman: *The oxidation of organic compounds by sulphurdioxide under pressure.*

De lezing was interessant in zover het hier betreft een oxydatie in een „zuur" oplosmiddel. Enigszins merkwaardig is het feit dat de auteur probeert een verband te leggen met de Willgerodt reactie terwijl de mogelijke overeenkomst met de seleendioxyde oxydatie niet aan de orde komt.

J. D. McClure: *Some recent developments in organic oxidations utilizing hydrogen peroxide.*

Een overzicht werd gegeven van een aantal opmerkelijke synthesen door selectieve oxydatiereacties met H_2O_2, compleet met reactie-mechanismen. De essentiële stap in een eerste serie van reacties is de additie van H_2O_2 aan een carbonitrilgroep, waarbij peroxy-iminezuur gevormd wordt dat vervolgens de reacties van een normaal percarbonzuur vertoont. Ook werden besproken de reacties van H_2O_2-BF_3 en CF_3COOOH met verschillende organische verbindingen.

A. S. Hay: *Polymerization by oxidative coupling.*

Een overzicht van het in technisch opzicht interessante polyphenyleenoxyde (P.P.O.). De katalysator-structuur $ClCu(OH)(NR_3)_2$ schijnt essentieel te zijn voor een goed verloop van het proces. Hoewel verlopend via intermediaire radicalen moet toch worden aangenomen dat de polymerisatie een condensatie mechanisme vertoont.

G. Scott: *Inhibition of oxidation.*

Een overzicht van de verschillende typen anti-oxidantia, u.v. absorbers met de verschillende werkingsmechanismen.

Drs J. F. A. Hazenberg

Formation, structure and properties of spandex fibres

Op 6 januari 1965 sprak Dr A. J. Ultee, Du Pont (Waynesboro) USA, op het colloquium van de Nijverheidsorganisatie TNO over bovengenoemd onderwerp.

Katoen in België

„Cavitomic cotton" noemt men katoen die door microbiologische processen beschadigd is, hetzij op het veld of bij opslag. Deze kwaliteitsvermindering van de grondstof blijkt van groeiend economisch belang. Professor *Raes* van de Universiteit van Gent en zijn medewerkers hebben het verschijnsel uitvoerig bestudeerd en Drs Van Bochove, Dr Hueck en Ir Hazeu brachten hem in november 1964 een bezoek teneinde zich hiervan op de hoogte te stellen. Het blijkt immers, dat het te Gent verrichte onderzoek veel aanrakingspunten heeft met de studies van Isings over het gedrag van katoenvezels bij deformatie. Beide researchgroepen worden door het *US Department of Agriculture* financieel gesteund. Voegen wij hieraan nog toe dat ook de groei van katoenvezels te Gent wordt bestudeerd, dan spreekt het vrijwel vanzelf dat in de toekomst nauwere contacten tussen Gent en Delft ook op dit punt zullen groeien.

The mechanism of cellulase action

Dit, op 28 mei 1965 te Manchester gehouden, symposium werd georganiseerd door het Shirley Institute, onder auspiciën van de Molecular Enzymology Group van de Biochemical Society. Chairman was Dr J. Honeyman van het Shirley Institute. Er waren 63 deelnemers, voornamelijk Engelsen.
Namens het Centraal Laboratorium TNO nam Drs C. van Bochove aan het symposium deel. De besproken onderwerpen houden ten nauwste verband met onderzoekingen die door ons laboratorium worden verricht, zoals uit de voorgaande tekst (sectie 6.1) blijkt. Een verslag van deze bijeenkomst vindt men in Nature 207, July 3, 1965, p. 27.

Advances in Tracer Methodology

Voor dit door Packard International en New England Nuclear Corporation georganiseerde symposium, dat 25-26 maart 1965 te Zürich werd gehouden, bestond bijzonder veel belangstelling (± 400 deelnemers).
De meeste bijdragen gaven aspecten van biochemische toepassingen van gemerkte molekulen.
Opmerkelijk was een lezing van Dr Cejka (Amsterdam), over een isotoopeffect bij de kolomchromatografie van getritiëerde steroïden. Er waren verder o.m. voordrachten over het gebruik van een externe standaard bij vloeistofscintillatiemetingen en over de chromatografie van radio-active stoffen met behulp van een scintillerend adsorbens. De gevoeligheid waarmee met tritium gemerkte verbindingen autoradiografisch op een dunne laag chromatogram kunnen worden aangetoond, kan met een dergelijk absorbens sterk vergroot worden.
Enkele voordrachten over toepassingen van de Wilzbach methode (waarmee organische molekulen met tritium gemerkt kunnen worden) hebben wij met veel interesse beluisterd, omdat een onderzoek naar enkele fundamentele aspecten van deze methode bij het Centraal Laboratorium gaande is. Nieuwe gezichtspunten kwamen echter niet naar voren.
De meeste van de 27 bijdragen gaven aspecten van biochemische toepassingen van gemerkte molekulen.

Dr P. Otto
Drs J. Parmentier

Chromatografie

In september 1964 namen Dr Ritter en Mej. G. M. Meyer aan het Derde Internationale Symposium over chromatografie te Brussel deel, zie samenvatting van de lezing. Zijn indrukken van deze bijeenkomst gaf Dr Ritter als volgt weer:

Opmerkelijk is, in vergelijking met het vorige symposium, dat steeds meer wordt overgegaan van papierchromatografie op dunnelaagchromatografie. Verder dat op steeds meer gebieden, die vroeger ontoegankelijk leken voor gaschromatografie (steroïden, amonizuren, peptiden), deze thans met succes wordt toegepast.
Veelbelovend lijkt de chromatografie op films met een dunne laag adsorbens; zulke films zijn ontwikkeld door de fotografische industrie (A. Lestienne, Kodak-Pathé-Vincennes). Hierbij wordt als basis een polyesterfilm gebruikt, die onoplosbaar is in de organische vloeistoffen, die bij chromatografie worden toegepast. Op de film is een poreuze laag aangebracht b.v. van silica gel of van ionenwisselaars. In deze laag vindt de chromatografische scheiding plaats.

Microscopie

De Third European Regional Conference on Electronmicroscopy, gehouden te Praag in augustus 1964, werd door Drs Isings bijgewoond die er ook een lezing over „Ion etching experiments on cotton fibres" hield. Aan zijn notities ontlenen wij het volgende.
Het programma bevatte een grote variatie van onderwerpen,

zodat het congres een vrij rommelig geheel werd. De veelheid van gegevens kan worden gerangschikt naar niet-biologische en biologische onderwerpen. Bij deze laatste dringt zich wel de vraag op of men voldoende waakzaam is op het insluipen van chemische artefacten bij de gecompliceerde fixatiemethoden die worden toegepast.
Een nieuwe autoradiografietechniek (Bachman en Salpeter) berust op de combinatie van met tritium gemerkte weefselcoupes die overdekt worden met een fijnkorrelige fotografische emulsie, waarbij dan later de korrels tot afmetingen van 250-500 Å worden ontwikkeld. Van de onderzochte biologische objecten viel vooral het röntgenmicroscopisch onderzoek van hout (Jongebloed) op.
In de niet-biologische secties is onder de instrumentele verbeteringen de 10^6-volt microscoop te noemen, omdat het bestuderen van vrij dikke metaallagen hiermede mogelijk wordt. Tal van Russiche onderzoekers besteden aandacht aan de microscopische structuur van polymeren. Verder verdient een onderzoek aan sferulieten van Ag_2Te genoemd te worden, omdat hierbij de overeenkomst tussen kristallisatieprocessen bij polymeren en bij anorganische structuren naar voren kwam.

Comité International de Thermodynamique et de Cinétique Electronichimique (CITCE)

Dr Bergsma woonde de vijftiende bijeenkomst te Cambridge, september 1964 bij. Hij beluisterde een tweetal algemene discussies:

„The proof of the existence of specific entities in fused salts and fused salt solutions"

en

„The state of research into fuel cells".

Bergsma kreeg uit de eerstgenoemde discussie de indruk dat er weing positiefs te zeggen viel over de conglomeraten (entities) die in gesmolten zouten voorkomen. Men spreekt over complexen, associaties of soms ook van „ligand field" bindingen. De definities hangen vaak af van de gebruikte techniek van onderzoek. De algemene discussie gaf wel een goed idee van de moeilijkheden, maar gaf geen oplossing. Wel werd er de indruk op gelegd, dat een combinatie van onderzoekmethoden nodig is om uit te maken of conglomeraten („entities") aanwezig zijn.
Wat de fuel cells betreft werd vooral de vraag gesteld op welke wijze koolwaterstoffen als brandstof gebruikt kunnen worden. Voor de anodische oxydatie van deze koolwaterstoffen gebruikt men meestal platina als elektrode.
De discussie over dit onderwerp werd beheerst door Frumkin, die zich reeds een dertigtal jaren met de processen die aan de platinaelektrode plaatshebben, bezighoudt. Geheel in de lijn van zijn klassiek onderzoek was de mededeling dat de reactie van organische stoffen aan de elekrode in het begin zeer snel is, maar al spoedig door vergiftiging van de elektrode geweldig vertraagd wordt. Het overige gedeelte van de discussie is niet in enkele woorden samen te vatten. Wel valt op dat de metallurgie van de platinumverbindingen meer de aandacht trekt dan vroeger het geval was.
Behalve de twee bovengenoemde algemene discussies waren er ook een 140-tal lezingen die gerangschikt waren rondom de vijf hoofdthema's:
Metingen in gesmolten zouten en vaste elektrolyten — Instrumentele methodes in de elektrochemie — Batterijen — Elektrochemische kinetiek — Corrosie.

Symposium on Batteries

Het vierde internationale symposium werd in 1964 te Brighton gehouden en door Dr Van Duin en Drs Kruissink bijgewoond. Aan de notities van Dr Van Duin ontlenen wij dat ook deze bijeenkomst 400 deelnemers telde en nauw gekoppeld was aan het bovengenoemde symposium van CITCE. Ook hier trok de aanpak van Frumkin de aandacht.
Een belangrijk gedeelte van de lezingen had betrekking op de loodaccu en op een reeks van de klassieke metaaloxyde-metaal cellen. Van Duin vermeldt hier als interessante vordering de introductie van een derde elektrode in de hermetisch gesloten nikkel-oxyde-cadmium cel. De derde elektrode verschaft een goede controle van de toestand der cel bij zeer snel opladen. Meer rechtstreeks van belang voor ons werk waren lezingen over bruinsteen en een reeks onderzoekingen over bruinsteencellen.

Colloquium over de Metaaloxyden in batterijen en accumulatoren

Het colloquium over batterijen en accumulatoren werd door Prof. Brenet in zijn functie als voorzitter van de commissie „Piles et Accumulateurs" van het „Comité International de Thermodynamique et Cinetique electrochimiques" georganiseerd en op 26-28 april 1965 te Straatsburg gehouden. Medewerking werd hierbij verleend door de Franse batterijenindustrie.
Als onderwerp was gekozen de groep van metaaloxyden, die in batterijen of accu's worden toegepast, te weten: *NiO_2*, *MnO_2*, *PbO_2*, *AgO* en *HgO*. Over elk van deze oxyden werd een beknopte, maar „up to date" samenvatting gegeven, waarna een uitvoerige discussie volgde. Voor NiO_2 en voor MnO_2 was een hele dag gereserveerd, terwijl aan PbO_2 en aan HgO en AgO samen slechts een halve dag werd besteed. Besproken werden uitsluitend fundamentele problemen, terwijl kwesties van meer praktische aard vrijwel niet aan bod kwamen. De oorzaak hiervan is waarschijnlijk, dat de meeste deelnemers afkomstig waren uit de industrie en dus kennelijk er niet veel voor voelden om fabrieksgeheimen en te verwachten ontwikkelingen openbaar te maken.
De belangstelling voor dit colloquium was betrekkelijk groot. Er waren 48 deelnemers waaronder o.a. 15 van de Universiteit Straatsburg (groep Brenet), 9 van de Franse batterijenindustrie (Piles Wonder, SAFT-Leclanché, Comilog), 8 van de groep Varta-Pertrix (Duitsland) en 3 uit Nederland (te weten Dr Drotschmann van de T.H. Eindhoven en de rapporteurs).

Bruinsteen

Bruinsteen is de depolarisator die nog steeds het meest wordt toegepast, vooral in de welbekende droge batterij. Zo'n batterij is als volgt opgebouwd. De positieve pool is een koolstaaf die geplaatst is in een roet-bruinsteenmengsel, dat van de negatieve pool (de zinkbeker) gescheiden is door een separator bestaande uit in elektroliet gedrenkt papier of een verstijfselde elektrolietoplossing. Als elektroliet wordt meestal $NH_4Cl + ZnCl_2$ oplossing gebruikt. Het is frappant dat, hoewel deze batterij al honderd jaar wordt geproduceerd, er over de stroomleverende reacties nog betrekkelijk weinig met zekerheid bekend is. Een halve dag werd besteed aan de structuurformule.
Prof. *Brenet* (Universiteit Straatsburg) opende de discussie over dit onderwerp. Zoals bekend vindt men voor γ-MnO_2 geen stoechiometrische verhouding tussen Mn en O. Er werden twee formules gegeven, nl.:
1. Formule van *Vetter* (Universiteit Berlijn) en Brouillet c.s. (Piles Wonder).

$$MnO_{2n-2}(OH)_{4-2n} \equiv Mn^{4+}_{2n-3}\, Mn^{3+}_{4-2n}\, O^{2-}_{2n-2}\, (OH^-)_{4-2n} \qquad (1)$$

2. Formule *Brenet-Gabano*

$$Mn^{4+}\, O^{2-}_{y}\, (OH^-)_{4-2y} \qquad (2)$$

Beide formules zijn elektrisch neutraal. Het verschil is echter, dat in de eerste formule Mn gedeeltelijk in 3-waardige toestand voorkomt, terwijl in de tweede Mn uitsluitend 4-waardig kan zijn. Het grote voordeel van de eerste formule is, dat er een continue overgang tussen 4- en 3-waardig Mn bestaat, en dat daardoor met deze formule tevens het reductieproces weergegeven kan worden.

Brouillet is erin geslaagd de coëfficiënten van de eerste formule te bepalen door thermogravimetrische analysen onder vacuum uit te voeren.

Een ander belangrijk onderwerp was de bepaling van het „actief" MnO_2 gehalte van bruinsteen door reductie met oxaalzuur. De reactievergelijking werd a.v. voorgesteld:

$$Mn_{(1-\frac{x}{2})}\ Mn\ \frac{x}{2}\ O_x(OH)_{4-2x} + \frac{x}{2} C_2O_4H_2 + H_2SO_4 \rightarrow$$

$$MnSO_4 + xCO_2 + \frac{1}{2}(6-x)\,H_2O + \frac{1}{4}(2-x)\,O_2$$

Deze reactie is in feite paradoxaal, omdat naast CO_2 ook nog vrije zuurstof zou ontstaan.

Brouillet neemt aan dat de zuurstof ontstaat door de reactie:

$$Mn^{4+} H + {}_2O \rightarrow O_2$$

en dat de reactie tussen O_2 en oxaalzuur op een of andere manier verhinderd wordt.
Brenet merkte op, dat er pogingen waren gedaan om deze vrije zuurstof aan te tonen door de reactie: $Mn(OH)_2 + O_2 \rightarrow MnOOH$ (bruinkleurig). Duidelijke resultaten werden echter niet bereikt.
Op de merkwaardige discrepantie tussen Westafrikaanse (ρ-modificatie en Kaukasische bruinsteen (β modificatie) werd door *Drotschmann* (T.H. Eindhoven) gewezen. Het blijkt namelijk, dat een batterij samengesteld met Westafrikaanse bruinsteen veel meer elektrische energie kan leveren, terwijl èn het specifiek oppervlak veel groter èn de elektrische geleidbaarheid van Kaukasische bruinsteen veel beter is vergeleken met Westafrikaanse bruinsteen. Men wist hiervoor geen verklaringen te geven. Wel werd erop gewezen, dat het specifiek oppervlak zeer waarschijnlijk niet representatief is voor de elektrochemische reactiviteit, maar dat het aantal „actieve" plaatsen op het oppervlak veel belangrijker is. Inmiddels heeft een medewerker van Drotschmann (J. J. Janssen, Batteries **19** (april 1965) pag. 753) door impedantiemetingen aan geperste MnO_2 elektroden kunnen aantonen, dat het *elektrochemisch* werkzame oppervlak bij Westafrikaanse bruinsteen inderdaad groter is dan bij Kaukasische bruinsteen.

Heel in het kort kwam nog de moeilijkheid van een correlatie tussen de chemisch en de elektrochemisch bepaalde activiteit ter sprake. *Bode* (Varta-Pertrix, Duitsland) wees in dit verband op de reactie tussen MnO_2 en hydrazine. De reactiesnelheid blijkt van een groot aantal variabelen af te hangen, te weten: modificatie, specifiek oppervlak, korrelgrootte, korrelgrootteverdeling en onzuiverheden. Chemische bepalingsmethoden van MnO_2 worden dan ook tot nu toe uitsluitend voor bedrijfscontrole gebruikt.

Jolas deelde mede, dat er bij de Piles Wonder-groep fundamenteel onderzoek aan γ-MnO_2 wordt verricht. Door potentiostatische en galvanostatische metingen aan dunne, op platina neergeslagen γ-MnO_2-lagen hoopt men meer inzicht in het reductie mechanisme van MnO_2 te verkrijgen, in het bijzonder over de penetratiesnelheid van protonen in het rooster.
Brenet merkte op dat er pogingen waren gedaan dergelijke metingen aan poederelektroden te verrichten. Dit heeft echter geen resultaat opgeleverd, omdat de metingen niet reproduceerbaar bleken te zijn.

Tenslotte werd door *Vetter* nog een uiteenzetting gegeven over de elektrochemische evenwichtsinstelling van bruinsteen. Wanneer men uitgaat van de evenwichtsreactie:

$$MnO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftarrows Mn^{++} + 2H_2O,$$

wordt de evenwichtspotentiaal voorgesteld door:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{kT}{2F} \ln \frac{a^4_{H^+}}{a_{Mn^{2+}}}$$

Hij wees erop dat de H^+ - en de Mn^{++} - activiteiten niet onafhankelijk van elkaar zijn, omdat voor deze activiteiten ook nog het oplosbaarheidsprodukt geldt, dus dat:

$$a_{Mn^{2+}} \cdot a^2_{OH'} = L, \text{ waaruit volgt: } \frac{a_{Mn^{2+}}}{a^2_{H^+}} = K$$

Vetter kon verder aantonen, dat indien men uitgaat van mangaanoxyden met uiteenlopende oxydatiegraad

$$\left(MnO_n.(2-n)H_2O\right)$$

bij een bepaalde constant gehouden verhouding van H^+ en Mn^{++}-activiteiten na verloop van tijd steeds dezelfde evenwichtspotentiaal en dus ook dezelfde oxydatiegraad wordt bereikt (dus een bepaalde waarden van n). Hierbij doet het er niet toe of de oxydatiegraad, waarvan men uitgaat, hoger of lager ligt dan de uiteindelijk bereikte oxydatiegraad.

Ni-oxyden

Deze depolarisator wordt toegepast in de nikkel-cadmium accu. Elektrolyt is hier 30% loog.
Dr Harivel (SAFT Leclanché) leidde dit onderwerp in. Hij begon met te zeggen dat de nikkel-cadmiumcel zijn sporen in de industrie al verdiend had. Toch was verdere research nodig omdat er sterke vraag bestond naar batterijen met lage weerstand, die een snelle ontlading mogelijk maken. Daardoor zou het aantal toepassingsmogelijkheden kunnen worden uitgebreid. Bij het onderzoek van nikkeloxyden worden vooral bestudeerd de magnetische eigenschappen, de kristallisatie, de halfgeleidereigenschappen en de omstandigheden waaronder de nikkeloxyden op de poreuze nikkelplaat, die als drager dient, worden neergeslagen. De taak van Harivel werd al spoedig overgenomen door Prof. Bode (Varta) die resultaten gaf van het werk dat onder zijn leiding was uitgevoerd. Gevonden was dat in de nikkeloxyde-elektrode twee reacties naast elkaar plaatsvinden, te weten

$$\beta\ Ni(OH)_2 \underset{ox.}{\overset{red}{\leftrightarrows}} \beta\ NiO\ (OH)\quad (\approx NiO_{1,5})$$

$$\alpha\ 3\ Ni(OH)_2\ 2H_2O \underset{ox.}{\overset{red.}{\leftrightarrows}} \gamma\ Ni_3O_3(OH)_3(OH)_2\ K^+ (\approx NiO_{1,63})$$

Alle tegenstrijdigheden die in de literatuur over de racties in een nikkelelektrode bestaan, zijn nu op te lossen. Gevonden werd verder dat $\beta Ni(OH)_2$ een laagstructuur bezit (een bruciet structuur zoals MgO).
In de overeenkomstige α vorm bevindt zich een waterlaag tussen de andere lagen. Bij de oxydatie van de α vorm wordt K^+ ingevoerd.
Bij bewaren in sterke loog gaat $\alpha Ni(OH)_2$ in de β vorm over. Bij sterke overlading gaat $\beta NiO(OH)$ in de γ vorm over.
Gevraagd werd nog wat er gebeurt als geen K^+-ionen aanwezig zijn. We hebben hier te doen met topografische reacties.
Het positieve ion moet passen. Na^+-ionen passen nog enigszins, Li^+- en Cs^+-ionen echter niet. Wanneer geen passende kationen aanwezig zijn, ontstaan geheel andere structuren; er treedt een „Zusammenbruch" van het rooster op.

Loodoxyden

PbO_2 is de depolarisator in de welbekende loodaccu. Als anode wordt Pb gebruikt. Elektroliet: zwavelzuur met s.g. ± 1,25.
Een uitvoerige inleiding over de loodaccu werd gegeven door Dr. *P. Ness* (Varta). Het PbO_2 komt voor in twee kristalstructuren, het α-PbO_2 en het β-PbO_2. De α vorm is energierijker en bezit een grotere negatieve temperatuurcoëfficiënt. Boven 50 °C is de α vorm de stabiele vorm. β-PbO_2 is onder druk in de α vorm om te zetten. De evenwichtsdruk ligt bij 7900 atm.
Uit het Pourbaix diagram volgt dat de PbO_x's (waarbij 1

$< x <2$) thermodynamisch niet stabiel zijn. Ze worden in accu's niet gevonden, maar kunnen wel langs chemische weg worden bereid. Bij het opladen van een positieve plaat ontstaat *in* de plaat α-PbO_2, aan de buitenkant β-PbO_2. Dit wordt veroorzaakt door een p_H verschil.

Een praktisch probleem is dat de actieve massa in een loodaccu maar tot maximaal 50% gebruikt kan worden. Een verklaring hiervoor is dat bij de ontlading de PbO_2 deeltjes door een laag $PbSO_4$ afgesloten worden.
Zeer fijne korrels zouden dus gunstig zijn. Volgens Prof. Bode is echter de korrelgrootte verdeling niet te meten.
Gevonden is ook dat bij snelle ontlading de capaciteit geringer is. Ook de anode kan gepassiveerd worden.
Bij oplading van een positieve plaat treden de volgende reacties op:

1) $Pb + H_2O = PbO$ (tetragonaal) $+ 2H^+ + 2e; E_0 = 0{,}248V.$
2) $PbO + H_2O = \alpha\text{-}PbO_2 + 2H^+ + 2e; E_0 = 1{,}107V.$

Dit zijn vaste stof reacties. Ook via de oplossing heeft een oxydatie plaats:

$$H_2O \rightarrow OH^* + e + H^+$$

$$Pb^{2+} + 2OH^* \rightarrow \beta PbO2 + 2H^+.$$

Gevonden is dat de zuurstof overspanning aan β-PbO_2 groter is dan aan α-PbO_2.

Voor de Tafellijnen vindt men: b (α) = 0,051
b (β) = 0,121.

Zelfontlading van de loodaccu kan als volgt optreden: Aan de positieve pool ontstaan kathodische en anodische lokaal elementjes.

kathodisch:
$\beta PbO_2 + 2H^+ + 2e + H_2SO_4 \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O$

anodisch : $Pb + 2H_2O \rightarrow \alpha PbO_2 + 4e + 4H^+$
(Het lood van het rooster wordt dus aangetast)

Totaal :
$2\,\beta\,PbO_2 + Pb + 2H_2SO_4 \rightarrow 2PbSO_4 + \alpha\,PbO_2 + 2H_2O.$

Een andere mogelijkheid is:

$$PbO_2 + Pb \text{ (rooster)} \rightarrow 2\ PbO \text{ (tetragonaal)}.$$

Ook kinetisch is de PbO_2 elektrode onderzocht.
Wordt amperostatisch gemeten, dan blijkt in de voltage-tijd kromme bij β-PbO_2 een „zweepslag" op te treden. Bij ontlading treedt eerst een minimum in de kromme op, bij oplading een maximum. Volgens Berndt en Voss is dit toe te schrijven aan een kristallisatieoverspanning.

Kwikoxyden

De in de tweede wereldoorlog in Amerika ontwikkelde Ruben-Mellory cel heeft HgO als kathode en geamalgameerd Zn als anode.
Electroliet is 30% loog. De capaciteit per volume-eenheid is bijzonder groot.

Dr. *J. Euler* (Varta) behandelde deze cel. Zonder bijzondere maatregelen is hij niet oplaadbaar. De oorzaak is dat de kleine kwikdruppeltjes, die bij het ontladen ontstaan gaan samenballen door de grote oppervlaktespanning van het kwik. Daardoor wordt het actieve oppervlak verkleind en treedt passivering op bij opladen. Door toevoegen van wat zilver wordt het samenballen verhinderd. Het zilver wordt geamalgameerd.
Wat de anode betreft werd door *Jolas* (Wonder) opgemerkt dat het zink in alkalisch milieu beter benut wordt wanneer een sterke amalgamering wordt toegepast. Harivel (SAFT Leclanché) merkte op dat bij de cadmium electrode gevonden is, dat bij zware belasting kleine kristallen ontstaan. Daardoor is ook weer snelle lading mogelijk. Een probleem bij de kwikoxyde cel is dat bij belastingen > 10 mA/cm² de capaciteit sterk terugloopt.

Dr *Grund* (Wonder) zei dat „Hochleistungszellen" mogelijk zijn. Het was volgens hem een kwestie van constructie. Bij de discussies bleek dat in het algemeen een grotere toe te laten stroomdichtheid gekoppeld is aan een lagere capaciteit per volume-eenheid. Om een grote stroomdichtheid te bereiken, wordt extra grafiet toegevoegd en dit gaat ten koste van de capaciteit. De normale hoeveelheid grafiet bedraagt 6 gew.%.

Dr *Peters* (Varta) deed de suggestie het kwikoxyde zeer fijn te verdelen tot zelfs colloidaal. Dit bleek te veel van het goede. Het verband tussen capaciteit en fijnheid van de deeltjes was al vastgesteld en bleek een maximum te vertonen. Het gele poeder is te fijn, het rode te grof. De juiste kleur is tussen bruin en rood. Men moet met malen zo ver gaan dat bij de röntgen reflexies lijnverbreding gaat optreden. Een maximum als boven beschreven is ook gevonden door Sieh bij het bruinsteenonderzoek (zie symposium „on manganese dioxide in dry cells", Amsterdam, 1964).
Er werd nog op gewezen dat ook aan de zinkanode aandacht moet worden besteed. Deze kan soms de prestaties van de cel bepalen.

Zilveroxyde

De zilveroxyd-Zn accu met sterke loog als elektroliet is van nog recentere datum en de bruikbaarheid is nog niet erg groot.
Een inleiding over dit onderwerp werd gegeven door Dr *Krämer* (Varta).
Een moeilijk probleem bij de zilveroxyde cel is dat zilver en de zilveroxyden vrij sterk in loog oplossen. Vermeden moet worden dat de zilverdeeltjes de zinkanode bereiken, omdat dan lokaalelementjes ontstaan, die oplossen van het zink tot gevolg hebben. Er wordt daarom een membraan toegepast. Een nieuw probleem kan ontstaan door verstoppen van dit membraan. Onderzoek heeft uitgewezen dat het voor de snelheid waarmee zilver in de loog oplost niets uitmaakt in welke ladingstoestand de cel verkeert. De voltage-tijd kromme bij opladen met constante stroom vertoont twee plateaux. Het eerste hoort bij de overgang $Ag \rightleftarrows Ag_2O$, de tweede bij de overgang $Ag_2O \rightleftarrows AgO$. Bij de laatste is eerst een piek in de V — t kromme op te merken. Voor dit verschijnsel worden twee verschillende verklaringen gegeven. De eerste gaat er van uit dat na het einde van de eerste trap het gehele elektrode-oppervlak bedekt is met het slecht geleidende Ag_2O. Bij verdere stroomdoorgang begint de vorming van AgO dat beter geleidt, zodat de overpotentiaal weer daalt.
Een tweede verklaring is dat slechts een klein gedeelte van het elektrode-oppervlak elektrochemisch actief is.
Gebleken is dat het stroomrendement voor de tweede trap slechts 30% is. Voor de rest ontstaat zuurstof. Gevonden is verder dat bij een zware belasting 35% KOH een hogere capaciteit geeft dan 50% KOH.
Ook thermodynamisch werd de zilveroxyde cel nader bekeken. In vrijwel ontladen toestand is er zilver naast enig Ag_2O. In sterk geladen toestand is er AgO naast Ag_2O. Wanneer er thermodynamisch evenwicht bestaat, moet het Ag_2O in beide gevallen een verschillende energie-inhoud hebben.
De samenstelling is slechts weinig verschillend. We hebben hier een smalle fasebreedte die gepaard gaat met een groot verschil in elektrische spanning.

Dr F. Bergsma
Dr Ir R. H. W. Sieh

Het Nederlandse Electrochemische Comité

Deze werkgroep houdt zich bezig met het uitwerken van normalisatievoorschriften voor de toepassing van droge batterijen. Dr Sieh woonde de 25e bijeenkomst te Eindhoven in december 1964 bij.
In juni van dit jaar kwam een internationale commissie bij-

een te Den Haag met het doel tot algemeen geldende voorschriften te komen. Van deze gelegenheid werd gebruik gemaakt een overzicht te geven van de bij het Centraal Technisch Instituut TNO en het Centraal Laboratorium TNO beschikbare technieken, zoals deze gebruikt worden bij het onderzoek van poeders en van droge batterijen.
Het Centraal Laboratorium TNO is uit de aard der zaak in deze ontwikkeling geïnteresseerd, omdat wij sedert vele jaren ons met de beoordeling van de kwaliteit van droge batterijen bezighouden.

Tweede bijeenkomst van de Werkgroep „Zoet water uit de zee"

De Werkgroep „Zoet water uit de zee" is een onderdeel van de Europese Federatie voor chemical engineering. De eerste bijeenkomst vond in 1962 in Athene plaats. Deze tweede bijeenkomst werd op 9 en 10 juni 1965 te Milaan gehouden. Evenals in 1962 waren er ook nu weer vier secties, te weten: distillatie-processen, distillatie m.b.v. zonnewarmte, membraanprocessen en uitvriesprocessen.
Het aantal deelnemers bedroeg ruim 30. De grootste groep — 8 man — kwam uit Nederland. Ook het grootst aantal bijdragen — 4 van de 11 lezingen — was uit Nederland afkomstig. De voorzitter, Prof. Delyannis uit Griekenland, bracht daarom in zijn slotwoord extra dank aan de Nederlandse groep.
In de sectie distillatieprocessen waren 5 lezingen.

Interessant was vooral de lezing van Prof. *Van Berkel* (T.H. Delft). Deze had de mogelijkheid nagegaan van zeewaterdistillatie, waarbij gebruik gemaakt werd van het verschil in temperatuur tussen het zeewater aan de oppervlakte en op zeer grote diepte. Zo is bij het eiland Curaçao de temperatuur van het water op zeeniveau 30 °C en op 600 m diepte 5 °C. Berekend werd een installatie berustend op het „once through flash evaporation process". Gedacht werd aan toepassing van p.v.c.-buizen met Ø 60 cm en een wanddikte van 12 mm.
Bij de berekeningen was uitgegaan van een produktie van 6000 ton zoet water per dag. De berekende kostprijs voor het water bedroeg *f* 0,95 per ton. Dr *Ibrahim* (Sulzer A.G., Zwitserland) besprak allerlei combinaties van „single and dual purpose multiflash distillation plants". Zijn verhaal was voornamelijk technisch en economisch van inhoud.
Ir *Bom* (Werkspoor, Amsterdam) had de invloed van vele variabelen nagegaan op de werking van een multistage flash-evaporator. Zijn resultaten waren samengevat in twee diagrammen, die echter door de slechte epidiascoop projectie niet tot hun recht kwamen.
Schädeli (Zwitserland) gaf een zeer interessante lezing over zeewaterdistillatie zonder gebruik van metaaloppervlakken voor de warmte-uitwisseling. Voor de overdracht van warmte werd gebruik gemaakt van een hoogmoleculaire koolwaterstof. Voor een goede warmte-uitwisseling is het noodzakelijk dat deze stof in zeer kleine drupeltjes verdeeld wordt.
Steenafzetting is nu geen probleem meer. Ook de corrosie geeft hier geen moeilijkheden. Wel is het energieverbruik hoog en zijn grotere pompen noodzakelijk. De kosten van het proces zouden ongeveer gelijk zijn aan die van de flash verdampers.
Tijdens de discussie noemde Prof. *Van Berkel* twee moeilijkheden die hijzelf met dit systeem ondervonden had. Het kan zijn dat de oliedruppeltjes zich voortijdig tot grote druppels agglomereren, het is ook mogelijk dat juist omgekeerd de druppeltjes aan het eind van de kolom zich zeer moeilijk tot één vloeistofstroom laten verenigen. Verder geeft schaalvergroting moeilijkheden.

In de sectie „solar distillation" spraken Prof. *Nebbia* (Universiteit van Bari) en Prof. *Delyannis* (T.H. Athene).
Prof. Nebbia en medewerkers hadden zich vooral toegelegd op de constructie van een eenvoudige „solar still" met beperkte produktie, bedoeld voor huishoudelijk gebruik. Prof. Nebbia had een zeer praktische instelling en had nagegaan of de ontworpen proto-types ook werkelijk door de bevolking gebruikt werden. Hij deed een beroep op de plastic industrie om mee te werken aan het uitdenken van praktisch bruikbare apparaten.
Prof. *Delyannis* gaf een overzicht van de „solar stills" die al op verschillende plaatsen in Griekenland zijn opgesteld. Door research was het gelukt het rendement van de „solar stills" op te voeren. Vóórverwarming (door zonne-energie) van het ingevoerde water en verzamelen van dit water, zodat ook na zonsondergang nog enige tijd gedistilleerd kon worden, gaf een rendementsverhoging van 2 x 10%.

In de sectie membraanprocessen waren drie lezingen. Prof. *Fischbeck* (Universiteit Heidelberg) beschreef een dialysemethode, waarbij een zoutoplossing d.m.v. selectieve membranen gescheiden was van resp. een zure en een basische oplossing. Hierbij werden Na^+ ionen uitgewisseld tegen H^+ ionen en Cl^- ionen tegen OH^- ionen. Bestudeerd werden het mechanisme van het ladings- en het stoftransport.
Transportgetallen in de membranen kunnen daaruit berekend worden. Prof. Fischbeck zei dat hij niet naar de toepasbaarheid gekeken had. Wanneer één van de aanwezige technici er iets in zag, dan moest hij maar eens komen praten!
De heer *Olie* (Bronswerk, Amsterdam) beschreef de combinatie van elektrodialyse en demineralisatie d.m.v. ionenuitwisselaars voor het verkrijgen van voedingswater. Het grote struikelblok is de vervuiling van de positieve membranen door organisch materiaal. Het minst gevoelig hiervoor bleken nog de Japanse Asahi Glass membranen te zijn. De heer Olie vermeldde in zijn lezing dat TNO de apparatuur van Dr Cooke (ICI) zou kunnen nabouwen, zodat gevoeligheid voor organische vervuiling in het laboratorium kan worden voorspeld.
Twee problemen werden nog door de heer Olie genoemd.

1. Tussen 15 ° en 20 °C verandert de celpaar-weerstand met minstens 2 x 2% per graad temperatuurverandering. Daardoor kan bij een temperatuurdaling de economie van het proces in gevaar komen. Boven 20 °C wordt de variatie in celpaar-weerstand geringer.

2. Gevonden werd een preferente ionenverwijdering die afhangt van de mate van vervuiling, het spanningsverval per celpaar, de temperatuur, de concentratie van het concentraat en de pH. De heer Olie vond dat het de taak van de wetenschappelijke instituten was om meer aandacht aan deze punten te geven.

De heer *Hoeting* (Centraal Technisch Instituut TNO) gaf een overzicht van de proeven die waren verricht om de gevoeligheid voor vervuiling van verschillende typen positieve membranen met elkaar te vergelijken. Bij de proeven was de weerstand van de membranen zo sterk opgelopen dat lekstromen door de toe- en afvoerkanalen een grote rol gingen spelen, zodat de metingen sterk gestoord werden. Slechts 3 van de 12 onderzochte membranen bleken redelijk goed. Bij de proeven werd Rotterdams leidingwater gebruikt dat al dan niet een scavanger gepasseerd was. Ook met het voorbehandelde water trad enige weerstandsverhoging op. Verder waren er relatieve verschillen in gedrag van de membranen bij ontzouting van het niet behandelde en het voorbehandelde Rotterdamse leidingwater. Dit werd toegeschreven aan een verschil in poriestructuur van de membranen en een selectieve absorptie — afhankelijk van de doorsnede van de moleculen — in de scavanger. Wat de vervuiling betreft zijn die moleculen het gevaarlijkst, die wat hun afmetingen betreft precies in de membraanporie passen.
In de sectie uitvriesprocessen was slechts één lezing, nl. van Prof. *Fischbeck*. Hij had nauwkeurig nagegaan wat er gebeurt bij het bevriezen van een NaCl oplossing. De ijskristallen die gevormd worden zijn vrij van zout. In het algemeen heeft echter het ijs een poreuze structuur, waarbij een zoutoplossing wordt ingesloten. Dit levert verliezen op bij de verdere winning van het ijs. Thermodynamische vergelijkingen werden opgesteld voor de warmtestroomdichtheden. Wannneer men het gehele bevriezingsproces zuiver thermodynamisch bekijkt en aanneemt dat in het gehele systeem

evenwicht is, is er geen reden voor dat alleen ijs in de vorm van een vlakke plaat (zonder poriën) op het koellichaam zal worden afgezet.
Bij de proeven was dit echter wel te realiseren wanneer men *zeer langzaam afkoelde*. De enige verklaring die Prof. Fischbeck kon geven was, dat het bij een voortschrijdend kristallisatiefront noodzakelijk is dat er een zeer klein temperatuurverschil bestaat tussen de vaste fase en de oplossing. Dit temperatuurverschil kon met thermokoppels gemeten worden. Praktische toepassing van het gevondene lijkt nog weinig waarschijnlijk.

Dr F. Bergsma

International symposium of thermal analysis

Voor een uitvoerig verslag van Dr P. F. van Velden zie TNO-Nieuws **20** (1965) 466-467.

Entomologie

Dr Ritter nam aan het 12th International Congress of Entomology in juli 1964 te Londen deel en selecteerde een drietal onderwerpen (uit een onnoemelijk aantal lezingen) die voor het werk van de biochemische groep van het Centraal Laboratorium van rechtstreeks belang zijn. Hij vatte deze themata als volgt samen:

a. *Control of behaviour by chemical agents of biological origin.*

De belangstelling voor meer selectieve bestrijdingsmethoden voor insekten-plagen neemt zienderogen toe. Voor de ontwikkeling hiervan ontbreekt het echter nog veelal aan inzicht in de fundamentele factoren die een rol spelen bij het gedrag en de ontwikkeling van insekten. Met name de veronderstelde chemische basis van verschillende verschijnselen berust vaak slechts op werkhypothesen.

b. *Relations of insects to their hosts.*

Bij diverse lezingen over de chemische basis van de gastheerselectie bij phytophage (plantenetende) insekten bleek, dat eenzelfde waarneming vaak op diametraal tegenover elkaar staande wijzen geïnterpreteerd wordt. Sommige onderzoekers zijn geneigd, een zeer specifieke gastheerselectie toe te schrijven aan de aanwezigheid van bijzondere vraatstimulerende stoffen, kenmerkend voor de betreffende plant. Anderen stellen daarentegen: „hoe nauwer het gastheergebied, hoe gevoeliger is het insekt voor „rejectants" in niet-geaccepteerde planten".
Pogingen tot isolatie van phagostimulantia (vraatstimulerende produkten) leidden in sommige gevallen wel tot actieve extracten, doch niet tot chemisch gedefinieerde verbindingen.

c. *Metabolism of insects.*

Over het sterol-metabolisme van insekten zijn weinig nieuwe gezichtspunten naar voren gekomen. Opmerkelijk waren wel enige lezingen over de werkzaamheid bij insekten van steroidhormonen uit zoogdieren. Bij het onderzoek naar de sterolbehoefte van insekten waren vaak problemen betreffende de zuivering en identificatie der sterolen de grootste hindernissen.

Van het beluisteren ging Ritter al spoedig over tot het houden van een lezing over hetzelfde thema en wel in het kader van een serie voordrachten over „chemische aspecten van entomologisch onderzoek" te Wageningen in oktober 1964.
De volgende stap was eigen experimenteel onderzoek met Drs Wientjens, waarvan de eerste resultaten op een vergadering van de Medisch-biologische Vereniging te Leiden in juni 1965 werden medegedeeld.

Protides of the biological fluids

Dit, te Brugge op 29 april t/m 1 mei 1965 gehouden, colloquium werd dit jaar voor de dertiende maal georganiseerd. Er waren ruim tweehonderd deelnemers, vnl. uit Amerika, Engeland en Duitsland.
In totaal werden 68 voordrachten gehouden, verdeeld over de secties: lipoproteïnen, neuroproteïnen en impedantiemetingen aan proteïnen. Het overgrote deel der voordrachten was van klinisch-chemische aard, het aantonen van de correlatie tussen lipoproteïne-concentraties in plasma en bepaalde ziektebeelden. Ook het lipoproteïne- en neuroproteïnemetabolisme blijkt uitvoerig bestudeerd te worden. De gebezigde technieken zijn van traditionele aard. Geen enkele voordracht handelde over de niet in water oplosbare proteïnen of lipoproteïnen. Eén voordracht bleek voor ons bijzonder waardevol te zijn:
Door Prof. Y. Todorov (Postgraduate Medical Training Institute, Sofia, Bulgarije) en medewerkers wordt reeds enige jaren onderzoek verricht aan de in water oplosbare erythrocytenproteïnen. Door herhaaldelijk wassen van erythrocyten met fysiologische zoutoplossing wordt het aan de membraan geadsorbeerde eiwit grotendeels verwijderd. Enige malen worden de erythrocyten daarna bevroren en ontdooid en d.m.v. centrifugeren worden de erythrocytenresten verwijderd. Na concentreren wordt het aanwezige haemoglobine gescheiden van de overige proteïnen m.b.v. zetmeelgel-electroforese. Na extraheren en concentreren worden de niet-haemoglobine proteïnen opnieuw geëlektroforeerd en wel in polyacrylamidegel. Een veertiental fracties wordt verkregen die zeer uiteenlopende enzymen blijken te vertegenwoordigen. Dat deze fracties voor het overgrote deel niet uit de celinhoud afkomstig zijn, blijkt wanneer met een erythrocytenhaemolysaat wordt gewerkt. Zowel voor het structuuronderzoek van biologische membranen, als voor het permeatieonderzoek kan een uitgebreidere kennis van de niet in water oplosbare membraanproteïnen van belang zijn.
Voor het onderzoek van de niet in water oplosbare membraanproteïnen wordt een membraanpreparaat gebruikt waarvan niet bekend is of er nog in water oplosbare proteïnen in aanwezig zijn. Reeds vorig jaar werd contact opgenomen met Prof. Todorov en tijdens het colloquium in Brugge werd samenwerking op dit punt voorbereid.

J. M. C. Wessels

Biotisch bederf

Bioma, de Nederlandse afdeling van de OECD, werkgroep Biodeterioration, komt geregeld bijeen om het programma van de internationale groep en de Nederlandse bijdragen en belangen te bespreken. Dr Hueck neemt uit de aard der zaak aan deze gedachtenwisseling deel. De plenaire zitting van de internationale groep te Parijs in oktober 1964, waaraan ook Ir Hazeu deelnam, kwam tot een reeks besluiten. Een tweetal tijdschriften werd opgericht: „International biodeterioration bulletin", dat door de University of Birmingham wordt verzorgd en voor snelle circulatie van nieuws tussen de deskundigen zal dienen. Een tijdschrift van groter allure zal te Berlijn worden uitgegeven onder de hoofdredactie van Prof. Becker (Bundesanstalt für Materialprüfung, Berlin). Verder heeft men besloten een catalogus van biociden voor niet-agrarisch gebruik samen te stellen.
Van het experimenteel onderzoek, waarbij het Centraal Laboratorium TNO rechtstreeks is betrokken, kunnen een drietal onderwerpen worden genoemd:

Het ontwikkelen van standaard cultures voor het onderzoek van textiel;
een onderzoek naar schimmels, die op materialen voorkomen, met het accent op evaluatie en isolatiemethoden, en
een vergelijkend onderzoek naar de aantasting van kunststoffen.

Het biologisch bederf van museumstukken werd door Dr Hueck toegelicht op de internationale bijeenkomst te Delft in juli 1964, zie TNO-Nieuws **20** (1965) 301-307. CL Med. No. 201.
In april 1965 werd een symposium gewijd aan biotisch bederf

in de tropen. Ir Hazeu droeg hier, mede namens Dr Hueck, voor over:
„Changes of humidity inside packages due to environmental conditions" (zie samenvatting).

Hij vatte zijn indrukken als volgt samen:

Dit symposium — voorzover bekend het eerste in Europa waarbij speciaal aandacht werd besteed aan het biologisch bederf van materialen — gaf een vrij volledige indruk van de omvang hiervan. Het kan tevens als een erkenning van het economisch en wetenschappelijk belang van de bederf-problematiek worden beschouwd. Er werden voordrachten gehouden over het bederf van tropische landbouwprodukten o.a. palmolie, rietsuiker, koffie, cacao, latex, pinda's, etc. en over het bederf van technische materialen o.a. verf, hout, katoen, plastic, rubber, asfalt, bouwmaterialen, etc. Ook de omstandigheden van belang voor het optreden van het bederf en verschillende toetsmethoden kwamen ter sprake.
Naast deze openbare discussies hadden Drs Van Bochove, Dr Hueck en Ir Hazeu herhaaldelijk gelegenheid met opdrachtgevers in het buitenland over problemen van biotisch bederf van gedachten te wisselen.

Harmonisatie van de wetgeving betreffende de import van schadelijke dieren en planten.

Een rapporteurscommissie van het Sociaal Economisch Comité van de E.E.G. bereidde de toepassing van wetten in de E.E.G. voor. Op uitnodiging van de Nederlandse gedelegeerde nam Dr Hueck aan een vergadering te Brussel op 2 juni 1965 deel. Aan zijn notities zijn de volende regels ontleend.
In de E.E.G. wordt gestreefd naar harmonisatie van bepaalde wetten die handel en verkeer binnen de gemeenschap beinvloeden. Een onderdeel daarvan is de wetgeving die de import van schadelijke dieren en planten regelt. Dit houdt in inspectie en eventueel quarantaine en desinfectie van geïmporteerde goederen, meer speciaal planten en natuurprodukten. Met deze taak is de Plantenziektenkundige Dienst te Wageningen belast.
De overeenkomstige Plantenziektenkundige Diensten van de landen binnen de E.E.G. hebben nu richtlijnen voor wetgeving voorbereid om de desbetreffende bepalingen te harmoniseren. Dit is zeer noodzakelijk daar vaak quarantaine e.d. aanleiding kan geven tot feitelijke invoerverboden.
De ontwerprichtlijnen moeten goedgekeurd worden door het Europees Parlement te Straatsburg en het Ministerscomité. Voordien moet het Sociaal Economisch Comité (S.E.C.) van de E.E.G. een advies uitbrengen. Bovendien kan deze commissie het ontwerp amenderen.

De gehouden vergadering had een oriënterend karakter waarbij in het bijzonder om nadere informatie van het secretariaat van de E.E.G. werd verzocht betreffende enkele lastige of dubbelzinnige bepalingen die onnodige belemmeringen voor handel en industrie kunnen inhouden.

Ruimtevaarttechniek

In september 1964 organiseerde AGARD (Advisory Group for Aeronautical Research and Development) een cursus over technische problemen van de ruimtevaart. Verder werd een Nederlandse cursus door de Sterrewacht te Utrecht gegeven. Dr Platzek en Dr Schwarzl volgden deze lezingen. De verkregen contacten hebben ertoe geleid, dat het Centraal Laboratorium TNO thans aan het karakteriseren van fotomultiplicator-buizen medewerkt.

Radio-isotopen in de textielindustrie

Dit thema wordt in Europees verband bestudeerd. Zo organiseerde de Duitse „Bundesminister für wissenschaftliche Forschung" een symposium te Lindau (juli 1964), waaraan Dr Otto deelnam. Euratom organiseerde bijeenkomsten in het kader van de textielactie Eurisotop waarbij Dr Platzek een voordracht hield over „Bestrijding van elektrostatische lading in de textielindustrie". Later bracht Dr Platzek bezoeken aan Nederlandse en Duitse textielbedrijven met een tweeledig doel: enerzijds om voorlichting te geven met betrekking tot de toepassing van isotopen, anderzijds om informatie te verzamelen teneinde onzerzijds het experimenteel onderzoek scherper op dit gebied te kunnen richten.

Hechting van kleine deeltjes aan oppervlakken van vaste stoffen

Een bezoek aan het Battelle Laboratorium te Frankfurt/Main had tot doel contact op te nemen met Dr H. Krupp. De groep van Dr Krupp houdt zich reeds geruime tijd met een uitzonderlijk origineel en theoretisch evenals praktisch belangrijk onderzoek over het mechanisme van de hechting bezig. De eerste resultaten werden verleden jaar op een congres te Brussel bekendgemaakt en verschijnen nu geleidelijk aan in het Zeitschrift für Angewandte Physik 1964/1965. Het doel van dit onderzoek is de grootte van de hechtingskrachten tussen deeltjes met afmetingen van 2 tot 20 micron en een vast oppervlak te bepalen. Hiertoe gaat men uit van een bekende techniek: het poeder wordt op de rotor van een centrifuge gestoven en de deeltjes geteld. Thans wordt met oplopende rotatiesnelheden gecentrifugeerd en op geregelde afstanden het oppervlak gefotografeerd en de deeltjes opnieuw geteld.
De sleutel tot het succes bleek nu de bereiding van goudkogeltjes onder metallografisch en chemisch nauwkeurig gecontroleerde omstandigheden. Als men deze geklassificeerde gouddeeltjes in een gecontroleerde (vocht!) inerte atmosfeer op de cylinder van de centrifuge brengt, dan zijn inderdaad *evenwichten* voor de hechtingskrachten te observeren. De gemeten hechtingsenergieën (voor goud) zijn van de te verwachten orde van grootte 500-1000 erg/cm^2.
Uitgaande van deze standaard, kan men nu secundaire invloeden bestuderen. Tot nu toe zijn onderzocht de ruwheid van het oppervlak, die de hechtingskans verlaagt; het reologisch gedrag van organische materialen, de hechting, neemt met de tijd toe en de zeer ingewikkelde invloed van vloeistoffen.
Het met grote middelen en door de industrie gesteunde onderzoek biedt tal van nieuwe mogelijkheden, omdat kleine krachten tussen vaste stoffen reproduceerbaar en nauwkeurig worden gemeten.
Zoals vrijwel vanzelf spreekt, zullen wij trachten t.z.t. Dr Krupp als spreker voor een bijeenkomst van de Bond voor Materialenkennis aan te trekken.

Dr Ir G. Salomon

Hechting en Wrijving

Dr Salomon sprak voor de staf van de IBM-laboratoria en fabrieken te Endicott, N.Y., over het onderwerp „Adhesion" (zie samenvatting). Aan zijn reisverslag ontlenen wij de volgende passages.
Op het gebied van instrumentele analyse zijn de volgende nieuwe ontwikkelingen te vermelden.

Ellipsometrie (IBM). Een ellipsometer is een instrument, waarmede de polarisatiegraad en de hoeveelheid gereflecteerd licht kwantitatief kan worden bepaald. Met behulp van ellipsometrie kan men de eigenschappen en dikte van oppervlaktelagen, voornamelijk op metalen, kwantitatief volgen. In de USA zijn thans enkele toestellen in de handel. Voorbeelden van toepassing zijn metingen van mechanische spanningen in een vetzuurfilm, korrelstructuur van metaaloppervlakken, fotoelastische eigenschappen van vulstoffen in de orde van grootte van 50 Å en laagdikte metingen.

Toepassing van lasers (Monsanto, Springfield). Het ontstaan van een barst in een polypropyleen folie kan met behulp van coherent licht worden gevolgd. Een verandering die anders slechts na uren te registreren was, is nu in seconden te meten. De techniek is vooral geschikt om concentratie en relaxatie van spaningen over korte tijden waar te nemen.

Torsional braid technique (American Cyanamid Co., Stamford). Deze variant op het bekende stramien van dempingsmetingen wordt bij het genoemde concern en bevriende groepen zoals DuPont op grote schaal toegepast. Volgens Dr Salomon is ze als hulpmiddel bij het onderzoek van kunststoffen, verf, plakmiddelen, rubbers, eventueel ook smeermiddelen en anorganisch materiaal van grote betekenis.
In het kort gaat het om het volgende: Een dunne laag van het te onderzoeken materiaal wordt op een „braid", d.w.z. streng of vlecht, van katoen of (meestal) van glasvezel gesmeerd. De relatieve veranderingen van modulus en demping van de glasstreng worden dan gemeten en geregistreerd. Men kan temperatuur of atmosfeer tijdens deze metingen variëren. Fysisch gezien is de techniek vrij ruw en niets nieuws. Voor de chemicus biedt ze echter enorme voordelen. Immers, veranderingen, zoals crosslinking en degradatie zijn makkelijk te volgen en vanzelfsprekend kan men deze analyse met andere bekende technieken combineren. Een nieuw detail was de thermostering van series van deze toestellen met behulp van een „fluid bed".

Nieuwe toepassingen van lijmtechnieken. Sharpe en Schonhorn (Bell, Murray Hill) zijn van bekende theoretische overwegingen uitgaande, erin geslaagd kunststoffen en metalen of thermoharders en thermoplasten, te verlijmen door ze aan een bepaalde temperatuurcyclus te onderwerpen. In het kort komt het erop neer, dat men hoogsmeltende thermoplastische materialen de kans geeft te vloeien en zodoende het contact aan het grensvlak te verbeteren.

Het verlijmen van metalen (American Cyanamid Co.). Teneinde goedkoop koolstofstaal ruimer te kunnen toepassen, tracht men het oppervlak met een dun blik roestvrij staal te bedekken. Men is erin geslaagd een hechte binding met behulp van bepaalde stikstofhoudende organische plakmiddelen te bereiken. Het mechanisch gedrag van een dergelijk gelaagd materiaal wordt natuurlijk volledig bepaald door de beide metaalplaten. Men is thans bezig de mogelijkheden om dit nieuwe plaatmateriaal te solderen en te vertinnen, nader te bestuderen. Een en ander zal binnenkort wel in de vakpers te lezen zijn.

Grenssmering

De door de „American Society of Lubrication Engineers", gemeenschappelijk met de „American Society of Mechanical Engineers" georganiseerde jaarlijkse bijeenkomst had dit keer een internationaal karakter. Op de bijeenkomst te Washington, oktober 1964 werden 60 geselecteerde lezingen met voordrukken in parallel lopende zittingen gedurende vier dagen afgewerkt.
Dr Salomon was uitgenodigd een lezing te houden over het, gemeenschappelijk met Ir De Gee en Prof. Zaat (Metaalinstituut TNO) verrichte werk (zie samenvatting).
De door hem verzamelde informatie had vooral betrekking op grenssmering, de eigenschappen van droge smeermiddelen en smering met vloeibaar natrium. Een en ander werd op een bijeenkomst van de Bond voor Materialenkennis ter sprake gebracht (zie samenvatting).
Mede naar aanleiding van deze recente ontwikkelingen, werden nieuwe ideeën omtrent het verband tussen structuur en smerende eigenschappen van de vaste stof op een lezing van de Chemische Kring Eindhoven in maart 1965 geponeerd (zie samenvatting).

Symposium Festschmierstoffe

Een Europese fabrikant van smeermiddelen op basis van molybdeendisulfide en soortgelijke poeders is overgegaan tot oprichting van een „Informationszentrum Feststoffschmierung".
Een colloquium werd op 18-19 juni 1965 te München gearrangeerd, waaraan een grote groep Franse en Duitse deskundigen en gebruikers op uitnodiging deelnamen; ook waren er belangstellenden uit Denemarken, België, Oostenrijk en USA. De Nederlandse delegatie bestond uit Prof. Jellinek (Groningen), Ir Theyse (T.H. Delft) en ondergetekende.
Dr *Gänsheimer* (München) besprak recente koerswijzigingen in de research, Dr *Bartel* (München) gaf een boeiend overzicht van de technologische beproevingsmethoden, Monsieur *Bessière* (Parijs) vatte de recente literatuur betreffende MoS_2 op het gebied van kernenergie en ruimtevaarttechniek samen. Prof. *Knappwost* (Hamburg) besprak exotherme reacties van MoS_2 met ijzeroppervlakken. Ondergetekende besprak de theoretische basis en het verband tussen structuur en wrijvingseigenschappen. Het gegeven structuurbeeld werd door Prof. *Jellinek* verder ontwikkeld. Het ziet ernaar uit, dat de te Delft en Groningen verrichte studies elkaar aanvullen. Het symposium zal binnen afzienbare tijd worden gepubliceerd.

Onderzoek van smeermiddelen en brandstoffen te München

Tijdens de zojuist genoemde bijeenkomst werd ook een bezoek gebracht aan de laboratoria van Prof. *G. Spengler.* Deze organisator is erin geslaagd de keuring van smeermiddelen en van brandstoffen voor de lucht- en ruimtevaarttechniek in een reeks (voorlopig oude) gebouwen te concentreren en met ruime overheidsmiddelen te doen voorzien. Voor de buitenlandse bezoeker zijn de volgende punten van interesse.
Gestreefd wordt naar bedrijfsklaar houden van een grote reeks Duitse, Europese en Amerikaanse keuringsmethoden op civiel en militair terrein. De overheidssteun komt èn van de Duitse „Versuchsanstalt für Luft- und Raumfahrt" èn van provinciale Beierse instanties. De opleiding van promovendi heeft plaats aan de T.H. München.
Ongeveer dertig medewerkers op academisch niveau worden door zestig assistenten en instrumentmakers gesteund. Teneinde de hulpkrachten uitwisselbaar te maken, werken deze om de zes tot acht weken met een ander instrument(!). Vele opdrachten worden aangetrokken, zodat voldoende ervaring wordt opgedaan met de routinetechnieken; tengevolge van de ruime subsidie zijn de kosten van keuring laag.
Het wetenschappelijk onderzoek heeft betrekking op spectroscopie van verbrandingsprocessen (van raketvloeistoffen), op de invloed van metaalverbindingen op organische smeermiddelen en op enkele conventionele problemen van de smeertechniek. Toch is misschien het wetenschappelijk aspect minder interessant dan de routinekeuring, *waarvan in principe ook buitenlandse opdrachtgevers gebruik kunnen maken. In het kader van een Europese ontwikkeling zou het voor ons land zeker interessant zijn aan deze mogelijkheden aandacht te besteden.*

Dr Ir G. Salomon