

INHOUD

0. VOORWOORD
KAREL HAUSTRAETE, SIWE
1. INLEIDING
PAUL BALDUCK, KVCV-SECTIE HISTORIEK
2. DE ROL VAN DE POLARIMETER BIJ DE
OPRICHTING VAN DE VERENIGING VAN
SCHEIKUNDIGEN IN BELGIË IN 1987
HENDRIK DEELSTRA, UNIV. ANTWERPEN
3. GESCHIEDENIS VAN DE INSTRUMENTEN-
FABRICAGE EN -HANDEL IN NEDERLAND
(1845-1940)
JOKE MOOIJ, RABOBANK NEDERLAND
4. HET MUSEUM VOOR DE GESCHIEDENIS
VAN DE WETENSCHAPPEN
DANNY SEGERS, UNIVERSITEIT GENT
5. CHROMATOGRAFIE, ONTSTAAN EN GROEI
ARSÈNE LEPOIVRE UNIV. ANTWERPEN
6. EEN TERUGBLIK OP DE ONTWIKKELINGEN
VAN DE MASSASPECTROMETRIE IN
NEDERLAND
NICO NIBBERING, VRIJE UNIV. AMSTERDAM
7. ATOOMSPECTROSCOPIE ALS ONDERDEEL
VAN DE INSTRUMENTELE REVOLUTIE
LEO DE GALAN, TECHNISCHE UNIV. DELFT
8. ELEKTROCHEMIE,
VOOR EN NA HET ELEKTRON
LUDO BRANDT, KATHOLIEKE UNIV. LEUVEN
9. KENFICHES VAN ENKELE TOESTELLEN UIT DE
VERZAMELING SIWE
10. PRAKTISCHE VOORBEELDEN

ILLUSTRATIE COVER

POLARIMETER VOLGENS DE PUYDT
SCHMIDT & HAENSCH ±1870
COLLECTIE SIWE

HOE SIWE STEUNEN?

Door uw LIDMAATSCHAP 2012 te storten op
rekeningnummer BE34-0013088106-90 van SIWE
VZW, KLUISDELLE 12, 3010 LEUVEN
(IBAN: BE 34 00 13 0881 0690 - BIC: GEBABEBB)

LIDMAATSCHAPSBIJDRAGEN 2012 :

BELGIË
Steunend lid: 20,00 Euro
Vereniging: 30,00 Euro
Bedrijf: 50,00 Euro

BUITENLANDSE LEDEN
Steunend lid: 30,00 Euro
Vereniging: 40,00 Euro
Bedrijf: 60,00 Euro

ISSN 1378-6202

REDACTIEADRES
SIWE VZW - KLUISDELLE 12, 3010 LEUVEN.
TELEFOON: 016/58.43.42
E-MAIL VAN SIWE VZW: INFO@SIWE.BE.
WEBSITE SIWE VZW: WWW.SIWE.BE

ADRES VERANTWOORDELIJKE UITGEVER
PATRICK VIAENE - LAND VAN WAASLAAN 156 -
9040 SINT-AMANDSBERG (GENT)

**SAMENSTELLING DE GASTAUTEURS, KAREL
HAUSTRAETE M.M.V. HET SIWE-TEAM**

**EDITOR: SIWE, KAREL HAUSTRAETE M.M.V. ALEX
BAERTS & PATRICK VIAENE**

**FOTOGRAFISCHE ILLUSTRATIES DE GASTAUTEURS &
SIWE VZW**

DRUK THEO VEUGELLEN, LUBBEK

**VORMGEVING JURGEN SCHELFHOUT - JUSC GRAPHICS
EMAIL - JUSC@TELENET.BE**

**AFGIFTEKANTOOR: 3360 BIERBEEK.
ERKENNINGS-NR: P209286 - PB-NUMMER: BC 1608**



INSTRUMENTELE CHEMISCHE ANALYSE

VERSLAG KVCV-KNCV STUDIEDAG GENT 19 NOVEMBER 2011

MET DE
STEUN VAN
DE VLAAMSE
OVERHEID



Vlaamse
overheid



0. VOORWOORD

VAN PROEFBUIJSJE TOT VOLAUTOMATISCHE ANALYSETOESTELLEN

KAREL HAUSTRAETE, SIWE VZW



In dit Cahier – het laatste van het Steunpunt Industrieel en Wetenschappelijk Erfgoed – wordt verslag gegeven over de studiedag “OPKOMST VAN DE INSTRUMENTELE CHEMISCHE ANALYSE”. Deze activiteit op 19 november 2011 werd ingericht door de Koninklijke Vlaamse Chemische Vereniging (KVCV), sectie Historiek, de Chemie Historische Groep (CHG) van de Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging (KNCV) in het Museum voor de geschiedenis van de wetenschappen van UGent. De bijhorende tentoonstelling werd door SIWE verzorgd.

Zoals blijkt uit bijgaande verkooplijst (fig. 0.9) was glas een belangrijke factor in de analytische scheikunde: trechters, proefbuisjes, erlenmeyers, beker glazen, scheidtrechters, proefbuizen, pipetten, buretten, horlogeglazen, kolven, koelers, kroezen, petriplaten, rouxflessen, spuitflessen, waterstraalvacuümpompen, maatcilinders, weegschalen, destileerkolommen, extractieapparaten, exicatoren, staafjes, spatbollen, in alle maten en vormen. Als verwarmingstoestellen gebruikte men bunsenbranders, meestal in koper maar ook in porselein. Voor filtratie wendde men trechters en Goochkroezen (met asbest) aan. Zie fig 0.8

Hiermee kon men het eenvoudige doel bereiken: van elke stof een onoplosbaar zout bereiden. Aangezien de samenstelling van deze neerslagen gekend was, volstond het de neerslagen volledig te laten gebeuren en deze daarna te wassen en te drogen, met als controle de bepaling van het smeltpunt, al dan niet met behulp van een microscoop.



Fig. 0.2 Laboratoire de Pharmacie, KUL rond 1900: analytische balansen, polarimeters, titratieinrichting
Foto uit Album van een wetenschappelijke wereld G. Van Paemel, M. Derez, Jo Tollebeek
2012 Universitaire Pers Leuven

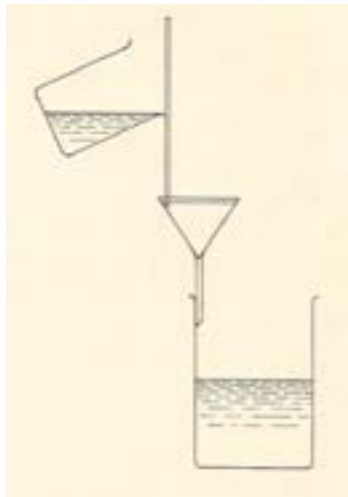


Fig. 0.1 Filtratie van neerslag

Als instrumenten werden droogstoven, ovens, bunsenbranders, polarimeters, waterbaden en (hand)centrifuges aangewend. De temperatuurregeling gebeurde met kwikschakelaars. Een stevige laboratoriumtafel en een zuurkast, waar de luchtafzuiging gebeurde door een gasbrander in de schouw te plaatsen, volstonden als werkplaatsinrichting. (zie fig 0.7 en 0.2)

Elk jaar werd door Poulenc de "nieuwigheden" (Nouveautés Chimiques) voorgesteld, meestal variaties van bestaand glaswerk en toestellen, gelijkaardig aan een Belgische uitvinder (De Hondt). (zie fig 0.3 en 0.4)

Voor de bepaling van saccharose werd in de suikerfabriek een densitometer gebruikt. In overleg met de directie en na lange discussies met de producenten werd de polarimeter ingevoerd om het juiste gehalte aan suiker te bepalen.

Rond 1850 werden de eerste colorimeters ingevoerd. Men gebruikte het oog, met alle beperkingen vandien, om de kleur af te lezen: het waarnemingsbereik is beperkt en men moet de verschillende intensiteiten in één veld brengen omdat vergelijken beter werkt. Deze zogenaamde fysische methode werd niet aanvaard door sommigen die alléén gravimetrische, of volumetrische (titratie of gasbepaling) technieken als echte chemie beschouwden. Ook werd onderscheid gemaakt tussen farmaceutische (beschreven in de farmacopee), landbouwkundige (zie aangenomen methoden voor meststoffen en dierenvoeders, fig 0.5) en voedingsscheikunde. Door de technische revolutie zijn deze verschillen praktisch verdwenen: chromatografische scheidingstechnieken gekoppeld aan massaspectrometrie worden nu algemeen gebruikt.

Na de tweede W.O. is er een opbloei geweest van elektrische sensoren (b.v. seleniumcel) die licht konden omzetten in elektrische stroom: dit is het begin geweest van het gebruik van fotocellen, elektronische buizen, transistoren, enz... Hierdoor werden bestaande methoden meer betrouwbaar en eenvoudiger om uit te voeren waardoor het "Fingerspitzengefühl" overbodig werd. De Kjeldahlmethode (1883) wordt nu volautomatisch uitgevoerd: eerst werd de mineralisatie uitgevoerd met elektrische verwarming en daarna de distillatie met behulp van stoom en tenslotte werden de resultaten van de titratie berekend, rekening houdend met de massa van het afgewogen staal. De tijdsduur en het energieverbruik werden hierdoor zeer sterk verminderd. Dit is een voorbeeld van de sprongsgewijze vooruitgang: alle verbeteringen waren al lang bekend maar deze toepassen duurde nog tientallen jaren. (zie fig. 0.6)

Hetzelfde geldt voor o.m. het bepalen van sporenelementen in het kader van de EU-reglementering voor dierenvoeder. Hoewel de meerderheid van de betrokken experts de atomaire absorptie wilde toepassen, lukte dit niet omdat één delegatie eerst papierchromatografie, gevolgd door elutie en colorimetrie wilde gebruiken.

Voor de bepaling van vet heeft men na 20 jaar discussie en op basis van ringonderzoeken een eenvormige methode aanvaard. Nochtans is deze stap niet aangenomen bij de huidige bepaling van dioxinen: men moet alleen de gebruikte methode vermelden waardoor uiteenlopende resultaten onvermijdelijk zijn. Blijkbaar moet ook in de exacte wetenschappen onderhandeld worden tot er een aanvaardbaar compromis wordt bereikt. Zie tekst fig. 0.6 Crispo uit het "Journal de la Société Agricole" en fig. 0.10.



Fig. 0.3 Automatische snelvuller Ing. De Hondt, leider der werken ROL Gent

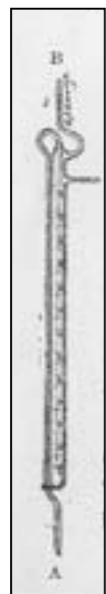


Fig. 0.4 Buret volgens G. Krechel 1887

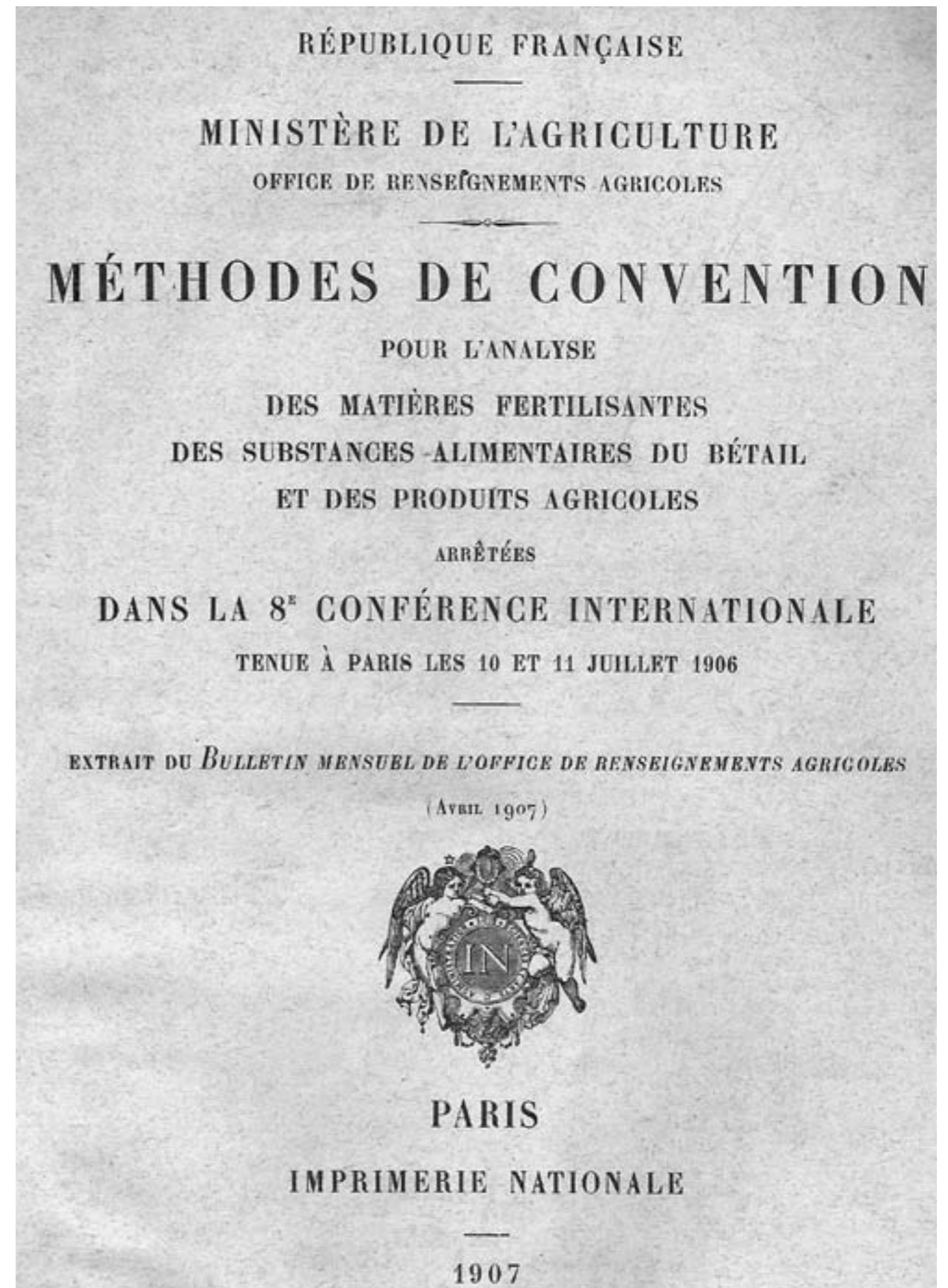


Fig. 0.5 Aangenomen methoden voor meststoffen en dierenvoeders, 1907

JOURNAL DE LA SOCIÉTÉ AGRICOLE DU BRABANT-HAINAUT

Tous les membres de
la Société reçoivent
le Journal GRATIS.

COTISATION ANNUELLE

DES MEMBRES

MONTREMENT, . . . 10

PAYANT LE DURANCÉ



PRIX D'ABONNEMENT
Par an 10

PRIX DES ANNONCES.

Petite ligne 20
Grande ligne 40

(Les caractères saillants paient
plus d'après la place qu'ils
occupent).

Avec remise de 10 p. c. pour
tous mois, 20 p. c. pour six
mois, 30 p. c. pour un an.

PAYANT LE DURANCÉ

S'adresser à M. PARISEL, Secrétaire du Conseil d'administration de la Société, au Ministère de l'Intérieur.

Toutes les lettres et autres pièces doivent parvenir à M. le Président de la Société, rue Verte, 66, à Saint-Josse-ten-Noode.

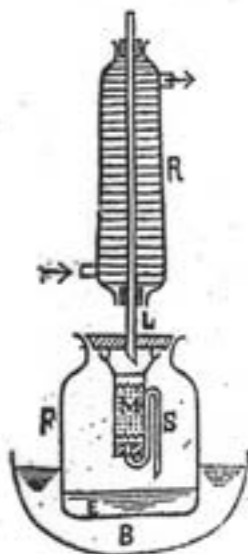
JOURNAL DE LA SOCIÉTÉ AGRICOLE DU BRABANT. 2-1-1885

Nouvel appareil à doser la graisse.

Dans le n° 40 (5 décembre 1880) de ce journal le savant professeur Chevron publie et recommande une disposition de digesteur, qu'il a vu fonctionner au laboratoire du professeur Soxhlet, à Munich. Cette ingénieuse disposition présente, à notre avis, avec bien d'autres, deux inconvénients assez sérieux pour qu'ils soient pris en considération :

- 1° La digestion se fait à froid.
 - 2° Elle exige un tube spécial (voir la figure qui accompagne la note de M. Chevron), qui ne se rencontre pas dans le commerce, et que tout chimiste ne saurait pas confectionner.
- C'est ce qui nous a décidé à publier la disposition que nous donnons à notre digesteur, qui évite entièrement ces deux inconvénients, et qui fonctionne à notre plus grande satisfaction.

La figure ci-contre en dit assez. Un flacon ordinaire d'un 1/2 litre F, contenant 50 centimètres cubes d'éther est chauffé vers 50° par un bain-marie B. La vapeur d'éther se condense dans le réfrigérant R, et tombe goutte à goutte sur la matière à épuiser M. La matière contenue dans un filtre est placée dans un petit tube de 3 centimètres de diamètre, sur 7 centimètres de haut, accroché au bouchon L. — S'est un petit siphon qui réalise l'avantage de tenir constamment la matière plongée dans l'éther. La solution étherique filtrée tombe



par intermittence dans le ballon extérieur. En opérant rapidement, l'éther bout même dans le tube M et la digestion a toujours lieu à chaud. A la fin de l'opération, qui dure une heure au plus, on évapore la solution étherique dans un petit ballon taré. Ceci a son avantage incontestable : c'est que, dans les laboratoires agricoles où on a souvent beaucoup de dosages de graisse à expédier à la fois, on peut de la sorte préparer les solutions étheriques en attendant le nettoyage du petit ballon taré.

Par cette disposition donc, la digestion se fait à chaud ; elle est continue et n'exige aucune surveillance, ni aucun appareil spécialement construit. Il nous semble qu'il serait presque impossible de réaliser plus d'avantages dans un appareil plus simple que le nôtre.

D. CRISPO.

Directeur de la Station agronomique de Gand.

A propos des appareils pour le dosage de la graisse.

L'appréciation du digesteur Soxhlet qu'a faite M. Crispo dans son article intitulé : *Nouvel appareil à doser la graisse* (1), est erronée d'un bout à l'autre. Les deux inconvénients qu'il lui reproche n'existent pas, attendu que ce digesteur se rencontre chez tous les marchands de produits chimiques de l'Allemagne et que le contact du dissolvant avec la matière s'y produit à la température de l'ébullition.

91185

(1) Voir Journal agricole du 2 Janvier 1881.



Fig. 0.9 Overzicht extractietoestellen uit catalogus Comptoir du Sud Antwerpen rond 1900

Fig. 0.6 Uittreksel Crispo

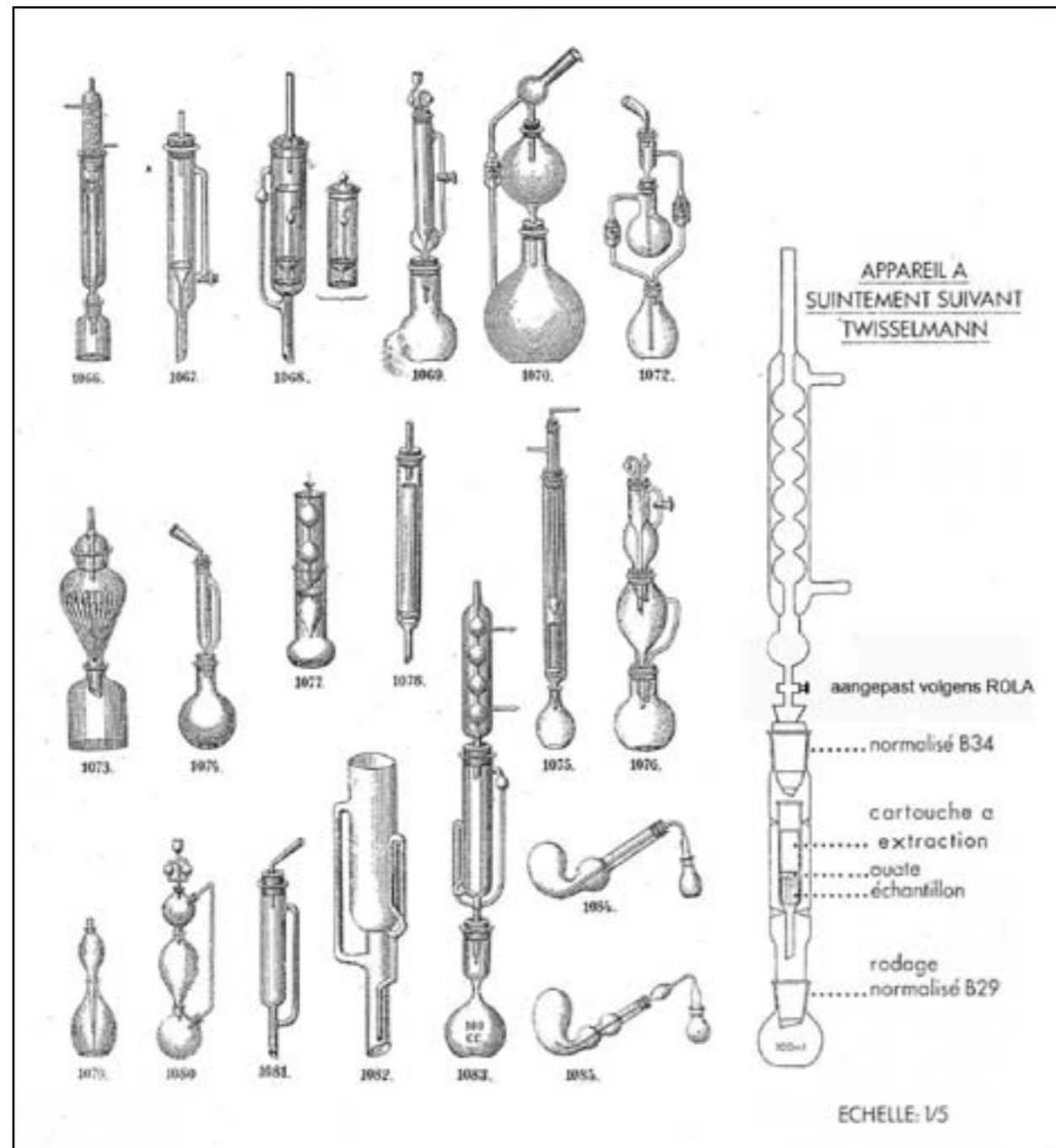


Fig. 0.10 Overzicht extractietoestellen - rechts: volgens Rola

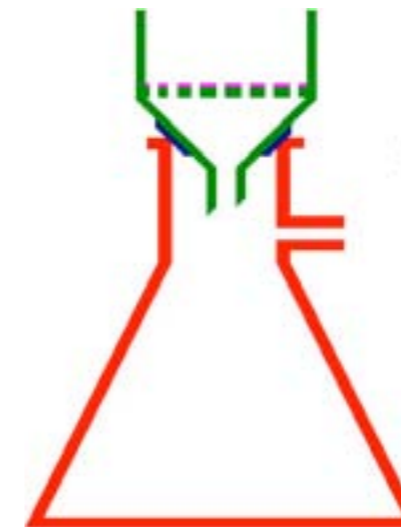


Fig. 0.8 Büchner trechter

Hieruit blijkt het nut van het bewaren en bestuderen van oude instrumenten en technieken.

Vroeger volstond het gezag van de "chimiste" (inclusief de aangepaste kledij, zie Kjeldahl, fig. 0.7) om de rechtbank te overtuigen. Nu is dit veel minder aanvaard: cfr de 0,000.000.000.050 gram/ml van Alberto Contador en de 2 ppb prednisonolone bij varkens (volgens de hormonenmagistraat). Men gebruikt hiervoor een ingewikkelde hogedrukvoelstofchromatograaf met een massaspectrografische detectie. De vervalsingen van voedsel waren vroeger gemakkelijker aan te tonen: men voegde bij voorbeeld (al dan niet vervuild) water toe aan melk. Een politieagent kon met een densitometer dit feit vaststellen.

Nederland heeft een zeer grote bijdrage geleverd aan de ontwikkeling van de instrumentele analyse: Izaak Maurits Kolthoff (1894 - 1993) heeft een duizendtal wetenschappelijk bijdragen en een referentiehandoek hierover gepubliceerd, Schoorl (1872 - 1942) heeft de methode Luff-Schoorl (bepaling van reducerende suikers) op punt gesteld en Büchner de gelijknamige trechter.

Over tal van de hierboven aangehaalde aspecten wordt dieper ingegaan in de navolgende bijdragen. De voordrachttekst van Eric Van Schoonenberghe werd niet opgenomen op uitdrukkelijke wens van de spreker.

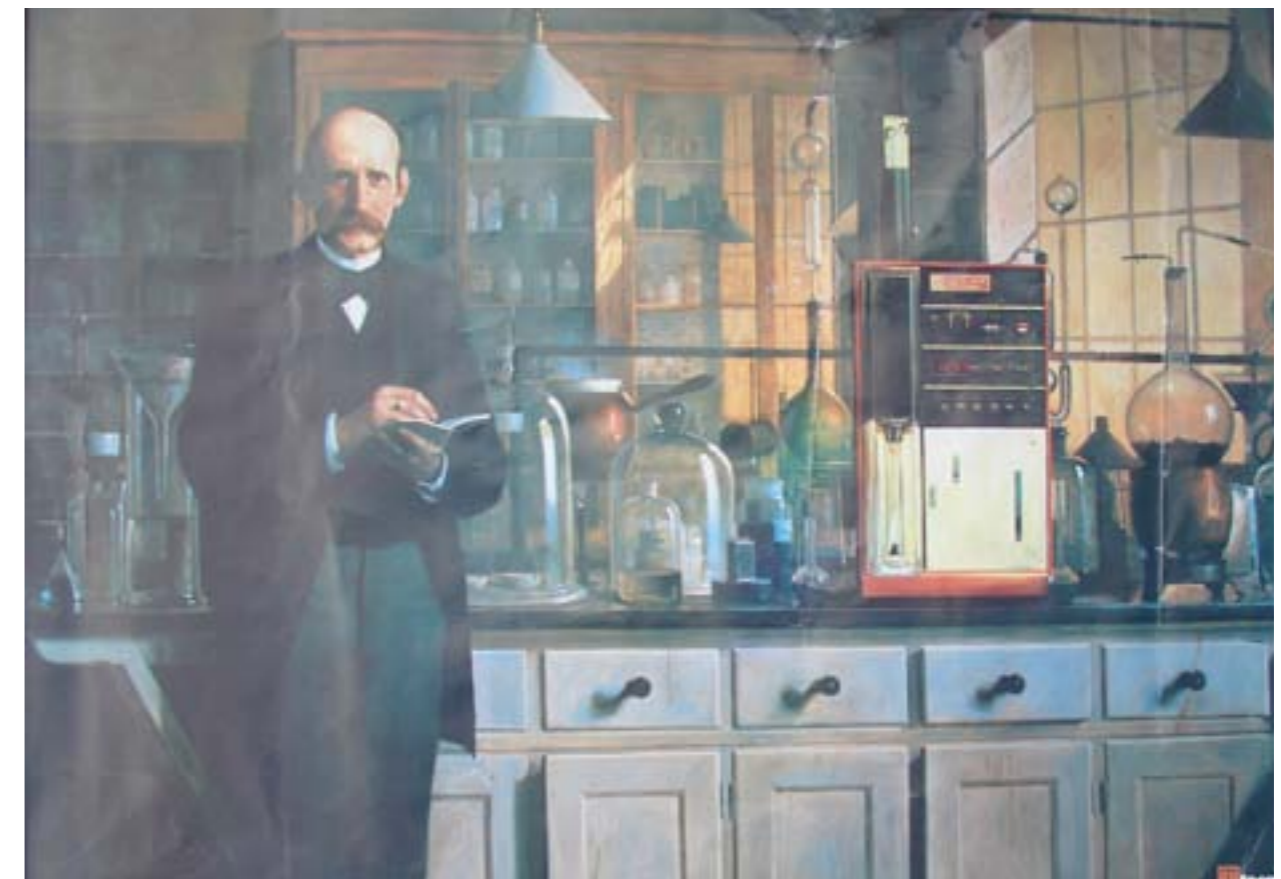


Fig. 0.7 Kjeldahl, stikstofmethode : oud en nieuw zie ook k.o.7

1. OPKOMST VAN DE INSTRUMENTELE CHEMISCHE ANALYSE

PAUL BALDUCK



INLEIDING : EEN MOEIZAME START

Tijdens deze studiedag richten wij onze aandacht op een chemische discipline die relatief laat tot bloei is gekomen, mogelijk omdat de vooruitgang niet zo spectaculair of fascinerend was : de analytische scheikunde.

Uit die ontwikkeling lichten wij de periode waarin de meer gesofisticeerde instrumenten hun intrede doen, zeg maar de tweede helft van de 19e eeuw. Niet dat er vroeger geen analyses werden uitgevoerd, integendeel! Plinius de Oude (23 - 79) tekent het gebruik op van papyrus gedrenkt in galnotenextract om verontreinigingen in kopergroen van Rhodos aan te tonen (*Naturalis Historiae*). Robert Boyle (1627 - 1691) beschrijft 50 indicatorreacties om zure, neutrale of basische eigenschappen van een oplossing aan te tonen met behulp van plantenextracten (*Experiments and considerations touching colours*, 1663). De Russische chemicus Michail Lomonosov (1711 - 1765) is een voorloper van Antoine Laurent Lavoisier (1743 - 1794) in de kwantitatieve onderzoeksmethoden.

Maar vooraleer de analytische chemie definitief van start kan gaan moeten eerst de samenstelling en eigenschappen van de verbindingen bekend zijn en de wetten waaraan zij beantwoorden, merkt Louis Jacques Thenard (1777 - 1857) terecht op in zijn *Traité élémentaire de chimie* (1813).



Fig. 1.1 Laboratorium.KULeuven, begin 1900. Foto uit "Album van een wetenschappelijke wereld De Leuvense universiteit omstreeks 1900" G. Vanpaemel 2012 Lipsius Leuven

Die wetten zal Wilhelm Ostwald (1853 - 1932) aanduiden in zijn standaardwerk "Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytische Chemie (1894)" : de wetten van verdunde oplossingen van Van 't Hoff (1852 - 1911) en de theorie van de elektrolytische dissociatie van Arrhenius (1859 - 1927).

We mogen aannemen dat de eigenlijke voorlopers van de moderne chemische analyse te vinden zijn bij de mineralogen en kristallografen enerzijds en de toxicologen anderzijds. Zo ontdekt Martin Heinrich Klaproth (1743 - 1817) voor 1800 minstens zes elementen (waaronder uranium) tijdens onderzoek van nieuwe ertsen. Heinrich Rose (1795 - 1864) herontdekt in 1846 het element niobium, aanwezig in columbiet, en toont aan dat het verschilt van tantalium. De Zweedse scheikundige en mineraloog Torbern Olof Bergman (1735 - 1784) gebruikt de blaaspijp bij onderzoek naar de metalen en levert belangrijke bijdragen tot de kwantitatieve analyse.

Aan de mineralogen danken we de "analyse langs droge weg" met de droge verhitte boraxparel, vlamtest, Pt-draad test, e.a., gebaseerd op fysische eigenschappen zoals uitzicht, dichtheid, hardheid, lichtbreking, enz. Tijdens hun veldwerk hebben zij immers behoefte aan eenvoudige testen op droge producten. Aangezien de toxicologen meestal te doen hebben met lichaamsvochten en oplossingen leveren zij ons de "analyse langs natte weg" die gebruik maakt van kleur- en neerslagreacties met standaardreagentia zoals H₂S, bepaalde basen, zuren en zouten. Beide methoden vertonen evenwel enkele ernstige nadelen. Mineralen zijn moeilijk oplosbaar, er zijn relatief veel en grote hoeveelheden reagentia nodig, de kleuromslagen zijn soms twijfelachtig en subjectief vooral bij mengsels. Voor de kwantitatieve analyse is men aangewezen op de lastige gravimetrie en titrimetrie.

De analyse van de kwaliteit van drinkwater en levensmiddelen bereikt ook in die periode een hoogtepunt met onderzoek van Wanklyn (1834 - 1906), Playfair (1818 - 1898), Henneberg (1825 - 1890) en vele anderen, na voorbereidend werk van o.a. Bergman, Scheele (1742 - 1786). In België vermelden we o.a. de toxicologen Auguste-Donat de Hemptinne (1781 - 1854), Godefroid-Charles Blas (1839 - 1919) en Gustave Bruylants (1850 - 1925).

De eerste organische elementanalyses kunnen we op naam van Lavoisier schrijven die aantoont dat alleen koolstofdioxide en water wordt gevormd bij verbranding met zuurstof van zijn uitgangsmaterialen (alcohol, olijfolie, was). In 1788 gebruikt hij ook andere zuurstofbronnen zoals kaliumchloraat (pas gepubliceerd in 1865). Dalton (1766 - 1844) onthult de samenstelling van moerasgas (CH₄) en olievormend gas (C₂H₂) in 1804 door verbranding met zuurstof in een eudiometer (door Volta ontworpen) en de gevormde producten te onderzoeken. Gay-Lussac (1778 - 1850), Thenard en Berzelius (1779 - 1848) verbeteren de methode aanzienlijk o.a. door koperoxide als oxidatiemiddel te gebruiken en het gasmengsel op te vangen boven kwik (1815).

Maar de preparatie van het staal en de gasanalyse blijven een zeer omslachtige bedoening! Justus von Liebig (1803 - 1873), leerling van Gay-Lussac, ontwikkelt in 1831 een methode om stikstof in organische verbindingen te bepalen met zijn beroemd geworden apparaat met vijf ballen. Dumas (1800 - 1884) ontwerpt een betere methode (1833) evenals Will en Varrentrapp (1841). In 1883 beschrijft Kjeldahl zijn bekende stikstofanalyse.

Samen met zijn vriend Wöhler (1800 - 1882) formuleert Liebig in 1832 de theorie van de organische "radicalen" als bouwstenen van de organische verbindingen. Zo levert het benzoylradicaal met OH het benzoëzuur, met H het benzaldehyde, met Cl het benzoylchloride, enz. Dit brengt het opsporen van functionele groepen in de organische chemie met behulp van specifieke reacties in een stroomversnelling en ligt ten grondslag aan de spottests en de microanalyse (Fritz Pregl (1869 - 1930), en in Nederland Nicolaas Schoorl (1872 - 1942), Johannes van Nieuwenburg (1889 - 1985)).

Naar het voorbeeld van zijn leermeester Liebig sticht Carl Remigius Fresenius (1818 - 1897) een - hoofdzakelijk analytisch - laboratorium voor zijn studenten in Wiesbaden in 1848. Hij geeft ook het



Fig. 1.1 Laboratorium.KULeuven, begin 1900. Foto uit "Album van een wetenschappelijke wereld De Leuvense universiteit omstreeks 1900" G. Vanpaemel 2012 Lipsius Leuven

eerste analytisch tijdschrift uit "Zeitschrift für analytische Chemie" (1862) dat in 2001 van naam verandert in Journal for Analytical and Bioanalytical Chemistry.

De analyticus gaat dus op zoek naar meer betrouwbare, selectievere, snellere en gevoeliger methoden waarbij de techniek hem ter hulp komt. Hoewel de principes van verschijnselen als elektriciteit, kleurabsorptie en -emissie, gepolariseerd licht, adsorptie e.a. reeds in de eerste helft van de negentiende eeuw voldoende bekend zijn is het toch pas in de tweede helft van die eeuw dat ze toegepast worden in de analytische chemie. De instrumentenbouwers (o.a. Ernst Abbe, 1840 - 1905) hebben hier knap werk geleverd.

En hiermee staan we aan de vooravond van de stormachtige ontwikkeling van de instrumentele chemische analyse. De chromatografie start in 1850 met Runge, Talbot, Tswett, Day, e.a., de spectroscopie in 1850 met Bunsen en Kirchhoff, de electroanalyse in 1864 met Gibbs en Luckow, de massaspectrometrie in 1886 met Goldstein en in 1899 met Wien.

Maar laten we de sprekers aan het woord...

Paul Balduck
Ondervoorzitter KVVCV – Sectie Historiek
November 2011

2. DE ONTSTAANSGESCHIEDENIS VAN DE POLARIMETER EN DE ROL VAN DIT INSTRUMENT TIJDENS DE OPRICHTING VAN DE VERENIGING VAN CHEMICI IN BELGIË VANAF 1887

HENDRIK DEELSTRA



1. INLEIDING

De ontwikkeling van de chemie als exacte wetenschap begint op het einde van de 18e eeuw. Ook al speelde de analytische chemie hierbij een belangrijke rol, toch start de ontwikkeling van de analytische chemie als onafhankelijke discipline pas rond 1860. De instrumentele analysetechnieken werden pas op het einde van de 19e eeuw geïntroduceerd.

De polarimetrie was één van de eerste optische analysemethodes. Deze techniek speelde een grote rol in de suikerindustrie, die in België – maar ook in andere Europese landen- vrijwel de enige winstgevende landbouw-industrie was. Door de moordende concurrentie had men er alle belang bij om suikerbieten te telen met een steeds hoger suikergehalte.

In België waren er verder voortdurend wrijvingen over het gehalte van suiker in de suikerbieten tussen de fabrikanten, de planters en de opkopers. De chemici die deze analyses moesten uitvoeren werden aangemaand om een voor alle partijen aanvaarde techniek op punt te stellen. Daarom kwamen de chemici, die de verschillende belangengroepen vertegenwoordigden, bijeen. Zij lagen aan de basis van de oprichting van de Belgische Vereniging van Chemici in 1887.

In deze bijdrage zal eerst ingegaan worden op de ontstaansgeschiedenis van de polarimeter en vervolgens zal de rol die dit instrument speelde tijdens de oprichtingsjaren van deze Vereniging van Chemici in België beschreven worden

2. DE ONTWIKKELINGSGESCHIEDENIS VAN DE POLARIMETER

2.1. PROLOOG: DE NATUUR VAN HET LICHT

Christiaan Huygens (1629-1695) legde in 1678 de basis van het concept dat licht beschouwd kan worden als een golfverschijnsel. Isaac Newton (1642-1727), tijdgenoot, geloofde echter dat licht bestond uit een snelle stroom van deeltjes die uitging van een lichtend object. Deze dualiteit van het licht beheerste het denken der natuurkundigen van de 18e en 19e eeuw. De golftheorie kende echter -ondanks het prestige van Newton- meer aanhangers, omdat de meeste buigings-, brekings- en interferentieverschijnselen eenvoudig konden uitgelegd worden door de golftheorie. Het was pas in 1929 dat Louis De Broglie (1892-1987) een relatie kon leggen tussen beide theorieën, dankzij een eenvoudige combinatie van de formules van Albert Einstein (1870-1955) die massa en energie verenigde en Max. Planck (1858-1947), die de frequentie met de energie verbond.

2.2 POLARISATIE VAN HET LICHT

Het was Erasmus Bartholin (1625-1698) die in 1669 vaststelde, dat wanneer licht doorheen een kristal van een bepaalde soort calciet (het rhomboëdrische ijslandspaat) valt, letters dubbel gelezen werden. Dit fenomeen van de “dubbele breking” werd in 1677 eveneens door Huygens vastgesteld. Het was echter Etienne Malus (1775-1812) die, als gevolg van een uitgeschreven prijsvraag om de dubbele breking te verklaren, in 1808 vaststelde, dat wanneer zonlicht door dit kristal ging bij een bepaalde hoek er geen twee beelden, maar slechts één beeld te zien was. Hij noemde deze straling als eerste “gepolariseerd licht”. Door het kristal te draaien ontstonden er twee stralen, die in loodrechte vlakken op elkaar gepolariseerd waren (de gewone en de anomale straling). Door verdere draaiing doofde één straling uit terwijl de andere versterkte. Augustin Fresnel (1788-1827) toonde in 1814 aan, dat licht bestond uit transversale golven, waarbij de trillingsrichting loodrecht staat op de voortplantingsrichting. Bovendien konden de golven oscilleren in alle richtingen. Onafhankelijk van Malus stelde David Brewster (1781-1868) in 1815 vast, dat wanneer een bundel licht invalt op een gedeeltelijk weerkaatsend oppervlak bij een bepaalde hoek een gedeelte van de straling gereflecteerd werd en gepolariseerd was. De doorgelaten straling werd afgebogen en stond loodrecht op de gereflecteerde straling.

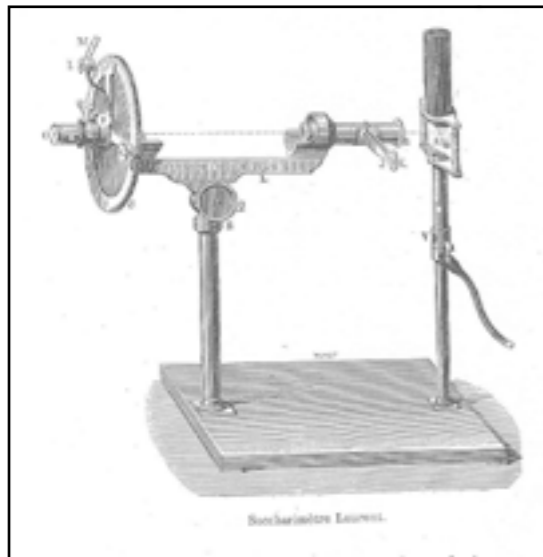


Fig. 2.1 Polarimeter Laurent



Fig. 2.2 Polarimeter Soleil



Fig. 2.3 Aflezing met twee stroken
Foto collectie SIWE

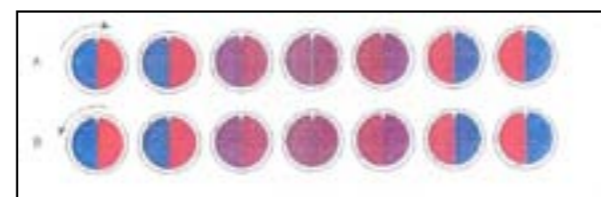


Fig. 2.4 Aflezing van het eindpunt: als beide schijven identiek van kleur en lichtsterkte zijn, zie ook fig. k.2.4

2.3. CHEMISCHE ASPECTEN

De eerste wetenschapper die een praktische toepassing voorstelde voor het fenomeen van de polarisatie was Jean Baptiste Biot (1774-1862), een klasgenoot van Malus. Biot kon in 1815 aantonen, dat bepaalde stoffen gepolariseerd licht konden doen roteren, zowel in de richting van de klokwijzer als andersom. Hij ontdekte eerst dat een speciaal geslepen kwartskristal het licht kon polariseren en dat de draaiingshoek evenredig was met de dikte van het kristal. Vervolgens stelde hij ook vast dat het gepolariseerd licht een draaiing ondergaat wanneer het bepaalde organische vloeistoffen doorliep zoals terpentijn, alcoholische kamfer, enz. Hij veronderstelde toen al dat de oorzaak hiervan kon gevonden worden in een asymmetrie in de aanwezige moleculen. Ook bleek de rotatie af te hangen van de golflengte van de gebruikte polariserende straling.

In 1835 toonde hij aan dat de hydrolyse van sacharose een wijziging tot gevolg had in de optische rotatie. Het gebruik van de polarimeter en deze suikerreactie toont mooi aan dat er een intieme relatie kan ontstaan tussen natuurkunde en scheikunde. Een leerling van Biot, Louis Pasteur (1822-1895) scheidde op 26-jarige leeftijd het racemisch mengsel van natrium ammoniumzout van het wijnsteenzuur in de twee optische antipoden (de zgn. enantiomeren). Deze proef, die Pasteur opnieuw minutieus voor zijn leermeester uitvoerde, luidde het begin in van de stereochemie. Onafhankelijk gaven vervolgens in 1874 Jacobus Van 't Hoff (1852-1911) en Joseph Le Bel (1847-1930) een wiskundige basis voor dit verschijnsel. De zgn. tetraëdrale structuur van het koolstofatoom. Dit werd bevestigd door Emil Fischer (1852-1919) met zijn onderzoek rond 1880 over de structuur van suikers. Fischer toonde aan dat een suikermolecule met 4 asymmetrische koolstofatomen zestien enantiomeren telde. Later bleek dat naast het koolstof atoom ook andere atomen, zoals N, P, S, Se en Si, asymmetrische centra konden vormen (1).

2.4. DE BOUW VAN DE POLARIMETER/SACHARIMETER (2)

Zoals hoger vermeld paste Biot zijn onderzoek naar de praktische toepassing van gepolariseerd licht toe op organische stoffen. Hij kon hier zelfs een wiskundige wet voor afleiden waardoor uit de draaiingshoek van het gepolariseerd licht de hoeveelheid optische stof die aanwezig was berekend kon worden. Dankzij de ontdekking van William Nicol (1768-1851) in 1828 van een speciaal soort prisma kon de polarimeter bruikbaar gemaakt worden. Hij maakte gebruik van de “dubbele breking” ontdekt door Bartholin. Hij hechtte twee kristallen van het ijslandspaat zodanig aan elkaar door middel van Canadese balsem, dat licht dat op deze “nicol” viel alleen gepolariseerd licht uit-



Fig. 2.5 Polarimeter
Foto uit Links oder Rechts
W.G Pohl, zie ook fig. k.2.5

straalde.

Biot maakte in 1840 als eerste een polarimeter. Hij gebruikte straling van een verstelbare spiegel uit zwart glas en de hoek van Brewster om gepolariseerd licht doorheen de optische actieve stof te zenden en als analysator gebruikte hij een "nicol". Door de analysator op maximale donkerheid in te stellen was hij in staat de concentratie van de optische stof te berekenen.

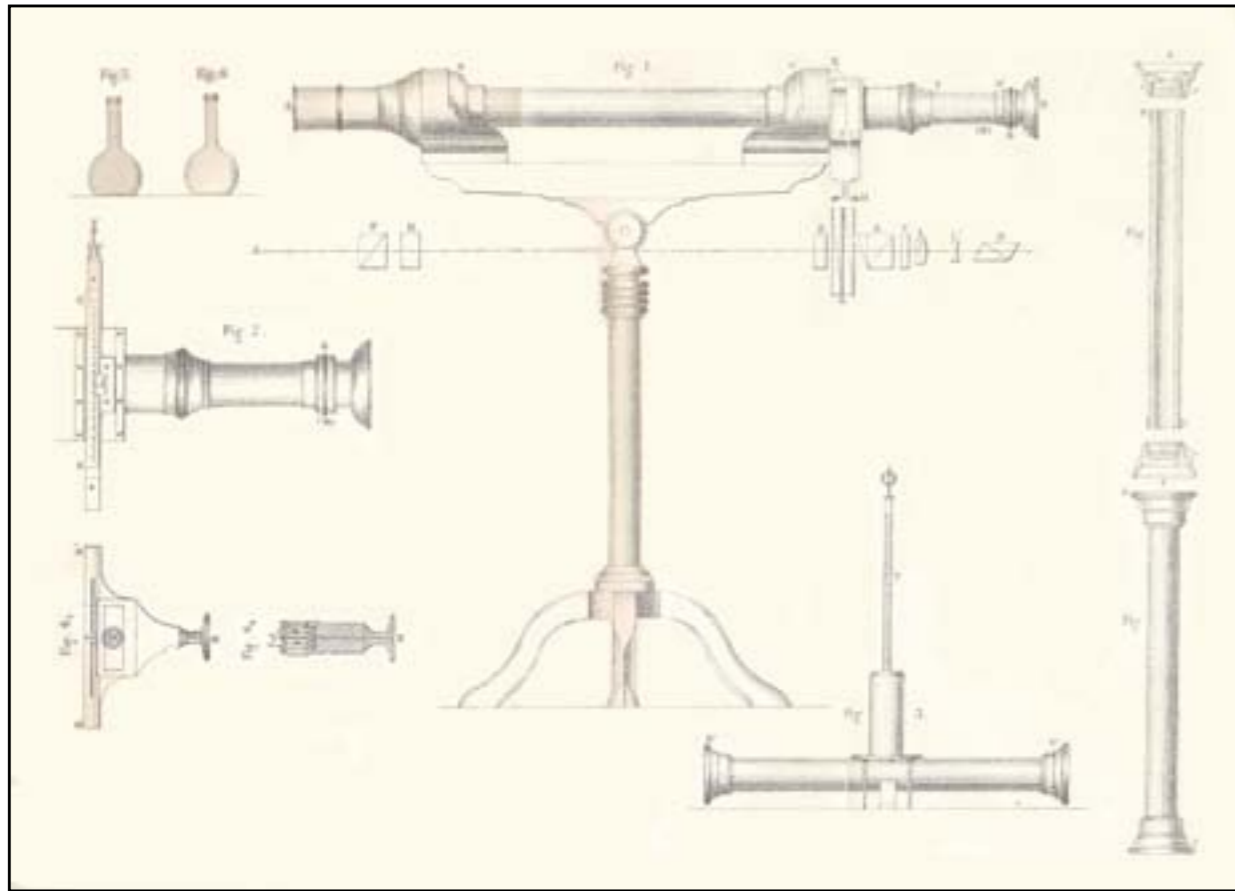


Fig. 2.6 Polarimeter samenstelling. Collectie SIWE

In 1842 gebruikte Carl Ventzke (1797-1865) als polarisator een tweede "nicol". Het nadeel van de polarimeter van Ventzke was dat hij met wit licht werkte. De gepolariseerde witte lichtbundel werd door de optisch actieve stof in verschillende spectraalkleuren uiteen getrokken en het was onmogelijk om in het oculair van de analysator een maximaal donker punt af te lezen. Het was Eilhardt Mitscherlich (1794-1863), die rond 1845 de eerste bruikbare polarimeter ontwierp door gebruik te maken van monochromatisch licht. Hij kon het meetbereik bij het kritische punt verbeteren tot $0,1^\circ$. De aflezing van het kritische punt waar de donkere band in het oculair het breedst was, kon hij verbeteren tot $0,01^\circ$, door gebruik te maken van een nonius. De nauwkeurigheid kon verder opgevoerd worden tot $0,001^\circ$ door gebruik te maken van een vernier.

Vanaf 1847 propageerde Biot (evenals Mitscherlich en Ventzke) de polarimeter als het nauwkeurigste toestel om het suikergehalte van suikeroplossingen te bepalen. De schaal in draaiingsgraden werd vervangen door het gehalte aan suiker. Deze polarimeters werden sacharimeters genoemd.

Talrijke verbeteringen werden aangebracht om het eindpunt met de grootst mogelijke nauwkeurigheid af te lezen. Eerst werd door Robiquet een "dubbelkwarts" systeem ingebracht tussen de polarisator en de kuvet. Het eindpunt werd afgelezen waarbij een gelijke lichtintensiteit met dezelfde kleur werd gevonden (fig. 2.3). In 1848 werd een wigcompensatie systeem in kwarts ingevoerd door J-B Soleil en in 1858 introduceerde de Ierse dominee John Jellet (1817-1886) het halfschaduw-

principe (sacharimètre à pénombres, Halbschattensacharimeter of halfshadow sacharimeter). Ook Léon Laurent en Ferdinand Lippich (1838-1913), Hans Landolt (1831-1910) e.a. verbeterden de sacharimeter. Om er zeker van te zijn met monochromatisch licht te werken, werd tussen de lichtbron en de polarisator een monochromator geplaatst.

De eerste commerciële sacharimeters werden gebouwd te Parijs door de firma opgericht door Jean Baptiste Soleil (1798-1849) (fig. 2.2). Na zijn overlijden werd de firma opgesplitst. Enerzijds werd ze geleid door zijn zoon Henri. Daarna in 1872 door zijn neef Léon Laurent (fig. 2.3). De volgende directeurs waren achtereenvolgens Amédée Jobin en Gustave Yvon. Anderzijds nam zijn schoonzoon Jules Dubosq (1817-1886) een deel van de firma voor zijn rekening. Hij werd in 1883 opgevolgd door Charles Pellin.

In Berlijn vormden in 1864 Franz Schmidt (1825-1888) en Hermann Haensch (1829-1896) een commerciële firma voor de bouw van sacharimeters, die een steeds belangrijkere rol begonnen te spelen in de opkomende suikerbietindustrie (fig. 2.4). De firma Schmidt & Haensch beheerst vandaag nog de markt van de sacharimeters die volledig automatisch kunnen werken en waar tal van onderdelen wijzigingen hebben ondergaan bvb. het nicol met de Canadese balsem. Omdat de sacharimeters ook gebruikt werden in tropische landen, waar suikerriet geëxploiteerd werd, moesten wijzigingen aangebracht worden, vanwege de hoge vochtigheidsgraad en de vorming van schimmels die de werking van de lenzen en prisma's bemoeilijkten.

2.5. DE SACHARIMETRISCHE SCHAAL

Een groot probleem werd gevormd door het gebruik van verschillende suikerschalen. Het punt 0° werd vastgelegd met gedistilleerd water in een buis van 200 mm bij een temperatuur van 20°C . Het punt 100° werd op verschillende manieren vastgelegd, dit gebeurde door het oplossen van een zekere hoeveelheid sacharose, het zgn. "normaalgewicht".

Er werden twee schalen gebruikt. Bij de Ventzke of Duitse schaal, werd de draaiingshoek 100° gedefinieerd door een oplossing zuivere suiker met 'relatieve dichtheid' van 1,1000 bij $17,5^\circ\text{C}$ ten opzichte van water bij dezelfde temperatuur. Dit werd later vervangen door 26,048 g zuivere suiker opgelost in 100 ml water. De Franse schaal werd bepaald door de rotatie van 1 mm kwarts die 100° gaf. Het hiermee overeenkomende normaal gewicht is dat van 16,29 g zuivere suiker opgelost in 100 ml water.

Op het tweede Internationale Congres voor Toegepaste Scheikunde in 1896 te Parijs stelde Henri Pellet (1848-1918) voor om als normaal gewicht 20 g te gebruiken als compromis tussen de Duitse en Franse schaal.

In 1897 werd de International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis (ICUMSA) opgericht met de Duitse suikerspecialist Alexander Hertzfeld (1854-1928) als eerste voorzitter. Deze commissie bestaat vandaag nog steeds. In 1900 werd voorgesteld om 26 gram per 100 ml gedistilleerd water als normaal gewicht te gebruiken en hiervoor juist overeenkomende kwartsplaatjes te gebruiken (3).

Tijdens de opeenvolgende Internationale Congressen voor Toegepaste Scheikunde kwam het probleem van een uniforme internationale sacharimetriscche schaal regelmatig aan de orde. In 1918 juist na de eerste Wereldoorlog schreef de Amerikaan C.A. Brown een artikel over de competitie tussen de Franse en Duitse bouwers van sacharimeters en stelde hij voor om van de nederlaag van de Duitsers gebruik te maken opdat het National Bureau of Standards een eigen sacharimetriscche schaal zou voorstellen voor de Amerikaanse constructeurs van deze toestellen (4).

3. DE SUIKERCHEMICI EN DE OPRICHTING VAN DE VERENIGING VAN CHEMICI IN BELGIË

Het gehalte aan suiker in de suikerbieten was bepalend voor de prijs. Tot einde 1870 werd de aankoop bepaald door het gewicht van de suikerbieten (5). Pas tijdens de crisisjaren in de Europese suikerindustrie rond de jaren 1880 werd er aan gedacht om de prijs te laten bepalen door het suikergehalte. Deze bepaling met grote nauwkeurigheid was toen een moeilijk en tijdrovend chemisch werk, dat slechts aan ervaren chemici toevertrouwd kon worden. In België werd op 7 april 1878 een gemengde commissie opgericht tussen de Société Belge des Fabricants de Sucre en de commerciële partners, waar onder de machtige Société Commerciale, Industrielle et Maritime d'Anvers. Aan deze commissie werd de opdracht gegeven om én een Commision mixte de départageurs op te richten én om een door alle partijen aanvaarde techniek op punt te stellen voor een snelle en nauwkeurige commerciële bepaling van het suiker in de suikerbieten. De zgn. départageurs waren chemici die als onafhankelijk expert konden optreden in geval van betwisting.



Fig. 2.10 Fr. Sachs

François Sachs (1849- 1919) (fig.2.10) deed samen met acht andere suikerchemici, waarvan zes départageurs, op 30 maart 1887 een oproep aan alle geïnteresseerde chemici om bijeen te komen op 14 april 1887 te Brussel met als enig punt op de dagorde "het vastleggen van de beste techniek voor een commerciële analyse van suikerbieten". De ondertekenaars van deze oproep kwamen bijeen samen met dertien andere geïnteresseerden. Naast de behandeling van het onderwerp 'de analyse van suiker', werd besloten tot de oprichting van de Association Belge des Chimistes. De oprichters van deze vereniging vonden het belangrijk alle chemici uit te nodigen en in te delen in studiegroepen, waarvan de groep van de suikerchemici de eerste was. Daaropvolgend werden werkgroepen opgericht over landbouwchemie, eetwarenanalyse en de chemie van de fermentatie-industrieën. Deze werkgroepen kwamen apart bijeen te Brussel en indien nodig ook gezamenlijk wanneer een onderwerp twee werkgroepen interesseerden. Alle werkgroepen hadden vooral belangstelling voor de toegepaste chemie. Er werd getracht een werkgroep op te richten over 'zuivere chemie', maar er waren te weinig belangstellende leden.

4. DE BELGISCHE SUIKERCHEMICI EN DE ANALYSE VAN SUIKER IN SUIKERBIETEN

4.1. DE START

De eerste instrumenten die gebruikt werden voor de bepaling van het gehalte aan suiker in de suikerbieten, waren densitometers. Het gebruik van deze toestelletjes was zeer handig en kon zelfs

op het veld gebruikt worden. De meting vroeg weinig ervaring, maar de precisie was zeer gering. De polarimeter, ook wel sacharimeter genoemd, vroeg wat meer kennis en moest bovendien vast opgesteld staan in een laboratorium. De precisie en vooral de nauwkeurigheid waren veel beter dan van de densitometer.



Fig. 2.8 J. De Puydt

Tijdens de eerste bijeenkomst van de suikerchemici, onder het voorzitterschap van Edouard Hanuise (1842-1913), op 14 april 1887 gaf Julien De Puydt (1842-1919) (fig.2.8), die in Antwerpen woonde, een inleidende lezing over de stand van zaken met betrekking tot de analyse van suiker in suikerbieten. De Puydt was door de organisatoren hiervoor waarschijnlijk uitgenodigd, omdat deze zich als eerste in België sinds 1862 op een wetenschappelijke manier bezig hield met het onderwerp. De Puydt beschreef de vele problemen waarmee hij de afgelopen 25 jaren geconfronteerd was. In 1862 was een polarimeter nog niet commercieel beschikbaar. Hij deelde mee dat hij de eerste Belgische suikerchemicus was die beschikte over een polarimeter. Hij drong er op aan om gemeenschappelijk een analyse techniek op punt te stellen, die door iedereen aanvaard zou worden. Deze techniek moest onmiskenbaar wetenschappelijk zijn, maar toch voldoende eenvoudig en daarenboven economisch. Verder gaf hij een overzicht van zijn ervaringen met enerzijds de extractie van suiker uit de pulp na het raspen van de bieten en anderzijds het probleem van een goede monstername uit de pulp.

Het voorbereiden van de te meten oplossing zorgde voor heel wat problemen. In de eerste plaats was er de monstername, vervolgens de belangrijke raspprocedure en ten slotte de extractie van het suikersap, dat ontdaan moest worden van zoveel mogelijk niet-suikerbestanddelen. De extractie kon gebeuren via verschillende procédés. Iedereen was akkoord dat de extractie met warme alcohol de beste techniek was, daarnaast was er de extractie met koude alcohol, met koud of warm water.

De extractie met warme alcohol was echter zeer complex en voldeed niet aan de voorwaarde van een "commerciële analyse". Al tijdens de tweede Algemene Vergadering van de Vereniging der Chemici op 4 april 1888 kwam de Fransman Henri Pellet, na een uitvoerige, gedetailleerde vergelijking van de verschillende extractietechnieken tot het besluit dat de meest voor de hand liggende methode om suikersap uit de bietenpulp te extraheren de koude waterige digestie was (6).

Het was François Sachs (1849-1919), die internationale bekendheid verwierf door de waterige digestie techniek van Pellet te optimaliseren. Samen met Armand Le Docte, die zorgde voor de nodige apparatuur, stelde hij zgn. "methode van Sachs-Le Docte" voor op het tweede Internationale Congres voor Toegepaste Chemie, dat in 1896 te Parijs gehouden werd. Deze techniek werd gepatenteerd (7).

4.2. ANDERE SUIKERCHEMICI



Fig. 2.9 Ed. Van Melckebeke

Naast Ed. Hanuise, Fr. Sachs en J. De Puydt moet er zeker melding gemaakt worden van Edouard Van Melckebeke (1843-1915), die eveneens de oproep van 30 maart 1887 ondertekend had. Merkwaardig is dat Van Melckebeke te Leuven de graad van apotheker behaalde en vervolgens een doctoraat in de natuurwetenschappen bij professor Louis Henry (1834-1915). In 1870 werd hij te Antwerpen benoemd als hoofdapotheker van de Liefdadigheidsstichting. Hij werd lid van de Société de Pharmacie d'Anvers en werd zelfs verkozen als voorzitter van deze vereniging van 1872-1874. Van bij zijn aankomst te Antwerpen richtte hij echter een onderzoekslaboratorium op. Hij oriënteerde zijn onderzoek onder andere naar de analyse van suikers. Samen met zijn collega J. De Puydt werd hij door de Société Commerciale, Industrielle et Maritime van Antwerpen benoemd als chimiste départageur. Dit werk bleef hij doen tot aan zijn dood. De polarimeter (zie voorkaft) die gebouwd werd op aanvraag van J. De Puydt door de Berlijnse firma Schmidt en Haensch kwam via de achterkleinzoon Raymond van Melckebeke in het bezit van SIWE, Steunpunt van Industrieel en Wetenschappelijk Erfgoed (fig. 2.9).

Op de bijeenkomst op 24 juni 1891 gaf H. Pellet een mededeling over een door hem geconstrueerde polarimeter die continu het suikerbietensap kon meten. Met een sacharimeter met halfschaduwhoek was het mogelijk om tijdens de suikercampagne in 10 uur 1200 metingen uit te voeren, wat niet alleen handig was, maar ook interessant omdat de suikerschaal slechts één maal moest geijkt worden.

Ten slotte moet de figuur van Alexander Lonay (1856-1937) (fig. 9) kort belicht worden. A. Lonay werd in 1875 landbouwingenieur aan het Landbouwkundig Instituut te Gembloux. Onmiddellijk na het behalen van zijn diploma, werd hij lid van het Landbouwkundig Station dat onder de leiding stond van Arthur Petermann (1845-1902). Hij kreeg veel ervaring met de analyse van suiker en in 1880 werd hij directeur van de suikerfabriek te Liers bij Luik. In 1885 werd hij bij de oprichting van de dienst van Staatsagronomen benoemd tot agronoom voor Limon-Hainaut. A. Lonay was de enige persoon, met vooral een belangstelling voor de landbouwchemie, die aanwezig was op de stichtingsbijeenkomst van de Belgische Vereniging voor Chemici op 14 april 1887. Hij was een bijzonder actief lid die ijverde voor de oprichting van een werkgroep "landbouwchemie".

Na de start van deze werkgroep op 18 november 1889, toen dr. A. Petermann bereid gevonden werd om er voorzitter van te worden, deed A. Lonay talrijke tussenkomsten en hield verschillende lezingen. A. Lonay was een sociaal bewogen persoon, die zich vooral het lot van de landbouwers aantrok. Dit bleek o.a. tijdens de zitting van 12 november 1890, toen A. Lonay zich krachtig verzette tegen de misbruiken van de suikerfabrikanten bij de aankoop van suikerbieten. Omdat zijn standpunt in verband met de misbruiken te laat op het secretariaat was ontvangen, werd na een korte bespreking onder de varia voorgesteld om de leden van de aangesloten suikerfabrikanten en de leden van de werkgroep "eetwaren" uit te nodigen voor een gezamenlijke bijeenkomst. Op de eerste bijeenkomst op 25 februari 1891 verklaarde de voorzitter alvorens het woord te geven aan A. Lonay, dat het onderwerp van de discussie delicaat was en op een ernstige manier behandeld moest worden

en dat er op geen enkel ogenblik tijdens de debatten vergeten mocht worden dat het de bedoeling was de vrede te prediken tussen de beide partijen en niet de oorlog.



Fig. 2.7 A. Lonay

landbouwers verdedigden (A. Lonay en E. Foulon, beide agronoom), een chemicus uit de suikerindustrie (F. Sachs), een onafhankelijke chemicus (Ed. Hanuise) en een directeur van een Staatslaboratorium (Ch. Masson). De door de commissie voorgestelde overeenkomst over de verkoop van de suikerbieten werd in september 1891 in de Bulletin gepubliceerd.

Ondanks deze overeenkomst hadden in oktober 1892 de suikerbietelers van het kanton Thuin een verzoekschrift ingediend bij de wetgevende kamers om de verkoop van suikerbieten bij Wet te regelen (8). Na een interpellatie van senator Piret op 7 maart 1893 achtte de Minister van Landbouw, Léon De Bruyn (1838-1908), het nodig om een aparte commissie samen te stellen. Bij MB. van 7 juni 1893 werd een commissie samengesteld.

De samenstelling was als volgt: twee vertegenwoordigers van de suikerindustrie (M. Le Docte en J. Renard), twee vertegenwoordigers van de Vereniging voor Chemici (Ed. Hanuise en F. Sachs), vertegenwoordigers van de Commissie van de Hoge Raad van Toezicht op de Staatslaboratoria (A. Petermann, M. De Molinari en Ch. Masson) en twee agronomen (L. Jadoul en M. Marousé). Na zeven bijeenkomsten van 21 juni tot 16 augustus 1893 legde de commissie een ontwerp van verkoopsovereenkomst neer (9). Wanneer men deze resultaten vergelijkt met de resultaten van 1891, dan stelt men vast dat enerzijds de werkzaamheden van 1891 niet voor niets waren geweest en anderzijds dat de overeenkomst heel wat duidelijker en gedetailleerder is en dat er ook sprake is van polarimetrische metingen.

4.3. HET EERSTE INTERNATIONALE CONGRES OVER TOEGEPASTE CHEMIE IN 1894

Tijdens de Algemene Vergadering van de Vereniging op 29 april 1891 maakte de voorzitter Ed. Hanuise al gewag van de organisatie van een eerste Congres over Toegepaste Chemie. Dit onderwerp was al herhaaldelijk voorgesteld door Friedrich Strohmmer (1852-1914) tijdens de bijeenkomsten van de suikerchemici van de Dubbelmonarchie Oostenrijk-Hongarije te Wenen in 1881 en te Boedapest in 1890.

Hij onderlijnde dat de verschillen die vastgesteld werden in de suikeranalyses in de verschillende landen veroorzaakt werden door verschillen in polarisatiewaarden. De organisatie van het eerste internationale congres voor Toegepaste Chemie door de vier verschillende werkgroepen van de Vereniging is uitvoerig beschreven (10). Dankzij de niet aflatende ijver van Fr. Sachs werd het congres eerst vastgelegd voor april 1893, maar uiteindelijk uitgesteld tot augustus 1894, omdat in dat jaar een Universele Tentoonstelling georganiseerd werd te Antwerpen. Met zijn Franse collega François Dupont (1849-1914), was hij tot een akkoord gekomen, dat het eerste congres in België gehouden zou worden en het tweede twee jaar later in Frankrijk.

In het vooruitzicht van het Congres werden tal van vragen van algemeen belang opgesteld en verslaggevers aangeduid. Vanwege de werkgroep suiker werden niet minder dan 10 vragen opgesteld. Twee vragen zullen voorgesteld worden. De eerste vraag was van het grootste belang. Het betrof het vastleggen en ijken van algemene waarden. Op basis van een verslag van Fr. Dupont werden o.a. de volgende beslissingen genomen:

- Voor het ijken en de graduatie van chemische instrumenten werd beslist voortaan uitsluitend de liter te nemen en de decimale onderverdelingen;
- Voor het aanduiden van de temperatuur zou voortaan uitsluitend de Celcius schaal gebruikt worden;
- Een internationale commissie van specialisten (uit tien verschillende landen) werd aangesteld om voorstellen te formuleren omtrent de ijking van buretten, pipetten, erlenmeyers, densitometers, enz. ook moesten er omrekeningstabellen opgesteld worden voor de dichtheidseenheden Beaumé, Brix, Balling, Vivien, enz.

Een tweede vraag betrof het voorstel om een gemeenschappelijke methode op punt te stellen om het suikergehalte in suikerbieten en -riet te bepalen. Na een intense discussie werd een commissie aangesteld. Het rapport van deze commissie gebaseerd op het verslag van Fr. Strohmmer en gemendeerd met de reglementen opgesteld door de Belgische suikerchemici werd op de slotbijeenkomst op 11 augustus 1894 te Antwerpen aanvaard.

Na deze eerste internationale bijeenkomst werden nog acht congressen gehouden, waarvan dat van 1912 te Washington. Het voornaamste doeleinde van alle congressen was verschillende uniforme analytische analysemethoden voor te stellen (11).

5. BESLUIT

Er kan gesteld worden, dat de polarimeter, het onbetwistbare instrument was om objectief de tegenstrijdige belangen van de verschillende partijen te verzoenen. Dit gold ook voor het bevorderen van de internationale handel. Vanzelfsprekend zijn de monsternamen van de bieten, het raspen van de suikerbieten tot pulp, de daaropvolgende monsternamen uit de pulp en ten slotte de extractie van het suikersap, ontdaan van de niet-suikerbestanddelen eveneens belangrijk.

Maar uiteindelijk was de polarimeter de onbetwiste scheidsrechter wanneer uiteindelijk het suikergehalte moest bepaald worden. De chemici die lid waren van de Belgische Vereniging van Chemici hebben hier een belangrijke rol gespeeld.

NOTEN:

(1) De polarimeter wordt in verschillende onderzoeksdomeinen gebruikt. Zowel in het fundamenteel onderzoek (bvb. de studie van structuurformules, de chiraliteit als de astronomie als in het toegepaste onderzoek (bvb. de farmaceutische industrie van steroïden, diuretica, antibiotica, enz.). Ook in de klinische biologie, zie "Traité de Chimie Médicale" door C. Méhu, Paris, Lib. de la Fac. De Médecine, 1878 met o.a. een beschrijving van de sacharimeter van Soleil en deze van Laurent, pp. 22-29. Ook "Guide pratique pour l'analyse des urines" door A. Ronchèse, Paris, Lib. J.B. Baillière et fils, 1930, pp. 250-263.

(2) De ontstaansgeschiedenis van de polarimeter is beschreven in verschillende teksten. De meest uitvoerige studie, die de auteur dankbaar dankt aan ir.K.Haustraete, is die van

- a) Bernd Baumgartinger "Die Entwicklungsgeschichte des Polarimeters", een thesis die opgenomen werd in Band 2 van W.Gerhard Pohl "Links oder Rechts" in de reeks: "Geschichte der Naturwissenschaften und der Technik", Johannes Kepler Universität, Linz, Universitätsverlag Rudolf Tranner, 2005, pp. 1-108.
- b) Interessant is het essay van Arsène Lepoivre "Van optisch activiteit naar koolstoftetraëder" opgenomen in Essays voor het Chemie Onderwijs (Echo), 2, 1994.
- c) Ook kan de publicatie van Robert E. Lyle en Gloria G. Lyle nog vermeld worden: "A brief history of Polarimetry", verschenen in the Journal of Chemical Education, 41, 1964, pp. 308-313.
- d) Tenslotte zijn verschillende standpunten omtrent een door de internationale gemeenschap van suikerchemici aanvaarde polarimetrische metingen weer gegeven in "The History of ICUMPSA (1897-1997)", door R. W. Plews ISBN: 0 905003 152.

(3) Ibidem. 2a.

(4) C.A. Brown "The polaroscope situation and the need of an international saccharimetric scale", The Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 10, 1918, pp. 916-918."

(5) Al op de eerste officiële vergadering van 14 april 1887 stelde Victor Beauduin (1845-1904), directeur van de suikerfabriek te Tienen, aanwezig als ereid, dat volgens hem de bevoegdheid van de monsternamen niet tot de competentie der chemici behoorde, maar dat dit een kwestie was die beslist moest worden tussen de fabrikant en de bietenteler. Zijn opmerking werd echter niet bijgetreden door de aanwezige chemici. (Bull.Assoc.Belg. Chim, 1, 1887, p.10.)

(6) H.Pellet " Sur le dosage direct du sucre contenu dans la betterave ", Bull.Assoc.Belg. Chim., 2,1888, pp.31-36. evenals verder 2,1888, pp.79-83.

(7) Deze techniek wordt uitvoerig besproken in een bijlage van de doctoraatsthesis van François Mélard " L'autorité des instruments dans la production du lien social "

Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, Centre de Sociologie de l'Innovation, 2001, pp.387-389. In het Vademecum du Chimiste " Recueil de Méthodes d'analyse, publié sous les auspices du syndicat des chimistes de Belgique ", Paris, Librairie J.B. Baillière et fils beschrijft F. Sachs de methode Sachs-Le Docte evenals het gebruik van de polarimeter. De eerste druk verscheen in 1903, pp.21-48 ; de tweede druk in 1913, pp. 73-110.

(8) Deze problematiek wordt helder beschreven in het artikel van F.Mélard “ Les ingénieurs chimistes et leurs instruments: Le cas de l’analyse polarimétrique dans l’industrie” in Chimie Nouvelle, 17, 1999, pp. 3008-3011. Zie ook het artikel van H. Deelstra “ De afdeling landbouwscheikunde van de Association Belge des Chimistes”, Scientiarum Historia, 31, 2005, pp.51-60.

(9) Het is interessant te vermelden, dat ook van deze tweede commissie al de leden, benoemd door de minister, lid waren van de Vereniging voor Chemici. De samenvatting van de resultaten zijn gepubliceerd in de Bull. Assoc. Belg. Chim., 7,1893, pp.188-193. De volledige tekst is beschreven in : “Commission chargée d’étudier et de déterminer les conditions d’analyse de la betterave sucrière, instituée par l’arrêté ministériel du 7 juin 1893, Bruxelles”, P. Weissenbruch, Imprimeur du Roi, Bruxelles, 1893.

(10) H.Deelstra, R.Fuks “ La Belgique organise en 1894 le premier congrès internationale de chimie appliquée”, Chimie Nouvelle, 49, 1995, pp. 1443-1447.

(11) D.T.Burns, H.Deelstra “ The Origins and impact of the International Congresses of Applied Chemistry (1894-1912)”, Microchimica Acta, 172, 2011, pp. 277-283.

Hendrik Deelstra
hendrik.deelstra@ua.ac.be

3. EEN GESCHIEDENIS VAN DE INSTRUMENTENFABRICAGE EN –HANDEL IN NEDERLAND (1840-1940)

JOKE MOOIJ



Museale collecties tonen ons een scala aan bijzondere instrumenten en gereedschappen van weleer. Deze grote verscheidenheid leidt onvermijdelijk tot de vraag: wat zijn instrumenten? In deze bijdrage wordt onder instrumenten verstaan, de hulpmiddelen die dienen ter ondersteuning van onze zintuiglijke waarneming, zoals microscopen. Gereedschappen daarentegen helpen ons bij het doen, zoals tangen en messen. Daarnaast zijn er nog tal van voorwerpen die volgens bovengenoemde definitie geen instrumenten zijn, maar wel door instrumentmakers werden vervaardigd, zoals luchtpompen en magneten.

Tot de negentiende eeuw was het gebruik van instrumenten beperkt. Het vervaardigen van instrumenten was tijdrovend handwerk en de verwerkte materialen waren duur. In Nederland was de vraag naar instrumenten in hoge mate bepalend voor het aanbod. Die vraag was vooral afkomstig van universiteiten, geneeskunde en de overheid (landmacht en marine). Gewoonlijk werd het instrument op bestelling vervaardigd door handwerkslieden, als smeden, geelgieters, uurwerk- of messenmakers. Dit had tot gevolg dat de meeste instrumentmakers gevestigd waren in de nabijheid van potentiële klanten/opdrachtgevers.

In deze situatie zou in de negentiende eeuw verandering komen. Aan de vraagzijde was sprake van een sterk groeiende vraag naar instrumenten voor een breed spectrum aan nieuwe toepassingen. Mede door de industrialisatie nam het belang van instrumenten toe. Er was als het ware sprake van instrumentalisatie. Stoomkracht en (meet)instrumenten gingen hand in hand en ook elders in wetenschap, techniek en samenleving begon het instrument aan zijn opmars. Diezelfde industrialisatie -vooral in de omliggende landen- zorgde voor een groter aanbod tegen lagere prijzen als gevolg van standaardisatie en serieproductie. Door betere en goedkopere transportmogelijkheden kwamen steeds meer instrumenten binnen handbereik.

Deze bijdrage behandelt in vogelvlucht de vervaardiging en de handel van instrumenten en in het bijzonder de chemische instrumenten in Nederland in de periode 1840-1940. In het navolgende komen achtereenvolgens aan de orde: de veranderingen die hebben geleid tot een grotere vraag naar instrumenten; vervolgens de overgang van nijverheid naar fabrieksmatige productie in de instrumentenbranche en aansluitend de handel in instrumenten. Deze bijdrage sluit af met enkele concluderende opmerkingen.



Foto 3.1 Draagbare NIEAF Wattmeter (1930)
Uit Instrumenten, Wetenschap en Samenleving van J. Mooij

HET GEBRUIK IN WETENSCHAP EN SAMENLEVING

Tijdens het tijdvak 1840-1940 hebben zich in Nederland tal van veranderingen voorgedaan, waaronder de overgang van handnijverheid naar fabrieksmatige productie. Bij deze veranderingen hebben instrumenten een grote rol gespeeld. Zij vormden een sterke stimulans tot verdere materiaal- en procesbeheersing en bewerkstelligden meer kennis over de samenstelling en eigenschappen van stoffen, waaronder grond- en brandstoffen maar ook geneesmiddelen en voeding. Instrumenten kregen nieuwe groepen gebruikers in onder meer industrie, gezondheidszorg en overheid.

Bij nagenoeg alle fabrieksmatige verwerking van voedingsmiddelen nam het chemisch en bacteriologisch onderzoek een belangrijke plaats in. Dat gold in eerste instantie voor de zuivelindustrie. In de opkomende voedingsmiddelenindustrie was over de hele linie sprake van een toenemende interesse in de chemische eigenschappen van landbouwproducten, zoals aardappelen en suiker, maar ook in de samenstelling van de bodem en de gebruikte meststoffen. Kennis die vervolgens kon worden benut om de opbrengst per hectare te verhogen. Verschillende deze bedrijven richtten afzonderlijke onderzoeksafdelingen op of stichtten een afzonderlijk bedrijfslaboratorium.

Verder kwamen er nieuwe producten op de markt, zoals margarine als substituut voor 'echte boter'. Het bestaan van beide producten leidde echter tot verwarring en vervalsing. De ontwikkelingen op chemisch gebied vergrootten de mogelijkheden de frauduleuze praktijken op te sporen en aan te tonen.

Naast meer kennis leidde dit alles tot nieuwe methoden en diensgevolge tot nieuwe instrumenten en glaswerk. Vele nieuwe instrumenten en bijbehorende laboratoriumbenodigdheden hadden tot doel het werk te vereenvoudigen en/of te versnellen. Zo kwamen er specifieke instrumenten voor het bepalen van het soortelijk gewicht van melk of suiker. Instrumenten die overigens ook werden gebruikt voor de vaststelling van het suikergehalte ten behoeve van de accijnsafdracht. Iets vergelijkbaars

deed zich voor bij de bepaling van het alcoholgehalte bij destilleerderijen en de bierbrouwers.

Verder kwam er meer aandacht voor de volksgezondheid. Na het uitvaardigen van voorschriften rond het toezicht op eet- en drinkwaren, volgde vanaf 1893 in veel steden de opening van een Keuringsdienst van Waren, belast met het toezicht en controle van voedingsmiddelen, dranken en andere consumptieartikelen. Tot hun werkterrein behoorde ook de controle op gemeentelijke instellingen, zoals waterleidingbedrijven, ziekenhuizen en armhuizen.

Over het algemeen nam de overheidsbemoediging met het economisch verkeer toe. Er was sprake van een toenemende regulering en controle van het economisch verkeer, maar ook meer bescherming van de bevolking en dienstverlening aan de industrie. Dit leidde onder meer in de eerste helft van de twintigste eeuw tot verschillende onderzoeksinstituten van overheidswege en dus tot nieuwe gebruikers.

VAN NIJVERHEID NAAR FABRIEKSMATIGE PRODUCTIE

Rond 1840 telde Nederland naar schatting 25 instrumentmakerijen. Het waren kleine ambachtelijke bedrijven; een werkplaats met in de regel minder dan tien man personeel. Dat was naast de instrumentmaker, enkele knechten en een paar leerlingen. Het werk van een instrumentmaker ver-



Fig. 3.2 P.J.Kipp Voorkaft catalogus Scheikundige toestellen. Collectie Jacob van Dijk



Fig. 3.3 Prijscourant uit begin deze eeuw met lactodensimeters voor bepalen soortelijke massa van melk
Uit Instrumenten, Wetenschap en Samenleving van J. Mooij

eiste naast handvaardigheid een grote dosis vakkennis. Door ervaring en overlevering tijdens zijn leerperiode bij verschillende binnen- en buitenlandse instrumentmakers leerde de aspirant-instrumentmaker het vak. Het was een ambacht dat dikwijls overging van vader op zoon. In de werkplaats van hun vader leerden zij de grondbeginselen van het vak. Na hun leerperiode begonnen de jonge instrumentmakers of een eigen bedrijf of werden opgenomen in dat van hun vader. In het algemeen hielden vraag naar en aanbod van instrumenten elkaar in evenwicht. Wat de chemische instrumenten betreft zou dit evenwicht na het midden van de negentiende eeuw verstoord raken, doordat de vraag sneller steeg dan het binnenlandse aanbod. Dat gold met name het gebruik van glaswerk. Voor zover bekend telde Nederland - met uitzondering van de firma J.B. Delius & Co te Amsterdam - geen ondernemingen die op enige schaal glazen of optische instrumenten produceerden. Import uit het buitenland kon uitkomst bieden, maar tot het midden van de negentiende eeuw hield slechts een enkel bedrijf zich bezig met de handel in instrumenten of laboratoriumbenodigdheden.

Tussen 1840 en 1870 ontstonden er een twintigtal instrumentmakerijen, waarvan een aantal in grote mate beeldbepalend zou worden, doordat zij regelmatig aanwezig waren op de diverse nijverheidstentoonstellingen. Deze evenementen werden met enige regelmaat gehouden om bedrijven in de gelegenheid te stellen hun nieuwste producten onder de aandacht te brengen. De nijverheidstentoonstellingen droegen aanvankelijk een regionaal karakter, maar zouden weldra uitgroeien tot nationale evenementen. In 1851 werd in Londen de eerste wereldtentoonstelling gehouden. Er waren maar liefst 13.931 inzendingen, waaronder 114 uit Nederland. Tot de bekroonde inzendingen behoorden de magneten van de Haarlemse instrumentenmaker W.M. Logeman. De

tweede wereldtentoonstelling was in Parijs in 1855 en daarna vonden deze exposities met enige regelmaat plaats. In tegenstelling tot de moderne beurzen waren deze negentiende-eeuwse evenementen geen vakbeurzen. Laboratoriuminstrumenten en - glaswerk bijvoorbeeld werden er niet als een zelfstandig product gepresenteerd, maar maakten deel uit van de opstelling van wis- en natuurkundige instrumenten. Deze aanpak veranderde toen het aanbod uitdijde. Onder de regelmatige exposanten bevonden zich balansmakers. De balans behoorde in die tijd tot de belangrijkste meetinstrumenten in het laboratorium. Ze werden vervaardigd door speciale instrumentmakers, de balansmakers. Bekende namen op dit gebied waren: C. Becker, Bekker & Buddingh, Becker's Sons, en Olland.

De overgang van nijverheid naar fabrieksmatige productie deed zich het eerste voor bij de balansmakerijen. Tot 1880 beschikte slechts enkele instrumentmakerijen in Nederland over een kunstmatig krachtbron, dat wil zeggen een stoommachine. Dat waren overwegend bedrijven die weegwerktuigen vervaardigden. De andere bedrijven waren te klein om de aanschaf van een stoommachine te laten renderen. Het grotere aanbod leidde ertoe, dat de weegwerktuigen ook via de handelsondernemingen werden verkocht.

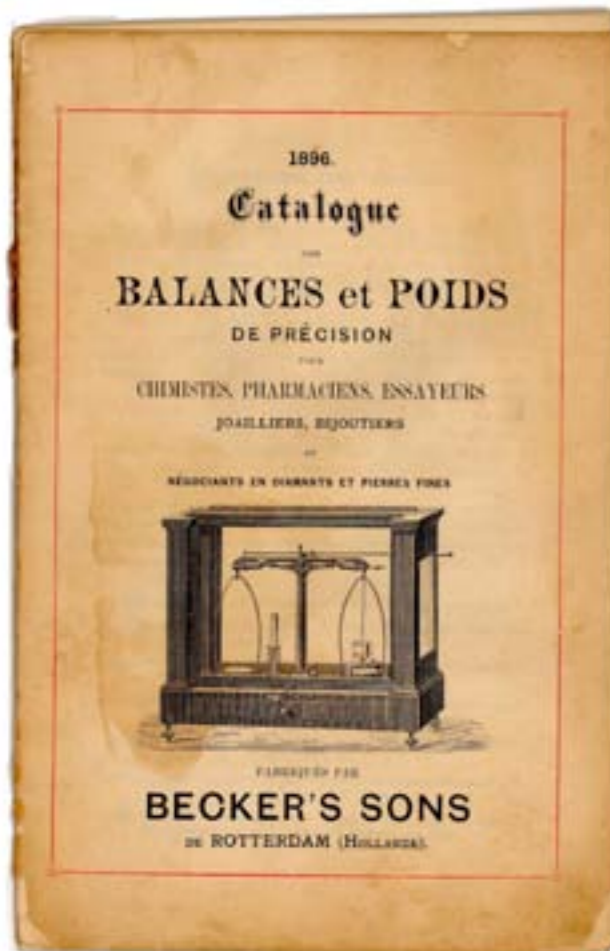


Fig. 3.4 Catalogue Balances et Poids 1896
Siwe-collectie

Door hun kleinschaligheid in combinatie met hun brede productenpallet waren de Nederlandse instrumentmakerijen niet in staat te concurreren met buitenlandse fabrikanten. In Duitsland waren bedrijven ontstaan, die zich specialiseerden in één type product en dat vervolgens in grote aantallen in serie vervaardigden. De Nederlandse instrumentmakers hielden vast aan hun brede leveringsprogramma, wat rationalisatie en mechanisatie van het productieproces bemoeilijkte en waardoor investering in dure machines niet lonend was. Het maken van instrumenten bleef zodoende handwerk. Glazen producten bijvoorbeeld werden op ambachtelijke wijze gemaakt in de werkplaatsen van glasblazers als Geisler of Van Deene. Daarnaast beschikten sommige handelsondernemingen over een eigen glasblazerij. Maar de Nederlandse productiecapaciteit was bij lange na niet voldoende om aan de groeiende vraag te kunnen voldoen.

De nieuwe klanten kozen op prijs en korte levertijden in plaats van een langdurige relatie met een bepaalde instrumentmaker, zoals in het verleden doorgaans het geval was. Het aanbod was groot en de prijzen daalden. De moordende internationale concurrentie had mede tot gevolg dat enkele bekende balansmakers verdwenen, dan wel dat zij overstapten op de vervaardiging van een ander type weegwerktuig, zoals weegschalen voor winkelgebruik (snelwegers). De internationale ontwikkeling gaf echter een enorme impuls aan de handel.

HANDEL

Met de komst van de handelsondernemingen na 1865 ontstond er een duidelijke scheiding tussen productie en handel. Voorheen verkochten instrumentmakers hun eigen producten en bemiddelden zij, in voorkomende gevallen, bij de aanschaf van buitenlands fabricaat. Daarnaast waren er enkele apothekers die instrumenten leverden. Van oudsher behoorde deze beroepsgroep tot een klein gezelschap van gebruikers van instrumenten en chemicaliën buiten de academische wereld.



Fig. 3.5 Catalogus Marius en Van Rossum Rotterdam
1874. Collectie Jacob van Dijk



Fig. 3.6 Catalogus Prijs-Courant 1906
Collectie Jacob van Dijk

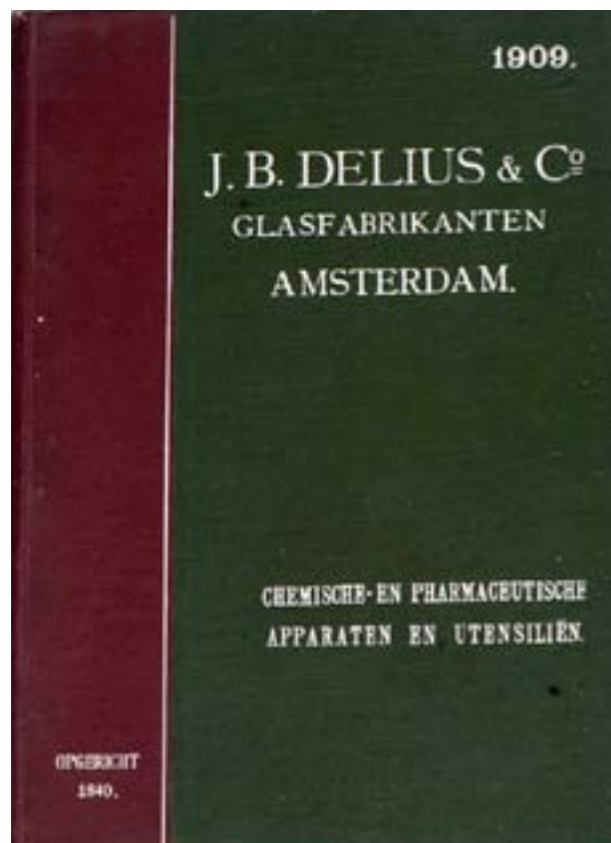


Fig. 3.7 Catalogus 1909 Collectie Jacob van Dijk

Tot 1850 was de firma P.J. Kipp (fig 3.2) een van de weinige handelaren in instrumenten. Haar geschiedenis gaat terug tot 1830 toen Petrus Jacobus Kipp (1808-1864) in Delft een apotheek begon. Naast een handel in chemicaliën begon hij een handel in instrumenten. In 1850 bracht hij een catalogus uit, die 734 artikelen bevatte. Het merendeel importeerde hij uit Frankrijk en Duitsland. Naast een Nederlandstalige catalogus was er een Franse editie. Artikelen die er niet in voorkwamen kon men uiteraard bij hem bestellen. Ook ontwierp hij instrumenten, zoals het toestel van Kipp. Gaandeweg bouwde Kipp zijn handelsactiviteiten uit. Voor de fabricage van zijn eigen ontwerpen en reparatiewerkzaamheden, wendde hij zich overigens tot de Delftse instrumentmaker G.B.A. Filbri, gespecialiseerd in de vervaardiging van fysische en chemische instrumenten. Een dergelijke samenwerkingsvorm kwam overigens wel vaker voor.

Na 1865 kwamen er handelsfirma's, gespecialiseerd in de levering van laboratoriuminstrumenten, -porselein en -glaswerk van buitenlandse makelij. Over het algemeen werden deze bedrijven geleid door personen die enige affiniteit hadden met product, zoals apothekers,

amanuenses, ingenieurs, leraren en zonen van instrumentmakers. Net als de instrumentmakers vestigden zij zich bij voorkeur in de nabijheid van hun afnemers.

In 1866 opende apothekerzoon J.C.Th. Marius in Arnhem een 'Magazijn van Chemische en Pharmaceutische Apparaten ten dienste van Hogere Burgerscholen, Apothekers, Chemisten en Pharmaceuten'. Enkele jaren later richtte hij in Rotterdam met H.A. van Rossum, de firma Marius & Van Rossum op. Om onbekende redenen trok hij zich na drie jaar hieruit terug. Vervolgens verhuisde Marius van Rotterdam naar Utrecht, waar hij in 1881 een handel in wetenschappelijke instrumenten en apothekersbenodigdheden begon. Net als de firma Kipp betrok de firma Marius veel van zijn producten van Duitse fabrikanten. Ook het Utrechtse bedrijf beschikte over een kleine werkplaats met een glasblazerij voor onder meer kleine reparaties.

Bij de meeste handelsfirma's was dit glaswerk bijzaak. Dat gold echter niet voor de firma J.B. Delius & Co te Amsterdam, leverancier van medicijnglas. In 1851 openden de eigenaren een 'Magazijn in Chemische en Pharmaceutische Apparaten en Utensiliën'. Delius & Co richtte zich vooral op apothekers en adverteerde zodoende regelmatig in het Pharmaceutisch Weekblad. Daarnaast verspreidde hij productcatalogi met een breed assortiment.

Dit zijn slechts drie voorbeelden van een grote groep handelsfirma's. Over het algemeen traden zij op als agent voor een of meer buitenlandse fabrikanten. Nederland met zijn koloniën was voor de buitenlandse bedrijven een interessante afzetmarkt. Aan de hand van de bewaard gebleven prijs-couranten en catalogi moeten we concluderen, dat de grote fabrikanten van glazen instrumenten en laboratoriumglaswerk hoofdzakelijk gevestigd waren in Jena, Thüringen en Bohemen. Het laboratoriumporselein in Nederland kwam grotendeels van de Königliche Porzellan Manufaktur te Berlijn. Nederland telde voor zover bekend voor 1940 slechts één bedrijf dat laboratoriumporselein vervaardigde.

Via de handelsfirma en door middel van catalogi informeerden de buitenlandse fabrikanten hun potentiële klanten over de nieuwste ontwikkelingen. Het was ook niet verwonderlijk dat de handelsfirma's in tegenstelling tot de instrumentmakers veel meer aandacht hadden voor de marketing. Als gevolg van de sterk expanderende instrumentindustrie in het buitenland en de snel groeiende vraag in Nederland, nam het aantal agenturen sinds de jaren tachtig van de negentiende eeuw voortdurend toe. In 1908 besloot de Instrumenthandel v/h G.B. Salm te Amsterdam een handelsreiziger aan te stellen. Het bedrijf zag deze stap overigens meer als een vorm van reclame en marktverkenning dan "een bron van bestellingen".

SAMENVATTEND

Tussen 1840 en 1940 nam het gebruik van chemische en andere instrumenten toe. Het was een samenspel van vraag en aanbod. De Nederlandse instrumentmakers waren over het algemeen te klein en te gespecialiseerd om te kunnen voldoen aan de groeiende vraag van de industrie. Als gevolg hiervan ontstonden er handelsfirma's. Die zich op hun beurt vaak ook weer specialiseerden. Productcatalogi boden klanten een ruim assortiment aan instrumenten, laboratoriumglaswerk en porselein. Veel van deze producten worden nog steeds gebruikt, maar er zijn er ook die inmiddels museumwaardig zijn.

BRON

J. Mooij, Instrumenten, wetenschap en samenleving. Geschiedenis van de instrumentenfabricage en -handel in Nederland 1840-1940. Dissertatie, Katholieke Universiteit Brabant, 1988

4. GESCHIEDENIS VAN “HET MUSEUM VOOR DE GESCHIEDENIS VAN DE WETENSCHAPPEN”

DANNY SEGERS, KRISTEL WAUTIER EN ALEXANDER JONCKHEERE



Bij het begin van de twintigste eeuw wezen de Gentse hoogleraar in de plantkunde Prof. Dr. Julius Mac Leod (1857 - 1919)¹ en de tot Amerikaan genaturaliseerde Gentenaar Prof. Dr. Georges Sarton (1884 - 1956)² al op het belang van de studie van de “evolutie der wetenschappen”.

Het begrijpen en assimileren van wetenschappen en technieken blijft steeds een actueel onderwerp. Elke vernieuwing en elke evolutie berusten immers op de grondige kennis en het doorzicht van de al bestaande inzichten. De opgedane kennis in het verleden ligt aan de basis van wat heden tot stand kan komen. De inzichten in de analogieën in de verschillende disciplines binnen de wetenschappen vormen nu de steunpunten van de

toekomstige ontdekkingen. Vooruitgang kan bovendien slechts geboekt worden door het samensmelten van ideeën uit verschillende disciplines. Een “Museum voor de Geschiedenis van de Wetenschappen”, zoals hier aan de Universiteit Gent, kan in een belangrijke mate bijdragen tot die begrips-vorming. Maar hoe is het “Museum voor de Geschiedenis van Wetenschappen” hier in Gent ontstaan?

De eerste suggestie voor het oprichten van een wetenschappelijk georiënteerd museum in Gent dateert van 24 november 1938 (1, 2). Toen drukte het “Mac Leod fonds” de wens uit tot oprichting van een museum met als naam: “Prof. Julius Mac Leod”. Op 8 december 1941 (in volle oorlogstijd) benoemde de “Klasse der Wetenschappen” van de “Koninklijke Vlaamse Academie van Wetenschappen van België” een commissie om het oprichten van een “Museum voor de Geschiedenis van de Wetenschappen” (een “Museum Historiae Scientiarum”) te bestuderen. Prof. Dr. Albert Jacques Joseph Van de Velde (1871 - 1956) was daar de grote bezieler van.

In volle oorlogsjaren kon de commissie uiteraard weinig of niets doen en het duurde tot 28 februari 1946 voor er enig leven in de zaak kwam. Toen besliste de gemeenteraad van de stad Gent, op voorstel van de Schepen G. Nachez, tot de oprichting van een “Museum voor de Geschiedenis van de Wetenschappen” als instelling van de stad Gent. Een bestuurscommissie bestaande uit zeven leden werd samengesteld onder voorzitterschap van G. Nachez, toenmalige schepen van Openbaar Onderwijs. Na de gemeenteraadsverkiezingen van 1947, werd Schepen G. Nachez als voorzitter vervangen door de Eerste Schepen G. Verhelst.

Ruim twee jaar later, op 28 november 1948, werd in het gebouw van het “Museum voor Oudheidkunde” (de Bijloke) door Eerste Schepen G. Verhelst het Museum geopend. De zolders en

» 1 Julius Mac Leod was hoogleraar plantkunde aan de Universiteit Gent. Hij is de vader van de statistische biologie en was de eerste om aan te dringen op de vernederlandsing van de Universiteit Gent.

» 2 Georges Sarton doctorerde in 1911 aan de Universiteit Gent in de wis- en natuurkunde. Gedurende de eerste wereldoorlog week hij uit naar Amerika en werd daar de vader van een nieuwe wetenschappelijke discipline: “History of Science”.



Fig. 4.1: Prof. Dr. J. Mac Leod.



Fig. 4.2: Prof. Dr. G. Sarton.

de kelders van de faculteiten van de Universiteit Gent werden afgezocht naar waardevolle stukken. De aanwinsten waren zo groot, dat het Museum snel te klein werd.

Op 10 december 1950, twee jaar na de oprichting van het Museum, werden de collecties overgebracht naar een deel van het “Museum voor Schone Kunsten” aan de Hofbouwlaan. Het Museum kreeg een nieuwe benaming en heette nu: “Museum Historiae Scientiarum”. Het werd ingehuldigd door de Voorzitter Schepen G. Verhelst in aanwezigheid van een afgevaardigde van de Minister van Openbaar Onderwijs. De feestrede werd gehouden door Prof. Dr. A.J.J. Van de Velde. Hij begint zijn feestrede als volgt (3):

Het kind werd geboren op zondag 28 november 1948 te Gent te 11 uur, in het Museum van Oudheden, in de nabijheid van het Moederhuis van de Bijloke. Het kind groeide, zo vlug en zo dik dat de wieg weldra te klein was geworden, en dat, na slechts één enkel jaar, voor een groter bed moest worden gezorgd.

De stichter en eerste hoofdbeheerder van het Museum voor de Geschiedenis van de Wetenschappen was Prof. em. Dr. A.J.J. Van de Velde. De eerste opvolger hoofdbeheerder werd zijn zoon Prof. Dr. J.J.A. Van de Velde. De tweede opvolger hoofdbeheerder was Prof. em. Dr. P. Van Oye (7)³.

Het “Museum Historiae Scientiarum” was gehuisvest in drie zalen met een totale oppervlakte van 600 m². Het Museum was toegankelijk op donderdag en zaterdag van 14 uur tot 16 uur. De toegangsprijs in 1951 bedroeg 2,50 fr. De bewoners van Gent konden op zaterdag gratis het Museum bezoeken (8).

» 3 In referentie (7) wordt geen datum gegeven van het begin of het einde van die mandaten

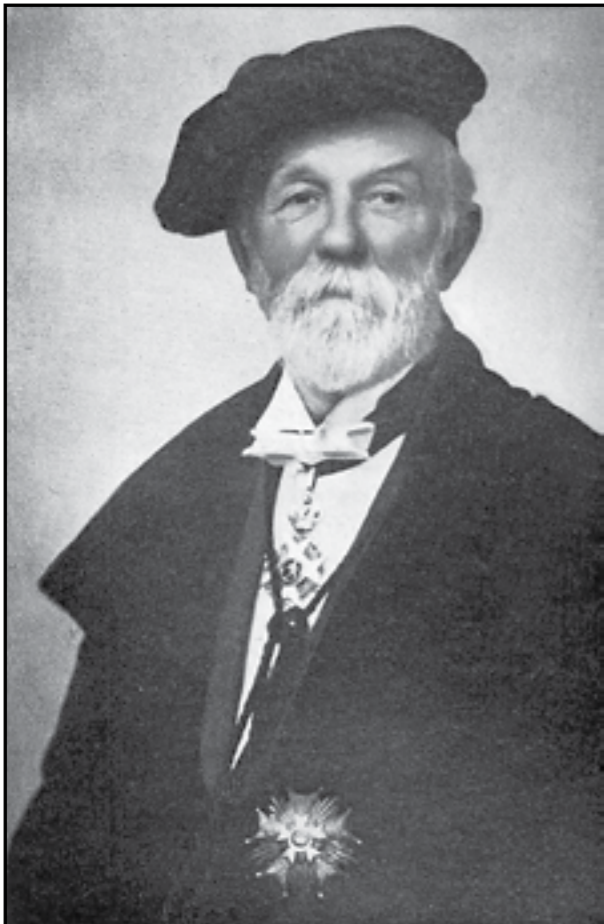


Fig. 4.3: Prof. Dr. A.J.J. Van de Velde, oprichter van het Museum voor de Geschiedenis van de Wetenschappen.

Op voorstel van de stad Gent werd op 7 oktober 1964 door de Raad van Beheer van de Rijksuniversiteit Gent beslist om het "Museum Historiae Scientiarum" over te nemen. Op 29 oktober 1965 werd overgegaan tot de "Inwijding van de nieuwe installatie van het Museum voor de Geschiedenis van de Wetenschappen" (7). Het Museum werd ondergebracht in het oude, maar totaal opgefriste patriciërshuis in het centrum van de stad, Korte Meer 9 te Gent. Sinds de overname van het Museum door de Universiteit werd het beheer waargenomen door de Directeur-diensthoud Prof. ir. Jean-Baptist Quintyn (1915 - 1989).⁴ De naam van het Museum veranderde in "Museum voor Wetenschap en Techniek". Prof. ir. J.B. Quintyn zou de taak van Directeur-diensthoud waarnemen tot aan zijn op rust stelling op 30 september 1984. Het Museum was in het gebouw aan de Korte Meer 9 verspreid over drie verdiepingen (11, 12). In de loop van het jaar 1967 (13, 14) werd het Museum uitgebreid door het aanpalende huis in de Korte Meer 7 toe te voegen aan het Museum. In dit pand werden de administratieve bureaus, het seminarie en de bibliotheek ondergebracht. De tentoonstellingsruimte werd in de loop der jaren gespreid over de beide panden. Op 30

september 1984 werd Prof. ir. J.B. Quintyn op rust gesteld. Hij werd op 1 januari 1985 opgevolgd door Dr. Frans Lox (°1935)⁵ als Directeur - diensthoud. Op 1 september 1993 werd Prof. Dr. Maurice Dorikens (°1936)⁶ aangesteld als Adjunct - directeur van het "Museum voor Wetenschap en Techniek"⁷.

Begin 1994 werd het Museum aan de Korte Meer gesloten voor alle bezoek. Op het terrein van "De Sterre", waar zich de campus van de Faculteit Wetenschappen van de Universiteit bevindt, werden oude militaire loodsen gerenoveerd en een deel daarvan kwam ter beschikking van het Museum. De beschikbare oppervlakte is echter zeer beperkt: 440 m² tentoonstellingsruimte en 1030 m² bibliotheek, depot en werkruimte. Op 31 januari 1995 ging Dr. F. Lox met pensioen. Op 1 februari 1995 werd Prof. Dr. M. Dorikens aangesteld als Directeur-diensthoud van het Museum⁸, zie foto 4.4.

Op 28 juni 1995 werd de heropening van het Museum op de nieuwe locatie: Krijgslaan 281, gebouw S-30, gevierd.

Er werd geopteerd voor een heroriëntatie van het Museum: vanaf die datum staat het Museum opnieuw gekend onder de oorspronkelijke benaming "Museum voor de Geschiedenis van de

» 4 Prof. ir. J.B. Quintyn was toegevoegd aan de faculteit Rechtsgeleerdheid. In de licentie Pers- en communicatiewetenschappen doceerde Prof. ir. J.B. Quintyn een cursus over "De Ontwikkeling van de Natuurwetenschappen sinds de 19e eeuw" (10).

» 5 Dr. F. Lox behoorde tot de faculteit Farmaceutische Wetenschappen.

» 6 Prof. Dr. M. Dorikens behoorde tot de faculteit Wetenschappen.

» 7 Beslissing van het Bestuurscollege van de RUG van 10 september 1993.

» 8 Beslissing van het Bestuurscollege van de RUG van 27 januari 1995.



Fig. 4.4: Links: Prof. Dr. M. Dorikens tijdens de herinrichting van het Museum voor de Geschiedenis van de Wetenschappen op de nieuwe locatie. De inversiemicroscop getoond in de figuur is nog steeds te zien als één van de pronkstukken in de permanente tentoonstelling (6).

Rechts: Prof. Dr. M. Dorikens en Dr. L. Dorikens-Vanpraet tijdens een bijeenkomst van de "Scientific Instrument Society" te Gent op 19 oktober 2003. Dr. L. Dorikens-Vanpraet was van 1994 tot 1996 als wetenschappelijk medewerkster (FWO) aan het Museum voor de Geschiedenis van de Wetenschappen verbonden en vanaf 1996 tot 2001 was zij daar vrijwillig wetenschappelijk medewerkster.

Wetenschappen". Het Museum is een inrichting voor wetenschappelijk onderzoek in het gebied van de geschiedenis van de wetenschappen en, meer bepaald, de geschiedenis van het instrument. De kern van het Museum is de collectie wetenschappelijke instrumenten, gebruikt in onderwijs en onderzoek aan de Gentse Universiteit sinds haar stichting in 1817 tot het einde van de 20e eeuw, en dit in verschillende wetenschappelijke richtingen (fysica, wiskunde, biologie, ...).

De instrumenten in het Museum zijn onderverdeeld in vier groepen:

- I. INSTRUMENTEN om routinemetingen uit te voeren: Dit zijn instrumenten die door niet wetenschappelijk gevormde personen kunnen gebruikt worden, zoals microscopen, densimeters, volt/ampère meters, colorimeters, zie fig. 4.5 en k.4.5.



Fig. 4.5: Colorimeter Duboscq, resp. voorkant, achterkant en detail afleesschaal

II. Demonstratie-instrumenten bedoeld voor het onderwijs en het uitleggen van basisprincipes, maar niet om echte metingen mee uit te voeren. Vele instrumenten uit de 19e eeuw behoren hiertoe. Zie polarimeter fig. 4.6 en k.4.6.



Fig. 4.6: Polarimeter C. Reichert Wenen met rechts detail afleesschaal, zie ook fig. k.4.6

III. Instrumenten voor onderzoek: Hieronder vallen zowel zelfgebouwde prototypes als aangekochte, soms zeer grote en ingewikkelde toestellen. Voorbeelden zijn galvanometers, optische spectrometers en nucleaire meetketens.

IV. Instrumenten die verbonden zijn met een bepaalde persoon. Belangrijke voorbeelden voor dit Museum zijn: Joseph Plateau, Leo Baekeland (zie fig. 4.7), Friedrich August Kekulé, Jules Emile Verschaffelt en Desiré Van Monckhoven.

Op 1 juli 2000 werd Prof. Dr. Jos Uyttenhove (°1944)⁹ aangesteld als Adjunct-directeur van het Museum voor de Geschiedenis van de Wetenschappen¹⁰.



Fig. 4.7: Buret in bakeliet voor de bepaling van fluorverbindingen (Baekeland)

Het Museum voor de Geschiedenis van de Wetenschappen was een Centrale Dienst (CD13L) van de RUG. Op 26 oktober 2001 werd door het Bestuurscollege van de RUG beslist om een facultaire logistieke dienst "Museum voor de Geschiedenis van de Wetenschappen (WE64)" behorend bij de Faculteit Wetenschappen, op te richten. Vanaf dat ogenblik is het Museum voor de Geschiedenis

» 9 Prof. Dr. J. Uyttenhove behoort eveneens tot de faculteit Wetenschappen.
 » 10 Beslissing van het Bestuurscollege van de RUG van 30 juni 2000.

van de Wetenschappen van de Universiteit Gent geassocieerd aan de Faculteit Wetenschappen.

Op 31 oktober 2001 ging Prof. Dr. M. Dorikens op rust en werd vanaf 1 november 2001 opgevolgd door Prof. Dr. J. Uyttenhove als Directeur-diensthoofd¹¹. Een foto van Prof. Dr. J. Uyttenhove wordt getoond in Fig. 4.8.

Op 1 april 2005 werd Prof. Dr. Danny Segers (°1951)¹² aangesteld als Adjunct-directeur van het Museum voor de Geschiedenis van de Wetenschappen (WE64)¹³. Op 30 september 2006 ging Prof. Dr. J. Uyttenhove op rust en werd vanaf 1 oktober 2006 opgevolgd door Prof. Dr. Danny Segers¹⁴, zie foto fig. 4.9.



Fig. 4.8: Prof. Dr. J. Uyttenhove tijdens een rondleiding bij de tafel van Kekulé.



Fig. 4.9: Prof. Dr. D. Segers tijdens een voorstelling van het museum

REFERENTIES

- 1 M. Dorikens, "Het Museum voor de Geschiedenis van de Wetenschappen van de Universiteit Gent", *Scientiarum Historia* 21 (1995) 103 - 111
- 2 "Inwijdingsplechtigheid van de nieuwe installatie op 29 oktober 1965", *Sartonia* 1 (1966) 1 - 16
- 3 A.J.J. Van de Velde, "Het Museum voor de Geschiedenis van de Wetenschappen" *Mededelingen van de Koninklijke Vlaamse Academie voor Wetenschappen, Letteren en Schone Kunsten van België, Klasse der Wetenschappen, jaargang XIII, no. 4* (1951) 11 - 21
- 4 *Ibid.* bijvoegsel bij de pagina's 44-45
- 5 *Ibid.* bijvoegsel bij de pagina's 36-37
- 6 *Ibid.* bijvoegsel bij de pagina's 22-23
- 7 "Inwijdingsplechtigheid van de nieuwe installatie op 29 oktober 1965", *Sartonia* 1 (1966) 1 - 18
- 8 "Catalogus van Het Museum voor de Geschiedenis der Wetenschappen te Gent", Februari 1951
- 9 Referentie 7 p. 4
- 10 Referentie 7 p. 12
- 11 "Gids, Museum voor de Geschiedenis van de Wetenschappen", 3e uitgave (1967) 1 - 51
- 12 *Ibid.* p.51
- 13 J.B. Quintyn, "Museumleven: van 1 jan. tot 31 dec. 1967", *Sartonia* 4 (1968) 1 - 7
- 14 "Museum Wetenschap en Techniek, synoptische gids", Eerste opgave 1986
- 15 "Het Volk", rubriek Wetenschap & Techniek, dinsdag 25 april 1995 p. 35

» 11 Beslissing van het Bestuurscollege van de RUG van 21 juni 2001.
 » 12 Prof. Dr. D. Segers behoort eveneens tot de faculteit Wetenschappen.
 » 13 Beslissing van het Bestuurscollege van de Universiteit Gent van 17 maart 2005.
 » 14 Beslissing van het Bestuurscollege van de Universiteit Gent van 30 mei 2006

5. CHROMATOGRAFIE : ONTSTAAN EN ONTWIKKELING TOT ROND 1970

ARSÈNE LEPOIVRE



Elke stof zal bij contact met twee niet-mengbare fasen zich verdelen op een eigen specifieke wijze. Voor extreme verschillen als bv. tussen suiker en vet volstaat een eenvoudige extractie met behulp van een scheitrechter om ze te scheiden. Voor stoffen met kleine tot zelfs heel kleine verschillen in de verdelingscoëfficiënt is de scheiding ook mogelijk door middel van chromatografische methoden. Het principe is vrij eenvoudig. Door één fase, hetzij vast of vloeibaar, stationair te houden en de tweede mobiel als gas of als vloeistof, zal elke stof met zijn specifieke snelheid mee verschuiven met de mobiele fase waardoor mengsels kunnen worden gescheiden. Dit is evenwel in praktijk niet zo eenvoudig te realiseren. Aan de spectaculaire resultaten van nu gingen heel wat studies vooraf. Hierbij

zijn vier perioden te onderscheiden waarvan we in dit kort bestek alleen de eerste drie zullen behandelen waarin het chromatografisch gedeelte tot ontplooiing is gekomen. De vierde stap verliep vanaf 1970 en heeft voornamelijk te maken met de intrede van de computertechnologie en de directe koppeling tussen chromatograaf en massaspectrometer.

1 ENKELE PIONIERS

De kennis van adsorberende stoffen was zeker een belangrijke aanzet tot de latere ontwikkeling van de chromatografie. Beenderkool bijvoorbeeld werd sinds oudsher gebruikt om preparaten te ontkleuren. Van een eerste wetenschappelijke interesse is pas sprake vanaf het einde van de 18de eeuw. Carl SCHEELE (1742-1786) beschreef in 1773 de adsorptie van gassen op koolstof. In die tijd en voornamelijk in de daarop volgende jaren verschenen allerlei adsorptiestudies. Koolstof werd voor het eerst toegepast in 1812 door Angar en Derosne voor het ontkleuren van suikero oplossingen.

FILTREERPAPIER EN DE ANALYSE VAN KLEURSTOFFEN.

Een belangrijke pionier was Friedlieb Ferdinand RUNGE (1795-1867), een apotheker uit Hamburg en later professor in de technologie aan de universiteit van Breslau. Zijn studies op koolteerproducten en op daaruit bereide kleurstoffen verschenen in meerdere publicaties. In zijn laatste werk 'Farbenchemie' uit 1850 beschreef hij een eerste vorm van papierchromatografie. Op filtreerpapier bracht hij een oplossing van kleurstoffen en stelde een verschil vast in de kleurmigratie. Bij de bereiding van nieuwe kleurstoffen was dit een eerste elegante analyse.

Zijn leerling F.GOPPELSRÖDER beschreef in 1861 studies over capillariteit en hoe snel opgeloste stoffen opschuiven in poreus materiaal. Hij testte o.a. kiezelgoer, toen een nieuw adsorbens dat een paar jaar later door Alfred Nobel werd gebruikt voor zijn dynamiet springstof. Maar papier bleek voor kleurstoffen het meest bevredigend. Vanaf dan kreeg onderzoek op adsorptieverschijnselen een groeiende belangstelling.

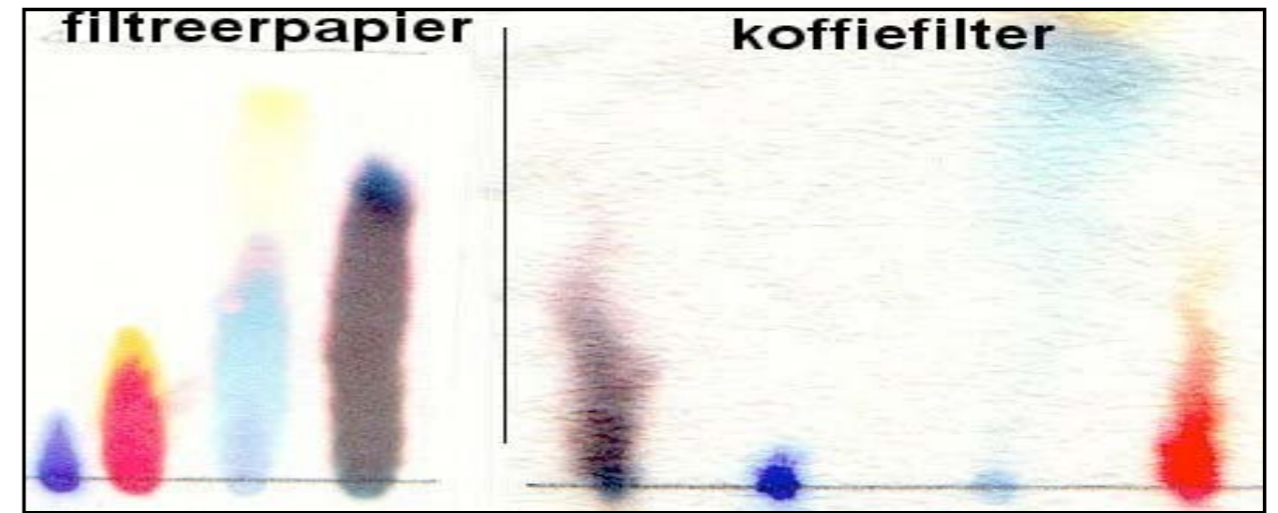


Fig.5.1: een kleuranalyse, zie ook fig. k.5.1

SCHEIDING MET 'GEVULDE' KOLOM

Vermeldenswaardig is het onderzoek van J.T. WAY over de 'fixatie' van zouten in de aardlagen, gepubliceerd in 1869. Hij kon op een kolom gevuld met aarde vaststellen dat een mengsel van zouten bij elueren met water zich in verschillende banden gaan concentreren. De experimenten van de Amerikaan D.TALBOT (1859-1925) over adsorptieselectiviteit van ruwe petroleumfracties op een kolom met aarde gevuld, werden voorgesteld op het internationaal congres in Parijs in 1900. Daarop volgden heel snel operationele toepassingen in de petrochemie welke een aanzet waren tot de kolomchromatografie.

EEN BELANGRIJKE PIONIER, M.S. TSWETT

De plantkundige Mikhail Semenovitch TSWETT (Italië 1872-Rusland 1919) beschreef in 1903 het scheiden van plantenpigmenten op een kolom gevuld met een polysaccharide 'inuline'. In 1906 verscheen een meer gedetailleerde uitwerking van de scheiding op meerdere adsorbentia, geëluëerd met een mengsels van petroleumether en alcohol. Hij gaf deze methode als eerste de benaming 'chromatografie' (wat in het Grieks 'het schrijven van kleuren' betekent; maar 'tswet' is het Russisch voor 'kleur' - what's in a name!).

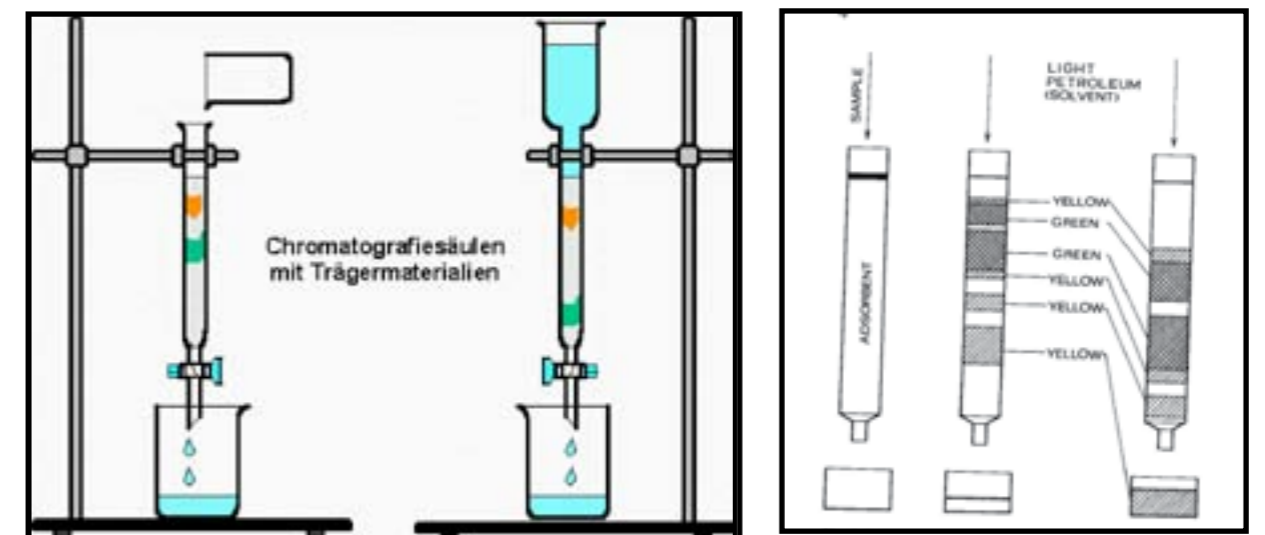


Fig. 5.2: kolomchromatografie en Tswett-experiment, zie ook fig k.5.2

Deze publicaties, hoe fundamenteel belangrijk ook, kregen pas na 1930 grote aandacht. Mogelijks kwam dit omdat ze geschreven waren in het Russisch en dit in zeer rumoerige tijden. Niet onbelangrijk voor verdere ontwikkelingen was de kennis van de verdelingswet van stoffen tussen twee fasen, eerst beschreven door Berthelot en Jungfleisch in 1864 en veralgemeend door Herman Walter Nernst in 1889.

2 ONTWIKKELINGEN IN DE JAREN 1930-50

DE KOLOMCHROMATOGRAFIE

Een belangrijke stap werd gezet door Richard KUHN (1900-1967) en medewerkers uit Berlijn. Hij standardiseerde alumina als kolomvulling en kreeg mede door zijn studie op caroteen en xantophylles de Nobelprijs in 1938 – hij weigerde die op bevel van de naziregering. Het geactiveerde alumina werd van toen door vele onderzoekers met succes gebruikt voor allerlei scheidingen. Belangrijk was daarbij de verbetering in de U.V.-meetapparatuur en het gebruik van doorstroomcellen. Arne TISELIUS, nog een Nobelprijswinnaar (1948), gebruikte koolstof als kolomvulling voor de scheiding van suikers en eiwitten. De uitloop van het eluens werd doorlopend met een refractometer gevolgd. Het profiel van het chromatogram gaf door het continu toevoegen van de oplossing sprongsgewijs de uitloop van een nieuwe component aan. Dit gaf aan de methode de benaming van 'frontaal-analyse'.

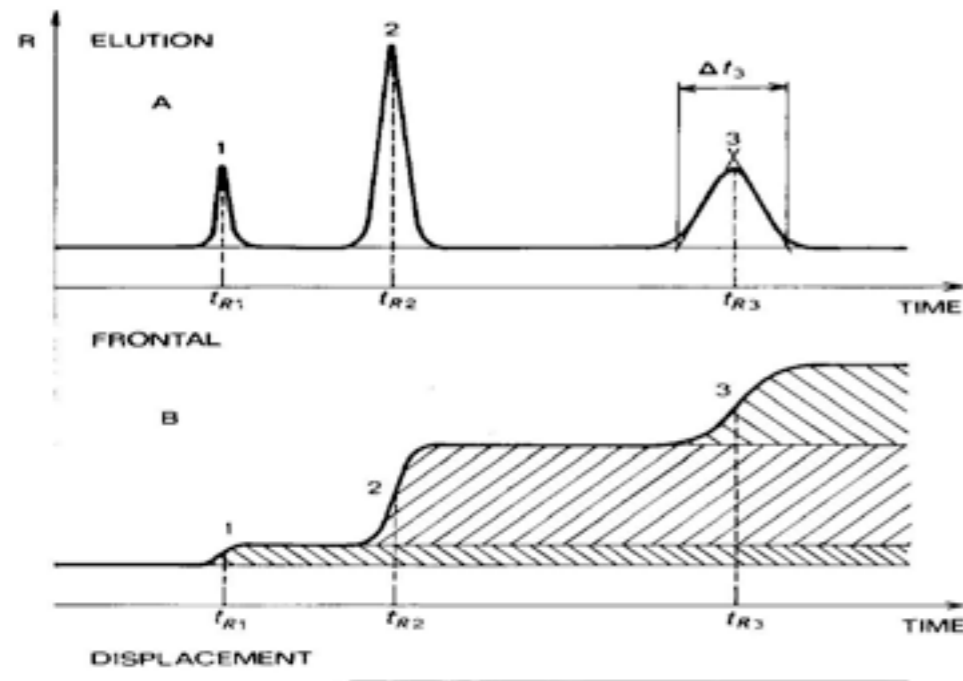


Fig.5.3: frontaalanalyse.

In die dertiger jaren werden de eerste synthetische harsen bereid en op kolom gebruikt voor het uitwisselen van ionen. Ionenuitwisselaars werden als een vorm van verdringingschromatografie reeds tijdens WO-II gebruikt om splijtstoffen te scheiden.

DUNNELAAGCHROMATOGRAFIE

In 1938 stelt L. Zechmeister voor het probleem van de identificatie van de stoffen op de Tswettkolom op te lossen door silica als een open dunne laag te gebruiken. Even later beschreven Izmailov en Schreiber de basisprincipes van deze methode. Ze gebruikten een 2 mm dikke alumina laag op een glasplaat waarop in het midden een druppel van het mengsel werd aangebracht. Door ook centraal alcohol toe te druppelen bekwamen ze concentrische ringen van kleuren. Een opmerkelijke verbetering in vergelijking met de analyse op papier en met de scheiding op kolom. Deze techniek werd pas in de vijftiger jaren verder ontwikkeld.

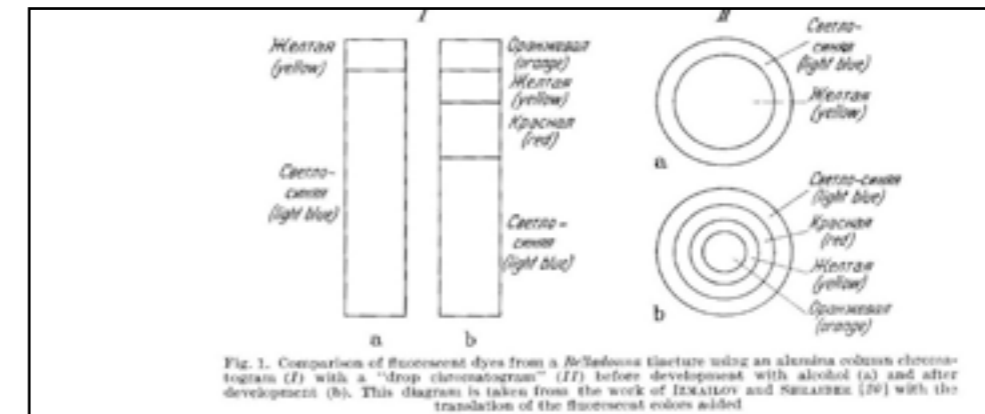


Fig. 5.4: rechts de eerste circulaire DLC en links de kolomchromatografie.

- Verdelingschromatografie was een nieuwe vorm, voor het eerst beschreven in 1941 door A.J.P. MARTIN (1910-2002) en R.L.M. SYNGE (1914-1994), Nobelprijswinnaars in 1952. Syngé had in 1938 de verdeling van geacetylerde aminozuren gemeten tussen de fasen chloroform/water. Daarop volgde de toepassing op een kolom met silicavulling bevochtigd met een bufferoplossing.

- 2D papierchromatografie

Ook de papierchromatografie kreeg een nieuwe belangstelling vanaf 1943-4. Martin kon op een silicakolom geen goed resultaat voor aminozuren bekomen maar wel op een cellulosekolom. Hij gebruikte dan papier in een gesloten kamer bedekt met vochtige papierwanden en reveleerde de vlekken met een spray van ninhydrine. Even later paste hij samen met Consden en Gordon de tweedimensionale techniek toe: op een zijde van een vierkantig papier eerst ontwikkelen met als eluens water met fenol, dan 90° draaien en elueren met water en collidine. Aldus verschenen meer dan twintig gescheiden aminozuren. Papierchromatografie kreeg veel toepassingen in analyse van suikers en anorganische anionen en kationen. Het bleef voornamelijk een kwalitatieve analyse.

- Intermezzo: CCD en SSD als preparatieve variante.

Als belangrijke aanvulling voor de semi-micro analyse op kolom verscheen in 1944 de preparatieve scheidingsmethode, beschreven door L.C. Craig: de tegenstroomverdeling, bekend als CCD (Counter Current Distribution). Dit principe stoelt op de verschillen in de verdelingsconcentraties tussen twee niet mengbare vloeibare fasen. Voor twee stoffen met een extreem verschil in de verdeling volstaat één enkele extractie. Voor kleine verschillen zouden een groot aantal herhaalde extracties ook de scheiding opleveren, net zoals in de chromatografie. Craig ontwikkelde daarvoor

decantatiecellen die net als een reeks scheitrechters nu tegelijkertijd konden worden gehanteerd.

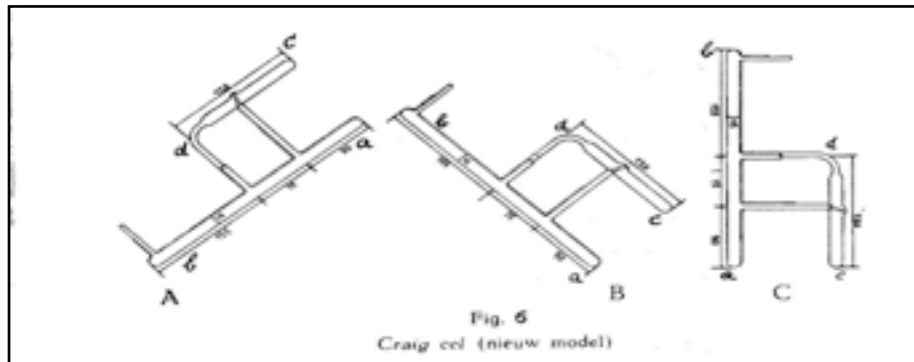


Fig. 5.5: decantatiecel van Craig.

Daarop volgden nog meerdere modellen van decantatiecellen. Een heel speciale cel werd ontwikkeld door Verzele en Alderweireldt aan de RUG (1953-4; zie de verhandeling voor wetenschappen nr 69 door F.Alderweireldt) waarmee alternerend de onderfase en de bovenfase worden gedecanteerd naar respectievelijk de vorige cel en de volgende cel. Deze SSD (Steady State Distribution)-apparatuur werd mechanisch aangedreven, gestuurd door een robot voor het instellen van de schudtijd, het rusten en het draaien van de cellentrein om alternerend boven- en onderfase te decanteren.

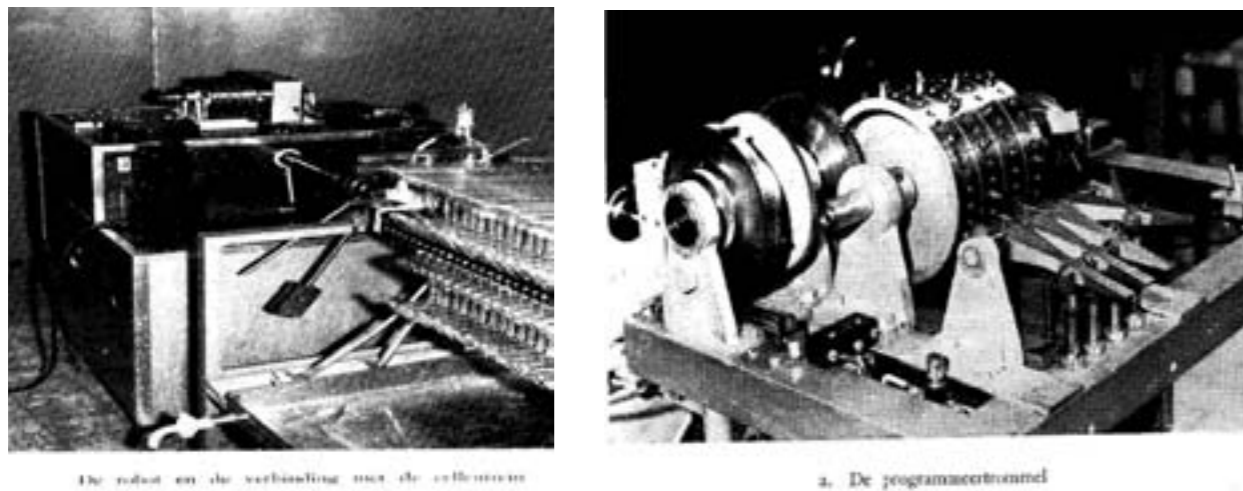


Fig. 5. 6: SSD-toestel met 80 decantatiecellen.

De hopchemisten van het laboratorium voor organische chemie hebben tot in de late jaren 60 het SSD-toestel gebruikt om gramhoeveelheden van isomere stoffen te scheiden. Jammer dat dit apparaat, vrij gesofistikeerd zowel op het vlak van glasblazen als van elektromechaniek, niet in het museum is geraakt! Later maakte de firma Quickfit een modernere versie.

3 DE INSTRUMENTELE REVOLUTIE NA 1950

3.1 DUNNE LAAG CHROMATOGRAFIE

De eenvoudigste en nog steeds zeer veel toegepaste chromatografie is de DLC. Vanaf begin van de 50-er jaren verschenen meer publicaties waarin papier werd vervangen door silica of alumina. Maar aanvankelijk werden de wisselende resultaten als gimmicks bekeken. Het pionierswerk van

Izmailov en Schraiber uit 1938 bleek ver weg. Pas toen Egon Stahl uit Saarbrücken heel fijne silica gebruikte in een heel dunne laag op een glazen plaat, waren de resultaten meer dan bevredigend. Desondanks kreeg zijn artikel uit 1956 weinig belangstelling. Wellicht trok de opkomende GLC toen alle aandacht. Stahl werkte de apparatuur uit op platen van 20 op 20 cm. Op de internationale tentoonstellingACHEMA van 1958 in Frankfurt was dit een schot in de roos. Een paar jaren later stond in elk labo de apparatuur van de firma Desaga voor het zelf maken van de dunne wanden filterpapier doordrenkt met eluens laag met 1 à 2 mm laagdikte.(fig. 5.7)

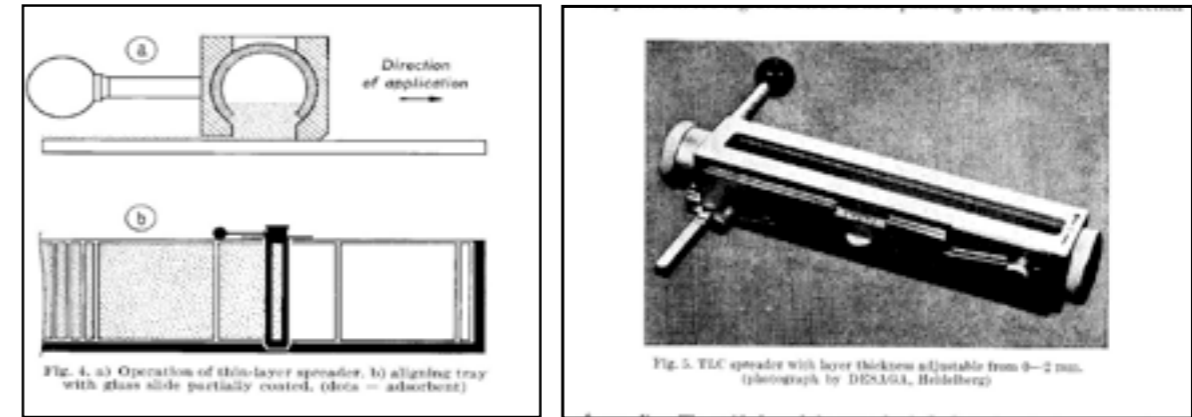


Fig. 5.7: DESAGA-apparatuur.

- ONTWIKKELKAMERS

De meest gebruikte ontwikkeltank was rechthoekig met in de bodem het eluens en langs de wanden filterpapier doordrenkt met eluens. (fig 5.8)

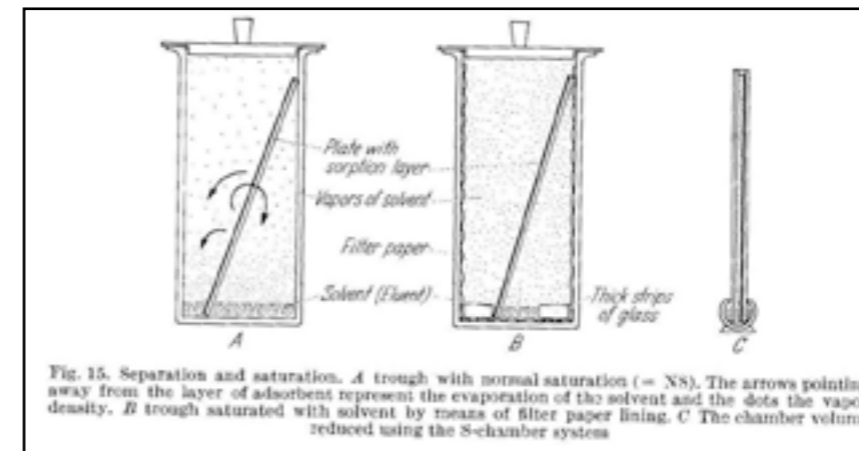


Fig. 5.8: (a) zonder filterpapier; (b) met filterpapier; (c) smalle kamer.

Op de manier van ontwikkelen bestonden heel wat varianten o.m. in een horizontaal geplaatste plaat met nauw aansluitende dichtingsplaat. Ook voor elektroforese bleken horizontale ontwikkelmethodes met vooraf met buffer bevochtigde platen heel geschikt voor zure of basische natuurstoffen.

De werkmethode voor DLC-analyse is vrij eenvoudig. De luchtdroge platen worden een half uur in een oven van 110°C geactiveerd en eventueel bewaard in een exsiccator. Met een capillair of een microliterspuitje brengt men het te scheiden mengsel, opgelost in een vluchtig solvent, als kleine vlek of als een streepje op 1 à 2 cm van de rand. Eens dit vlekje, 'de spot', droog is, plaatst men de plaat in de ontwikkeltank met het vooraf bepaalde solvent. Als het solventfront tot bijna aan de bovenrand van de plaat is gekomen, neemt men de plaat uit de tank, laat ze drogen en maakt de

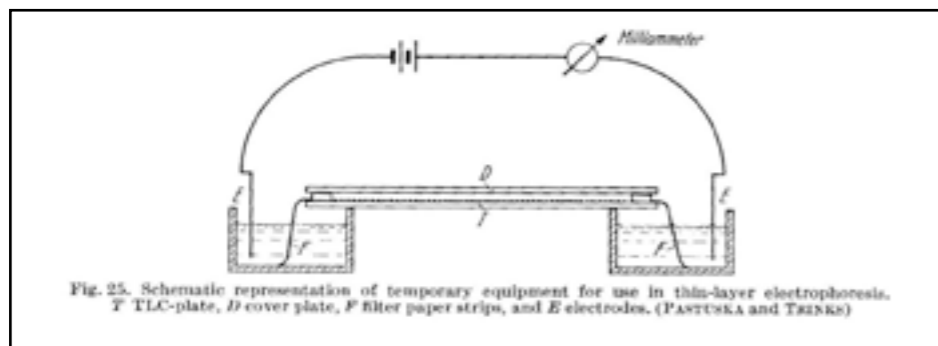


Fig.5.9: DLC-elektroforese.

vlekken eventueel zichtbaar met behulp van een gepast sproeimiddel. De plaats van de vlekken is voor elke stof in gegeven werkomstandigheden vrij typisch. Ze wordt aangegeven door de afstand tot de startplaats te delen door de loopafstand van het front, de zogenaamde Rf-waarde (Ratio of flow). Alleen voor ontwikkelkamers met een goede verzadigde atmosfeer is de Rf-waarde een reproduceerbare parameter. Immers bij onvoldoende saturatie gaat het eluens in de frontzone verdampen en lijkt het alsof de vlekken meer zijn opgeschoven.

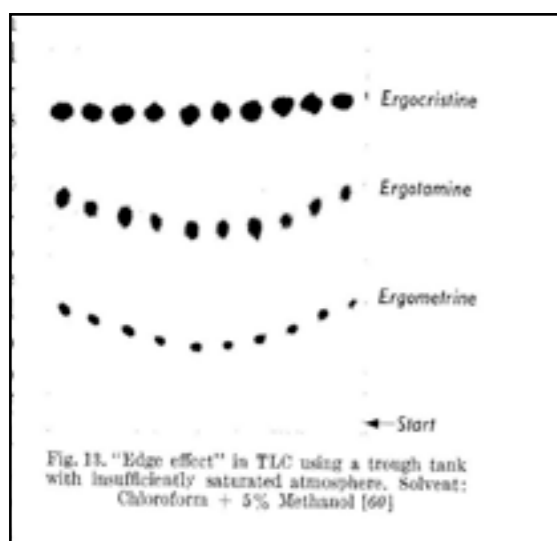


Fig. 5.10a: invloed van de rand

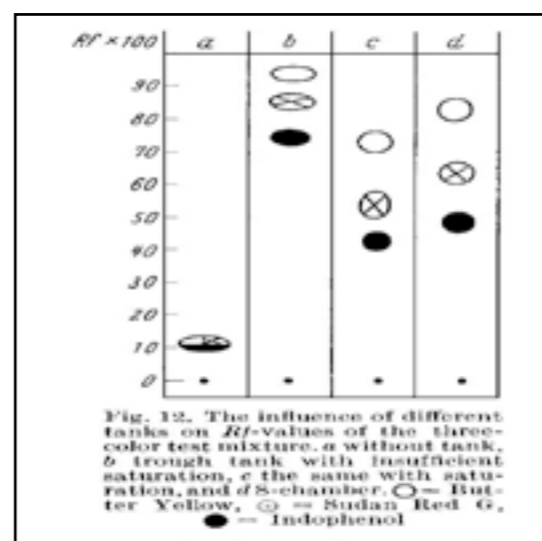


Fig.5.10b: invloed van de verzadiging

Het soort van adsorbens is van cruciaal belang. De adsorptie voor polaire stoffen stijgt zeer sterk in de volgorde 'kieselgoer/alumina/silicagel.

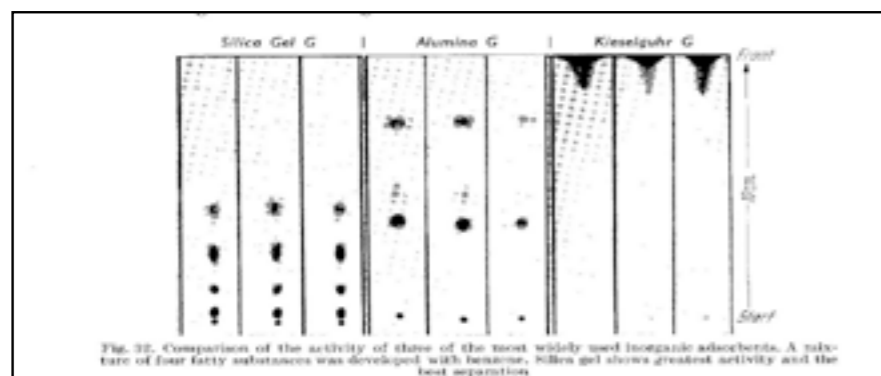


Fig.5.11: invloed van het adsorbens

De commerciële silicagel met code G bevat 5% gips als bindmiddel voor de gedroogde laag, dit voor dunne lagen tot maximaal 2mm. Dikkere lagen gebruikt voor preparatieve doeleinden met een productbelading tot 30 à 150 microgram, bevatten tot 30% gips (code P). De homogeniteit en fijnheid van de korrels garandeerden het grote scheidend vermogen.

- COMMERCIËLE DLC-PLATEN OP ALUMINIUMDRAGER.

Toen in de 70-er jaren de firma Merck DLC-platen op de markt bracht met een silicagellaagje van 0,2 mm dikte op een aluminiumfolie, werd deze chromatografie zeker voor de organicus een snelle controle methode voor synthesemengsels. Deze commerciële platen van 20 op 20 cm kunnen daarvoor in smalle kleine repen worden gesneden. Deze platen met homogene korrelgrootte van rond de 0,060 mm bevatten tevens een fluorescerende indicator, aangegeven door F254. Alle UV-absorberende stoffen gaan dan onder UV-licht als groene fluorescentievlekken te zien zijn.

- CIRCULAIRE DLC

Een leuke variant op de gewone plaatvorm is de 'wedge-tip technique'. De uitwijking van de startvlek tot een smalle zone levert betere scheidingen.

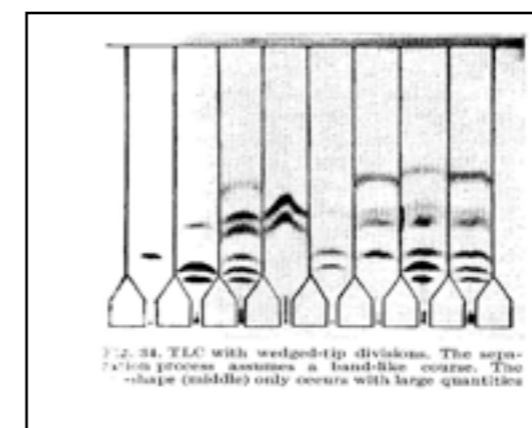


Fig. 5.12 : de wigvorm (de vervorming in de middelste ontwikkeling wegens overlading).

Dit voordeel komt nog sterker naar voor in de circulaire toepassing maar is beperkt tot een kleine radiale ontwikkeling wegens de al te trage migratie van het eluens. Dit nadeel kon door het gebruik van snel roterende platen worden verholpen. De elutie voor een centrifugale circulaire DLC met een 20cm radius hebben wij zelf bestudeerd (A. Lepoivre; Ind. Chim. Belg., 36, n° 9 (1971). Een loopafstand van 17cm verliep in 15 à 25 minuten al naargelang het soort eluens.

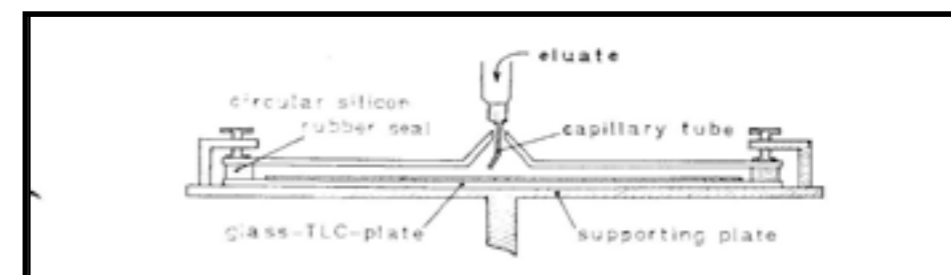


Fig.5.13: centrifugale circulaire DLC.

In de jaren 70 verscheen een commercieel apparaat voor centrifugale chromatografie met ronde platen van 10cm straal.

- De circulaire (niet centrifugale) DLC kon op kleine platen van 10 cm toch snelle analyses met mooie resultaten brengen door het gebruik van heel dunne lagen tot 0,012 mm met homogene erg fijne silicagel. Deze HPTLC, wat staat voor 'High Performance' TLC, was de revelatie op een internationaal congres in de CSSR in 1973. (cfr. Het boek van A. Zlatkis en R.E. Kaiser).

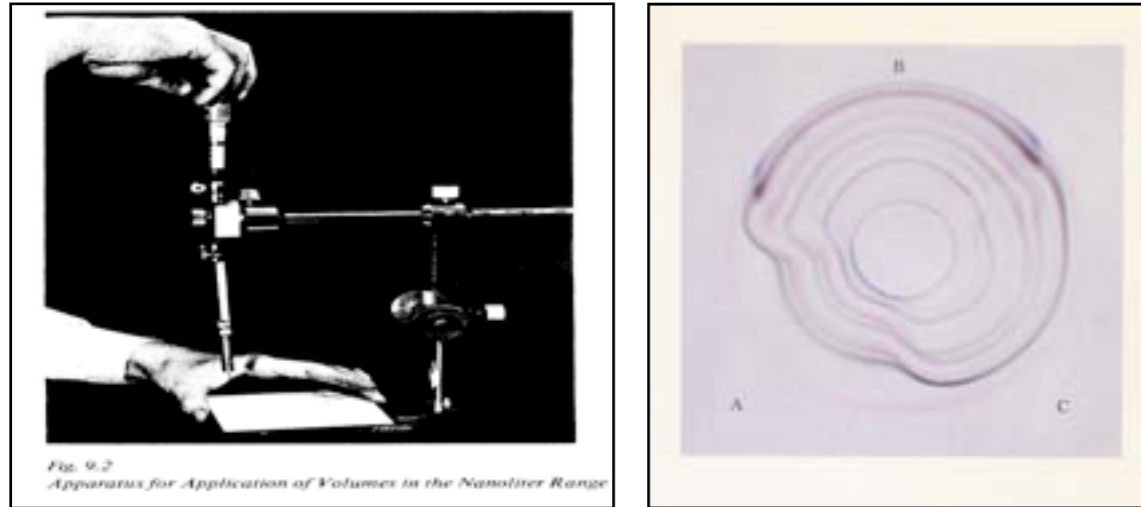


Fig. 14 a en b: 'High performance TLC': 'spotten' en chromatogram.

3.2 GAS-LIQUIDCHROMATOGRAFIE - GLC

Martin suggereerde al in 1941 dat voor vluchtige stoffen ook een elueren in de gasfase moest mogelijk zijn. Een eerste succes werd geboekt door James en Martin in 1949. Deze eerste GLC-kolom was kort en grofkorrelig gevuld omwille van het drukprobleem. De uitstroomgassen werden geanalyseerd op hun thermische geleidbaarheid met behulp van een tot de nanogram-gevoelige galvanometer volgens het principe van Sir Charles Wheatstone (1802-75) - bekend als de katharometer - (van het Grieks 'katharos' voor 'zuiver').

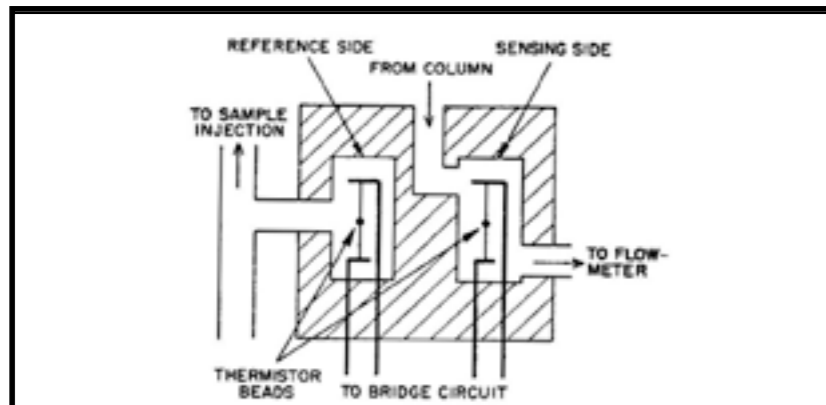


Fig. 5.15: katharometer.

Het eerste praktisch apparaat verscheen in Engeland in 1952. A.T. James en A.J.P. Martin realiseerden een goede scheiding van vluchtige vetzuren op een kolom met kiezelgoer als vaste drager waarop een dunne film van een niet-vluchtige siliconenolie met wat stearinezuur. Dit principe van verdelingschromatografie tussen een vloeibare stationaire fase en een dragergas, meestal

stikstofgas, kreeg heel wat belangstelling zoals blijkt uit het aantal publicaties in die jaren.

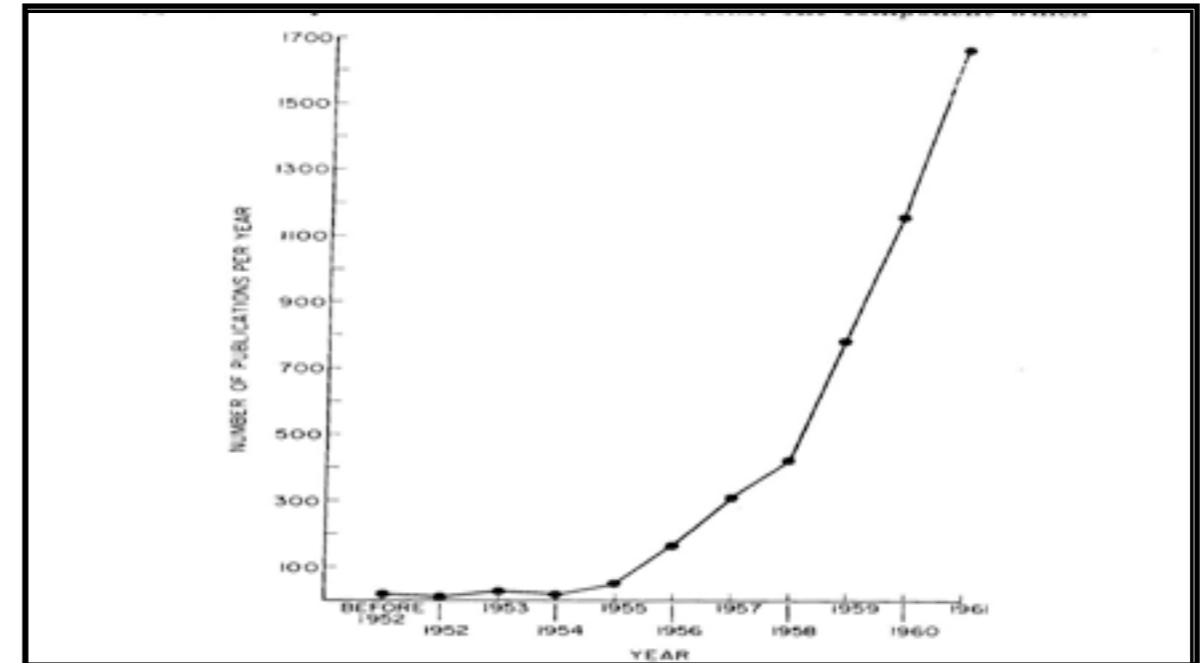


Fig. 5.16: aantal publicaties over GLC in de jaren 1952-1960

ENKELE THEORETISCHE ASPECTEN:

Het verloop van de scheiding is schematisch in figuur 17 weergegeven. De vorm van de pieken is ongeveer Gaussvormig, althans voor stoffen met binnen het concentratiegebied een constante verdelingscoëfficiënt. De efficiëntie N van een kolom is af te leiden uit de vorm van het chromatogram.

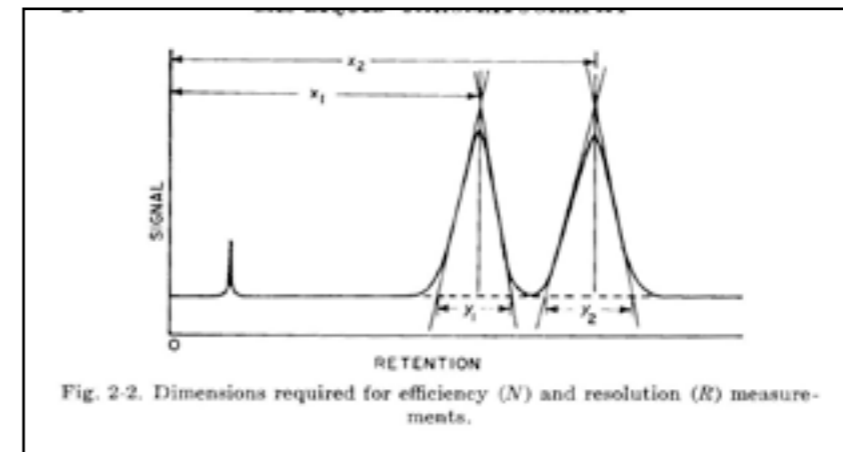


Fig. 5.17: parameters in de Gaussvormige scheidingsprofielen

$N = 16 \cdot (x/y)^2$ met x de loopafstand en y de bandbreedte.

Ook geldt $N = 5,54 \cdot (x/y')^2$ met y' de bandbreedte op halve piekhoogte.

De waarde N reflecteert het aantal theoretische platen voor die kolomlengte: $N = L/H$ (L de lengte van de kolom en H de schotelhoogte of Hoogte Equivalent voor een theoretische Plaat, kortweg HETP).

De resolutie R van de kolom: $R = (x_2 - x_1) / 0,5(y_1 + y_2)$.

J.J. van Deemter, F.J. Zuiderweg en A. Klinkenberg van de Koninklijke Shell Compagnie uit Amsterdam publiceerden in 1956 een vergelijking voor de schotelhoogte H .

Dit legde een fundament voor alle nadienvolgende verbeteringen van gas- en vloeistofchromatografie.

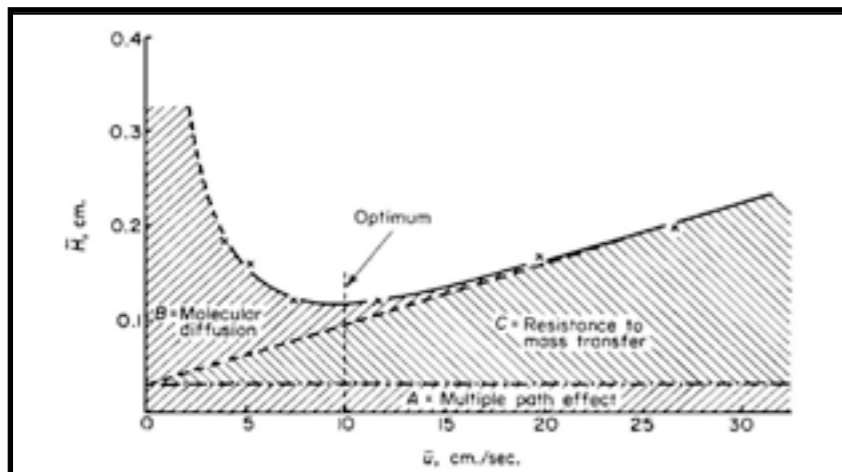


Fig. 5.18: de van Deemter-plot

In vereenvoudigde vorm is dit: $H = A + B/u + C \cdot u$

De parameters zijn weergegeven in figuur 18.

De schotelhoogte is optimaal klein bij een bepaalde gasstroom u .

Bij te trage gassnelheid geeft diffusie in de gasfase een piekverbreiding. Voor te snelle gasstroom verloopt de evenwichtinstelling tussen de fasen onvoldoende.

De A-term verkleint voor een fijnere korrel van de drager en uiteraard voor een homogener pakking in de kolom.

- APPARATUUR

De basiscomponenten van een moderne GLC zijn weergegeven in onderstaande figuur.

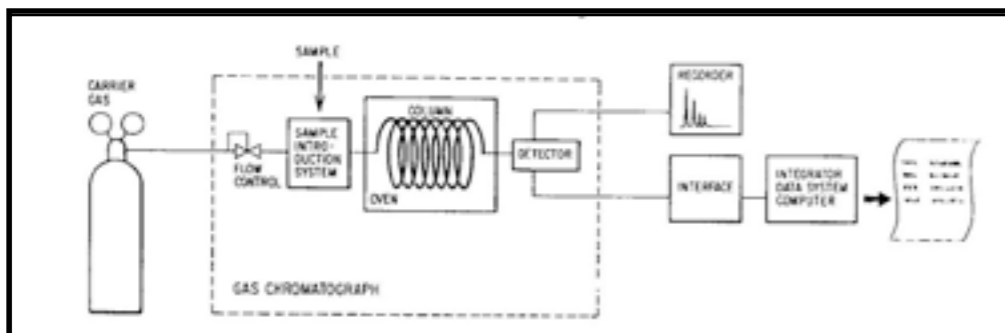


Fig. 5.19

Het dragergas is meestal H_2 of He bij detectie met een thermische geleidbaarheidsmeter (katharometer). Bij gebruik van de veel gevoeliger vlamionisatie-detectie is dit N_2 .

Deze laatste, ontwikkeld in 1958, is weergegeven in volgende figuur.

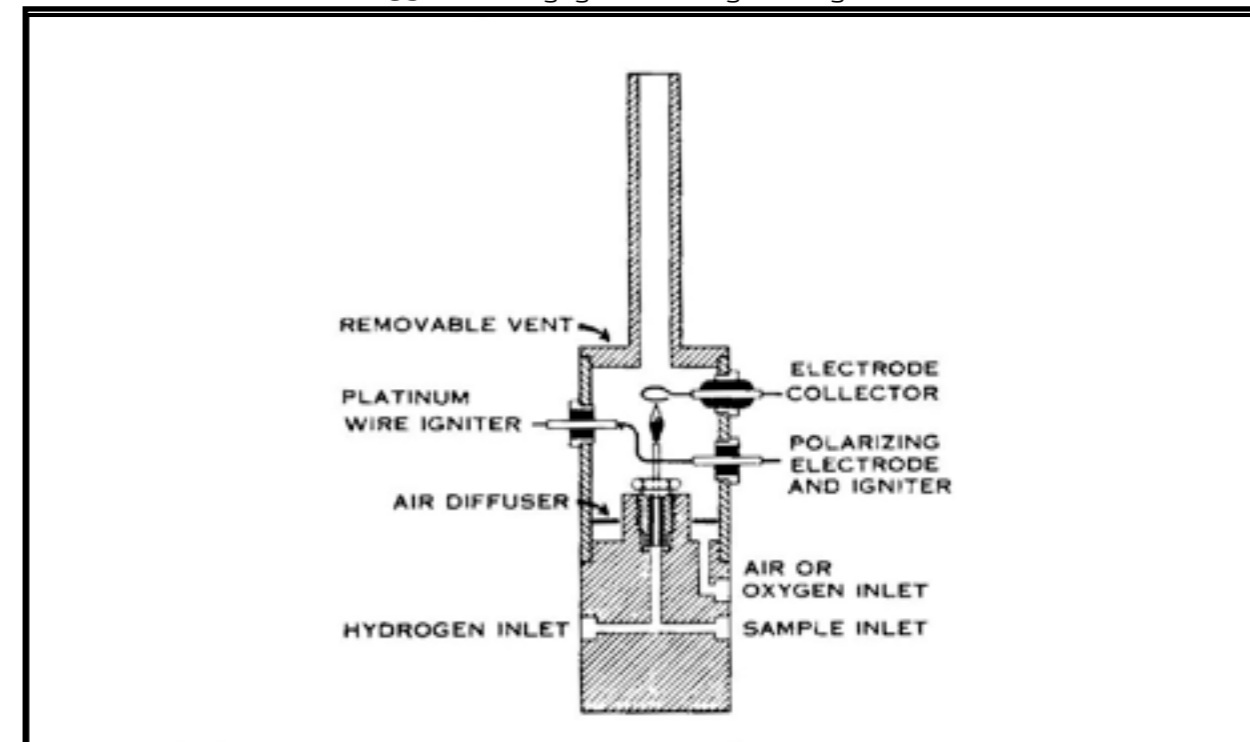


Fig. 5.20: vlamionisatiedetector.

Eerst waren de kolommen uit roestvrij staal met beperkte lengte, later vanaf 1961, werden lange capillairkolommen in glas gebruikt, gaande tot zelfs 100 m.

Aan de RU-Gent ontwikkelden Verzele en medewerkers een eigen toestel en onderzochten tevens een methode om deze buisjes met een film zo homogeen mogelijk te bedekken.

Verzele onderzocht ook het gebruik van dikkere kolommen voor preparatieve separaties. Volgende figuur toont hoe capillairkolommen worden gemaakt.

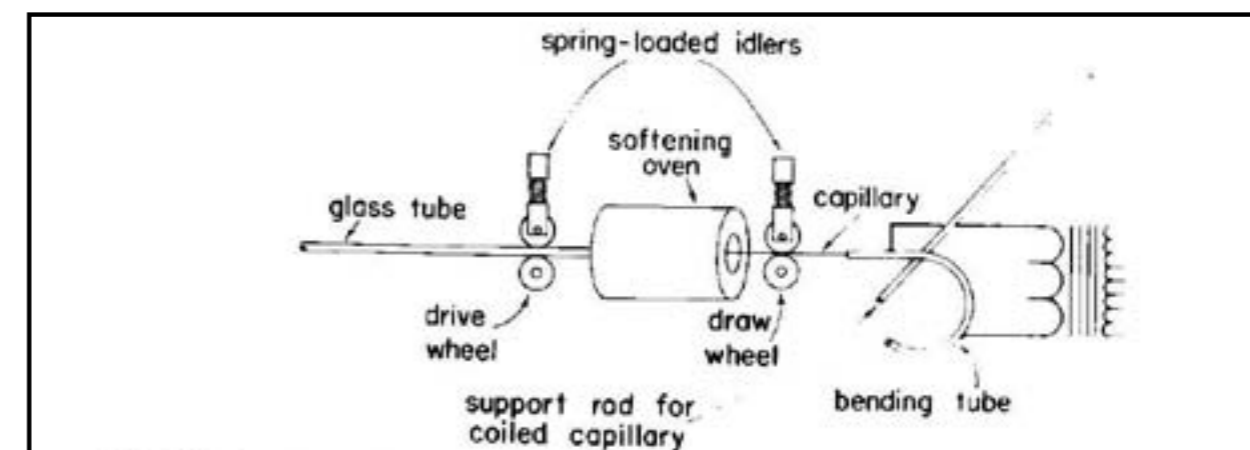


Fig. 5.21: het maken van capillairkolommen.

Ter vergelijking voor scheiding op de twee soorten kolommen:

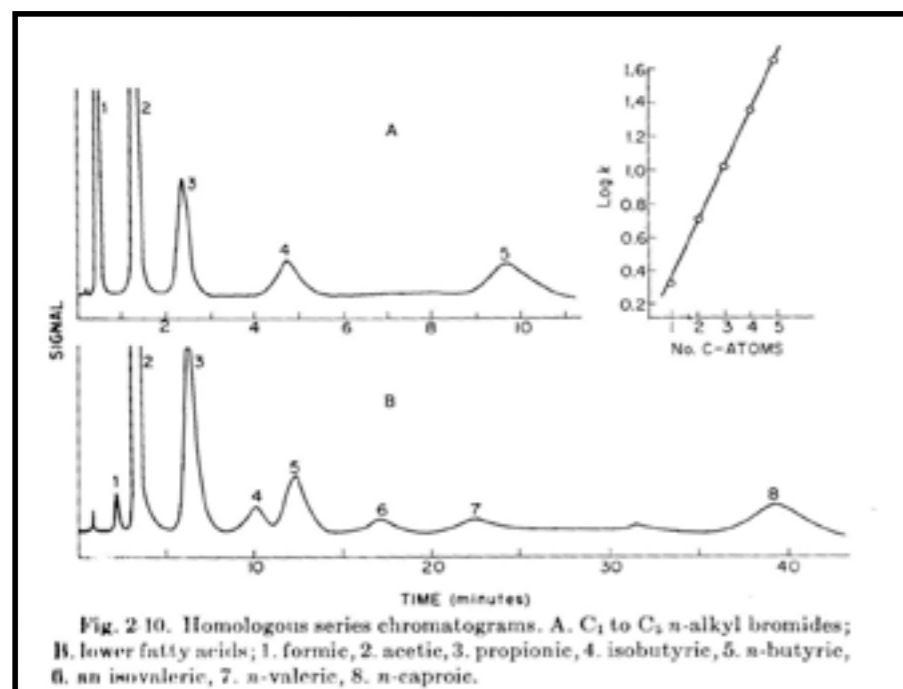


Fig. 5. 22: Een experiment uit 1958: analyse van alkylbromiden en lagere vetzuren.

Kolom uit roestvrij staal, lengte 90 cm met 6 mm diameter; stationaire fase op celite (40-60 mesh); 25% dinonylftalaat; bij 50° en heliumgas (40 cc/min.).

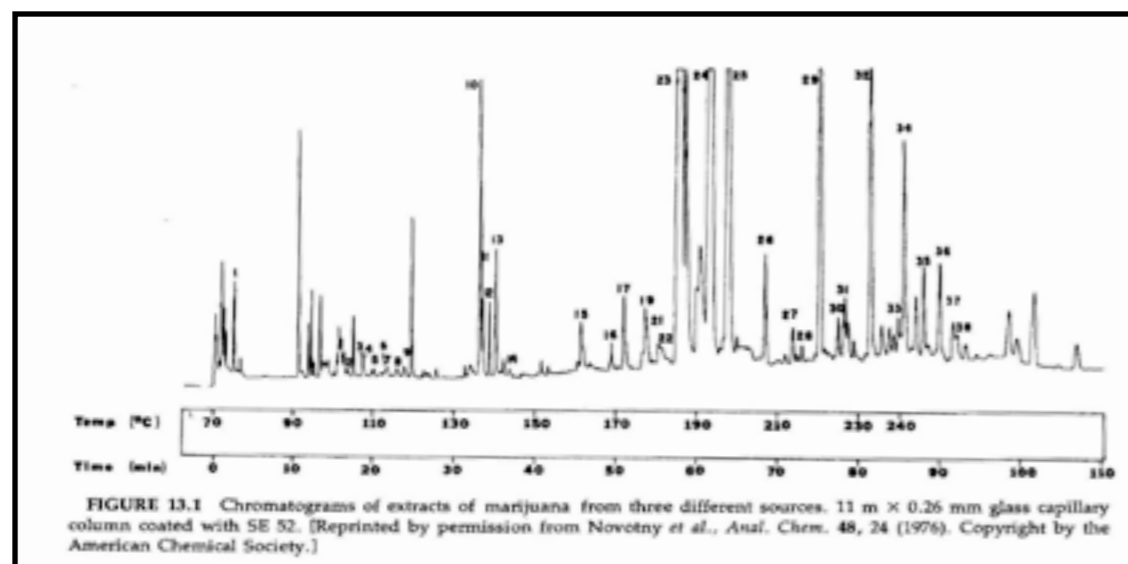


Fig. 5.23: Een experiment uit 1976: analyse van marijuana.

Glascapillairkolom 11 m met i.d. 0,26 mm, bedekt met siliconenolie Temperatuurprogrammatie van 70° naar 240°C.

3.3 VLOEISTOF-(KOLOM)-CHROMATOGRAPHIE - LC

- DE OUDE PREPARATIEVE LC

Tot rond de jaren 60 bleef de vloeistof-kolomchromatografie (liquid chromatography; LC) in haar pioniersfase steken. Glazen buizen van 1 tot 5 cm diameter en 50 à 100 cm lengte moesten nog manueel met een papje van grove silica of in droge vorm worden gevuld. De doorstroming van het eluens gebeurde nog gewoon door de zwaartekracht, ook wel eens geholpen door de druk uit een combinatie van twee met water gevulde flessen. Hoe bescheiden ook het scheidend vermogen en hoe omslachtig ook de werkmethode, toch bleef ze preparatief belangrijk. Immers voor proton-NMR-opname bijvoorbeeld waren nog minimaal 20 mg product vereist en de klassieke chemische methoden voor de structuurbevestiging waren toen nog even in gebruik. Ook waren de eerste gaschromatografen nog ongeschikt voor niet-vluchtige stoffen.

Met de eerste doorstroomcellen voor UV-meting, haperende registreerapparatuur, volumineuze fractiecollectoren en vloeistofpompjes die weinig geschikt waren voor alle organische solventen, was het vaak een frustrerende aangelegenheid.

- DE NIEUWE GENERATIE

Tegen de 70-er jaren kwamen pulsrijke pompen, nauwere verbindingstukken en kleine detectorcellen op de markt. De Nederlandse onderzoekers J.C. Kraak, H. Poppe en F. Smedes (zie *Journal of chromatography* 122 (1976), 147-158) boekten hiermee en voornamelijk door het gebruik van fijnere silicagel een spectaculaire verbetering in het scheidend vermogen. De inspiratie kwam voornamelijk uit vele studies in de gaschromatografie. Kolommen werden steeds smaller zodat bandverbreding door stroomverschillen aan de rand kleiner werden. Men is geëvolueerd van de open kolom naar de gesloten en tenslotte naar gethermostatiseerde kolommen met perssystemen om de dode volumes te minimaliseren.

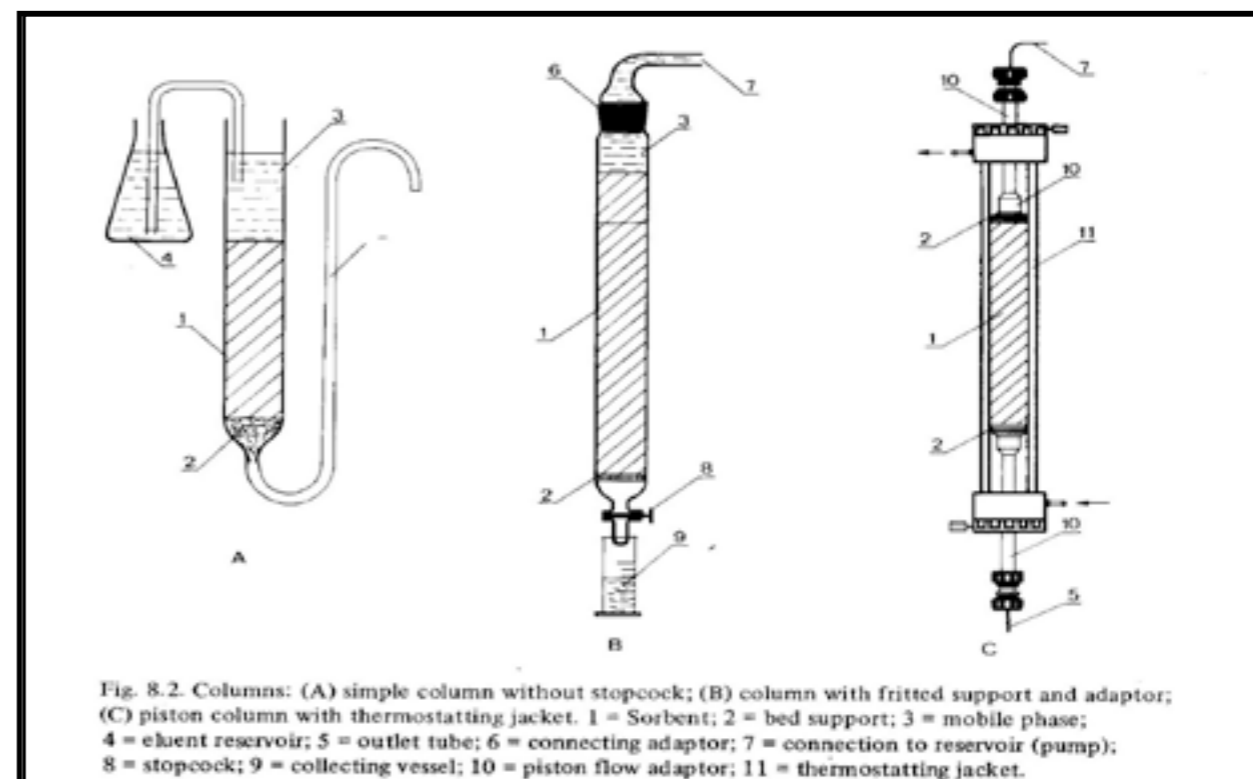


Fig. 5.24: Nieuwe modellen van kolommen

Enkele cijfers: de HETP daalde van 5 mm naar 0,1 mm en de doorstroomsnelheid nam toe van 5 à 50 naar 600 mm/minuut.

Nieuwe dragers brachten nieuwe soorten scheidingen. Zo bijvoorbeeld met synthetische harsen als ionenuitwisselaars met o.a. de vele dowexsoorten, sepharosekolommen voor affiniteitschromatografie en het polydextranhars sephadex met allerlei porositeiten voor gelchromatografie.

Bij hogere druk kon een fijnere drager worden gebruikt. Daardoor varieerde de gebruikte soort silicagel in oppervlak van 200 m²/g voor oudere systemen met grove silicagel naar 500 tot zelfs 800 m²/g voor de fijnere. Deze silicagel wordt bereid door een waterglasoplossing (natriumpolysilicaat) aan te zuren wat bij pH 4 de fijnste korrel oplevert. Door silaniseren kan de silica zelfs als hydrofobe drager dienen.

Alumina wordt gebruikt in basische, neutrale of zure vorm.

Koolstof daarentegen is te heterogeen in korrelgrootte om die superscheidingen te verkrijgen.

- MODERNE APPARATUUR

De apparatuur vanaf de jaren 70 bestaat nu uit 3 modules zoals is weergegeven in onderstaand schema:

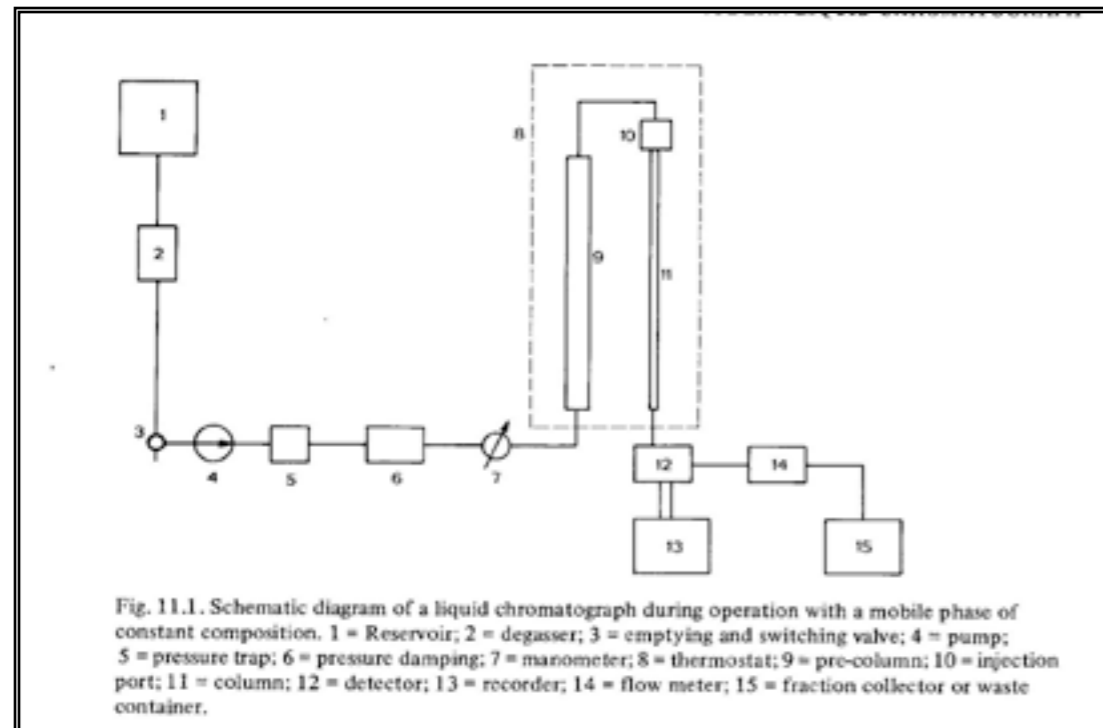


Fig. 5.25: module 1 (1-7); module 2 (8-11); module 3 (12-15).

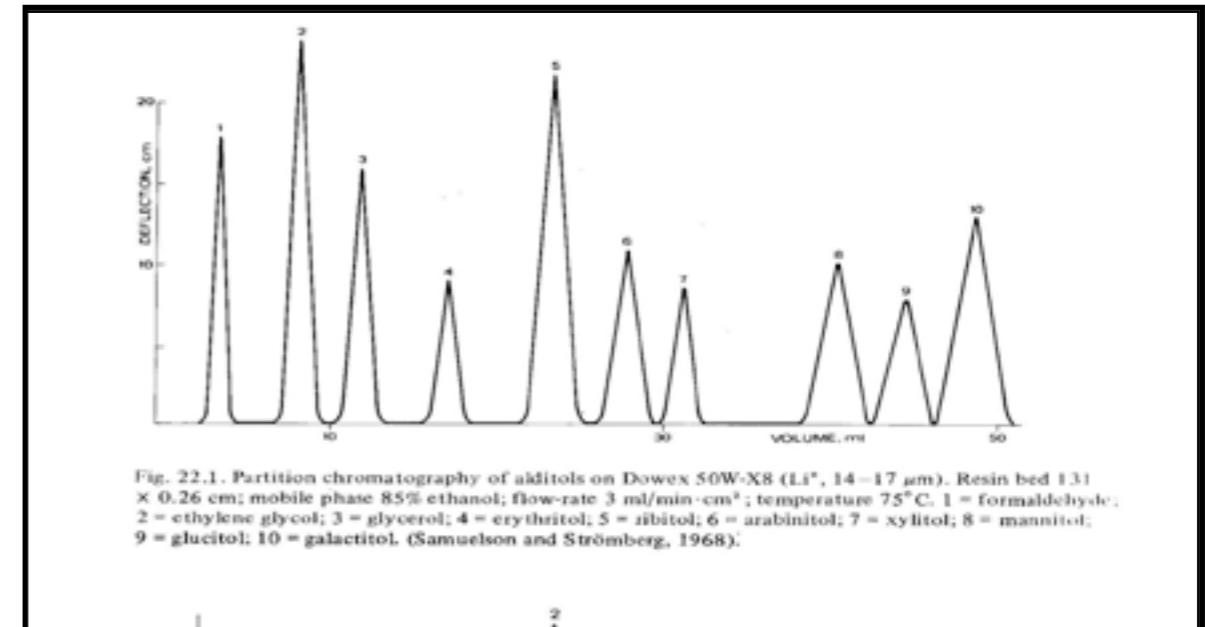
Module 1: solventreservoir, pomp, filter en ontgasser en eventueel een gradiëntvormer voor het eluens.

Module 2: injector, kolom en eventueel een pre-kolom, thermostaat.

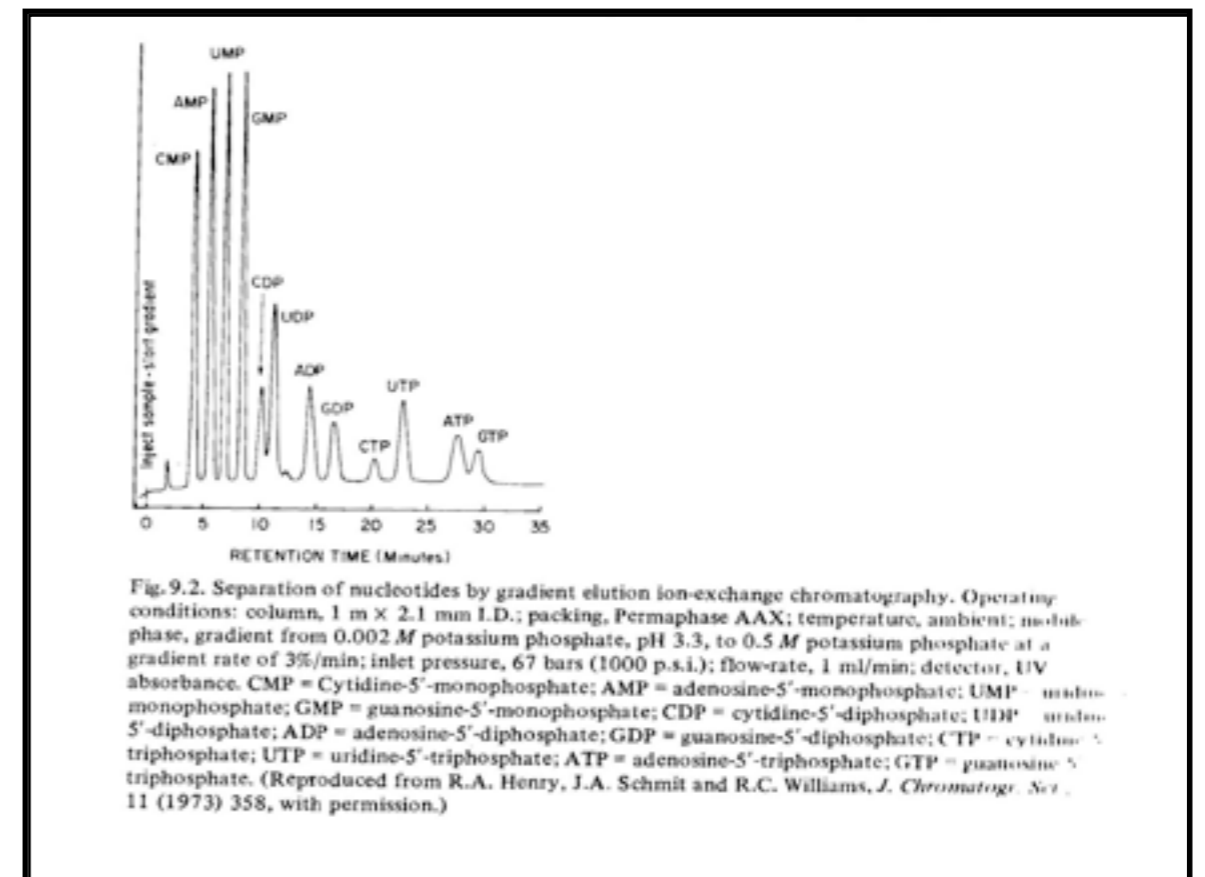
Module 3: detector (meestal een UV-doorstroomcel), eventueel een fractiecollector.

Vanaf de jaren 80 kwam als 4de module de koppeling naar de massaspectrometer, een techniek die in tegenstelling met de snelle successen bij de GLC aanvankelijk heel problematisch was om het eluens vooraf te verwijderen.

Enkele illustraties



- Fig. 5.26 Voorbeeld 1: alditols gescheiden op dowexkolom bij 1 atmosfeer (1968).



- Fig. 5.27 Voorbeeld 2: HPLC (high performance LC) van nucleotiden (1973).

Bij 65 atmosfeer en met buffergradiënt:

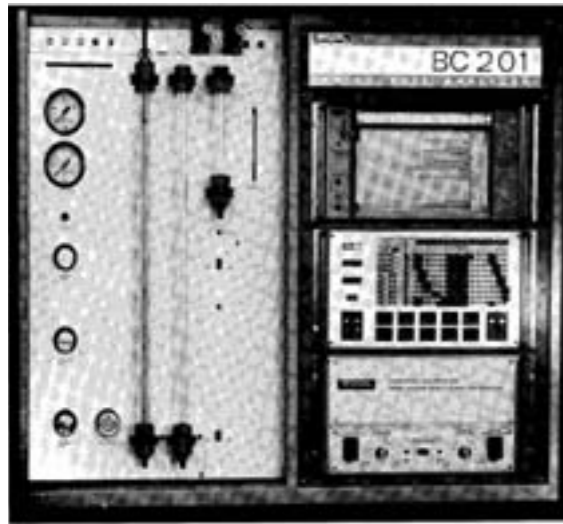


Fig. 32.8. LKB BC-201 automatic amino acid analyzer.

Fig. 5.28 De eerste automatische aminozuuranalysator kwam al in 1968 op de markt.

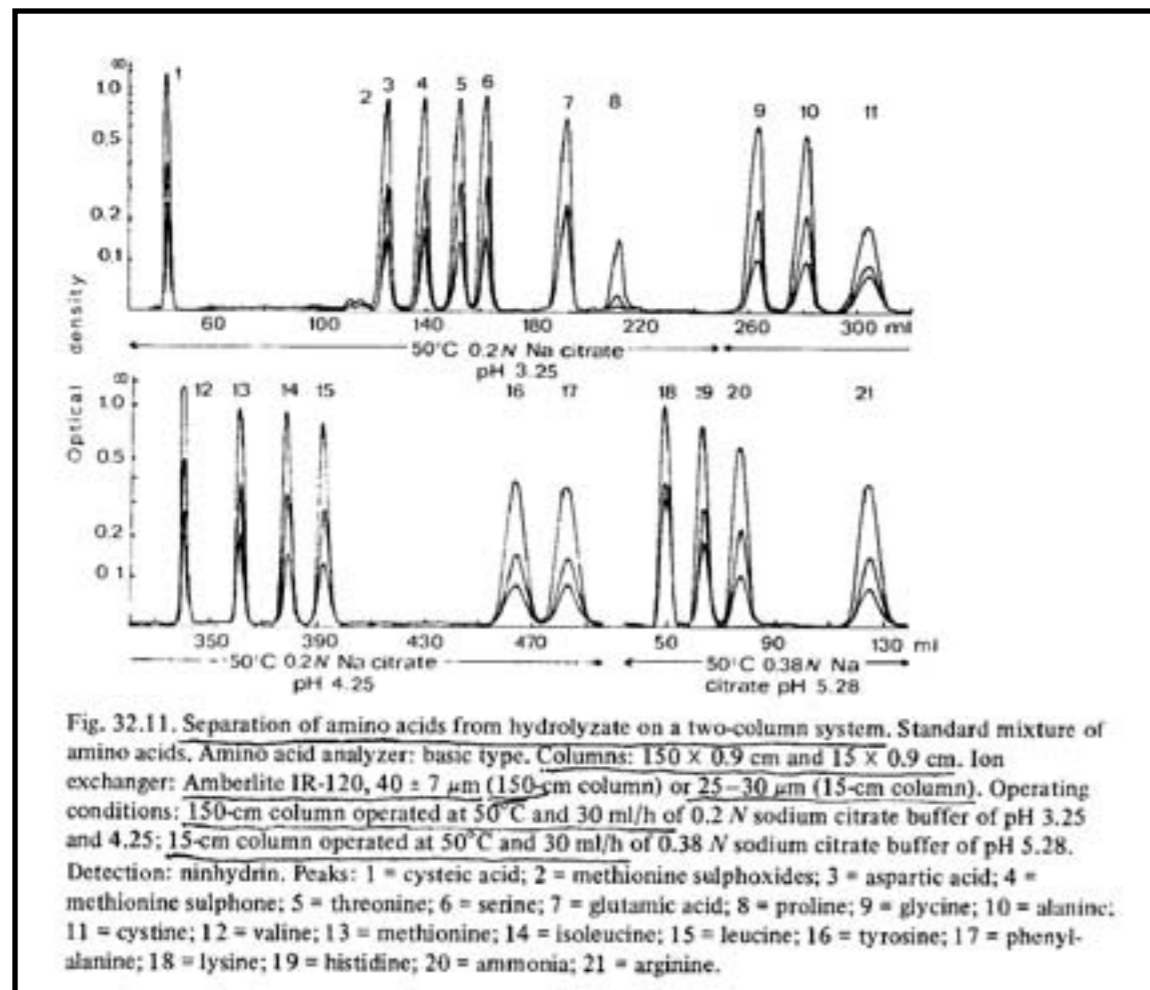


Fig. 5.29: LC-chromatogram van aminozuren op een twee-kolomsysteem.

4 ENKELE RECENTE ONTWIKKELINGEN

- chromatografie kwam pas in de tweede helft van de 20ste eeuw tot volle ontwikkeling. Ze groeide uit tot een van de voornaamste analysemethoden. Resultaten in de dopingscontrole bijvoorbeeld tot op zero, zero, zero, enzovoort na de komma lijken nu niemand meer te verwonderen. Dit succes heeft vooral te maken met de vernuftige hoogtechnologische randapparatuur maar ook met verbeterde chromatografische scheiding van stoffen.
- als belangrijkste uitbouw van de randapparatuur zijn te vermelden:
- nieuwe types van detectoren met grotere of met specifieke gevoeligheid.
- koppeling van GC en van LC aan een quadrupool-massaspectrometer.
- de moderne signaalverwerking met computer.
- miniaturisatie.

(Nota: In België vindt sinds 1990 tweejaarlijks een belangrijk internationaal congres plaats over 'hyphenated techniques in chromatography' met als bezielers P. Sandra en de dit jaar overleden KVCCV-voorzitter R. Smits).

We beperkten deze causerie tot het ontstaan en de ontwikkeling van de verschillende chromatografische technieken tot rond de jaren 1970. Principieel is er na 1970 weinig veranderd aan het chromatografisch gedeelte zelf. Alhoewel toch te vermelden valt: het gebruik van speciale kolommen voor GC met diameter 0,15 mm en dit met een koolstofbedekking – Scheele moest het weten!

Gebruikte handboeken:

- TLC : E. Stahl (1965)
- HPTLC: A. Zlatkis and R.E. Kaiser (1977)
- LC: N.A. Paris (1976)
Z. Deyl, K. Macek and J. Janak (1975)
- GLC: S.D. Nogare and R.S. Juvet (1962);
W. Jennings (1978)
P.J. Baugh (1993)

6. EEN TERUGBLIK OP DE ONTWIKKELINGEN VAN MASSASPECTROMETRIE IN NEDERLAND

NICO M.M. NIBBERING



De geschiedenis van de massaspectrometrie gaat terug tot in de eerste decennia van de vorige eeuw, maar deze momenteel zeer gevoelige, molecuul specifieke en zeer breed toepasbare instrumentele methode heeft pas na de tweede wereldoorlog zijn plaats gevonden in de chemie. Interessant is daarbij op te merken, dat Prof. J. Kistemaker in het in 1949 door FOM opgerichte Instituut voor Massaspectrografie en latere directeur van het FOM-Instituut voor Atoom- en Molecuulfysica (Amolf), beide te Amsterdam, een grote electromagnetische isotopenseparator heeft gebouwd, waarmee 10 mg van verrijkt ^{235}U in 1953 werd verkregen. Dit heeft in 1955 geleid tot "declassificatie" van de uranium isotopenseparatie-technologie in de VS, d.w.z. opheffing van het atoomgeheim.

In de vijftiger en beginjaren zestig hadden industriële research laboratoria, waaronder van Shell (bekend onder de naam: het Koninklijke Shell Laboratorium Amsterdam (KSLA)), Unilever te Vlaardingen, de Staatsmijnen (later DSM genoemd) te Geleen, AKU (later AKZO genoemd) te Arnhem en Philips te Eindhoven de beschikking over massaspectrometers voor analyse van organische verbindingen of materialen. (zie fig. 6.1 en 6.4)

Ook de TNO instituten te Rijswijk en Zeist en het RIVM te Bilthoven gebruikten in een vroeg stadium massaspectrometers in hun onderzoek.

Universiteiten konden door financiële beperkingen dergelijke kostbare instrumenten niet aanschaffen en daarmee geen research op het gebied van de massaspectrometrie verrichten met uitzondering van de Universiteiten van Utrecht (UU) en Amsterdam (UVA), terwijl het eerder genoemde FOM-Amolf instituut in eigen beheer massaspectrometrische apparatuur voor specifieke fysische toepassingen ontwierp en bouwde.

Van deze drie instellingen zullen in het kort in deze lezing voorbeelden van research en instrumentele ontwikkelingen genoemd worden, die bijgedragen hebben aan de ontplooiing van massaspectrometrie in Nederland. De auteur is in 1963 aan de UVA begonnen met onderzoek van de electron ionisatie-geïnduceerde fragmentatiemechanismen van organische moleculen met een enkelfocuserende AEI MS2H massaspectrometer.

Enige jaren daarna werd een AEI MS 902 dubbelfocuserende massaspectrometer met een Nier-Johnson geometrie en een statisch oplossend vermogen van 100000 en een dynamisch oplossend vermogen van 10000 (beide gebaseerd op een dalhoogte van 10%) aangeschaft voor zowel analytische toepassingen als ook ionchemisch onderzoek.

Een AEI MS9 massaspectrometer was tevens in de groep van Prof. G. Dijkstra van de UU reeds aangeschaft voor analytisch werk, waarmee destijds ook al de aminozuurvolgorde van peptides,

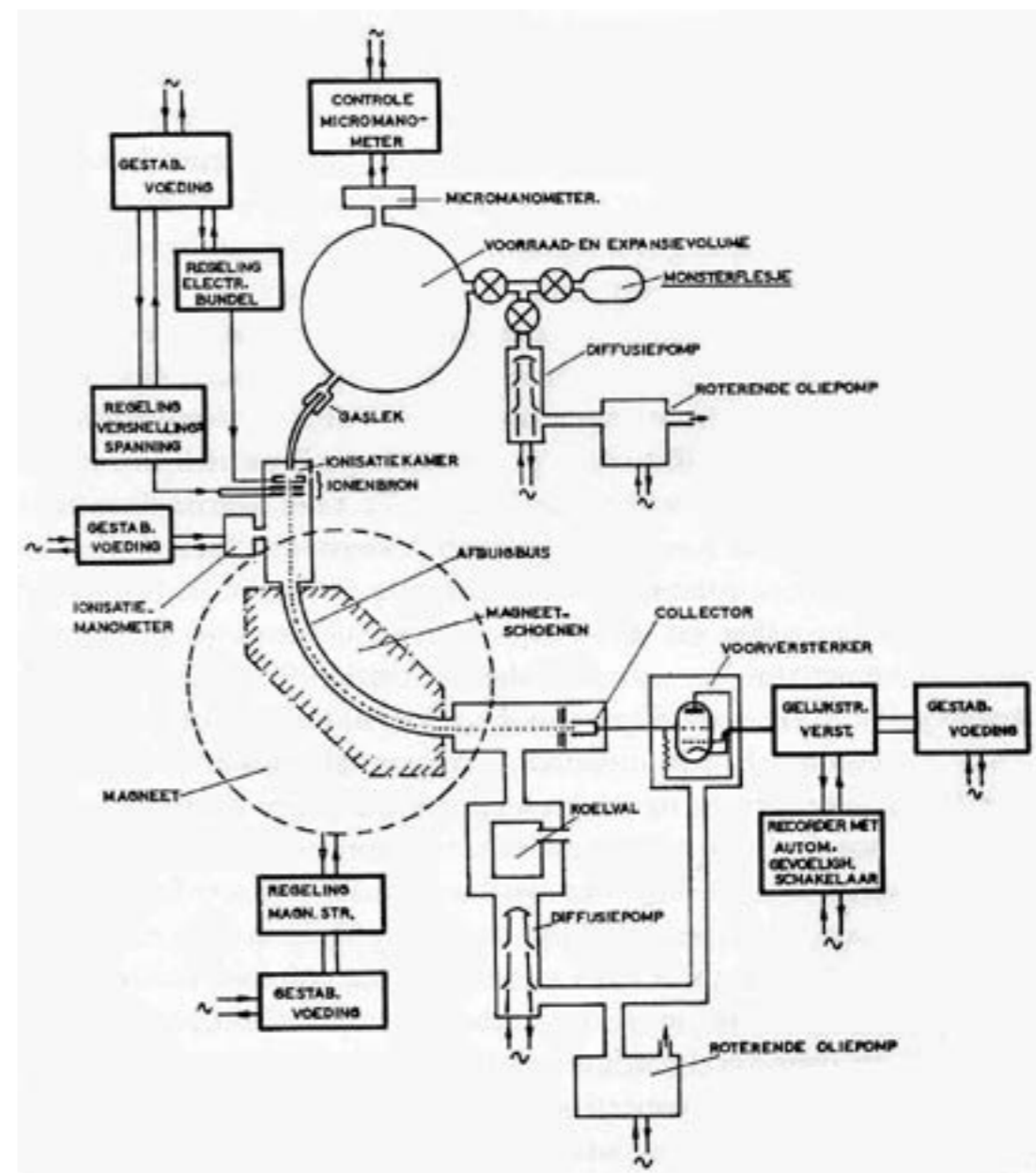


Fig.6.1 Schets massaspectrometer

bestaande uit 10 aminozuurresten, werd bepaald.

Dit instrument is later gekoppeld aan een Argus Ferranti computer. In 1969 besloot de UVA een tweede dubbelfocuserende massaspectrometer aan te schaffen om hoog-oplossend vermogen GC-MS te ontwikkelen in een samenwerkingsproject tussen Prof. J.F.K. Huber van het Laboratorium voor Analytische Chemie en de auteur van het Laboratorium voor Organische Chemie.

Hiervoor was de keus gevallen op de Varian MAT 711 dubbelfocuserende massaspectrometer met een Mattauch-Herzog geometrie en een statisch oplossend vermogen van gegarandeerd 70000 (in de praktijk bleek dit 90000 te zijn) en een dynamisch oplossend vermogen van 10000 (bij 10% dalhoogte), gekoppeld aan een Varian Data 620i computer.

In tegenstelling tot het AEI MS902 instrument, waar de ionenbundel in een verticaal vlak werd afgebogen, bewoog de ionenbundel in het Varian MAT 711 instrument zich door de vluchtbuis in een horizontaal vlak. Deze ionenbundel gedroeg zich aanvankelijk zeer grillig door de

stroomkabels van de elektrische tram van Amsterdam (werkend op gelijkstroom, evenals het enige andere tramsysteem te Sao Paulo in Brazilië) opgewekt magneetveld, dat soms tot 80 mGauss kon oplopen, terwijl het niet meer dan het aardse magneetveld van 2 mGauss mocht bedragen.

Met een magnetische sensor, gekoppeld aan een spoel van 740 m koperdraad boven de vluchtbuis, kon door een tegenstroom het storende magneetveld met succes gecompenseerd worden. Bij de aanschaf was er nog voldoende geld over om een veldionisatiebron te bestellen, die in 1974 beschikbaar kwam en daarmee tevens de mogelijkheid schiep velddesorptie massaspectrometrie analytisch toe te passen.

Veldionisatie (FI) berust op het tunnelen van een elektron vanuit de hoogs bezette orbitaal van een molecuul in de gasfase naar het laagst onbezette Fermi niveau van een metaal, waarvoor een zeer hoge elektrische veldsterkte vereist is. Hiervoor werden 10 μm in diameter geactiveerde wolframdraden gebruikt, waarop door activering koolstofnaalden waren gegroeid.

Bij velddesorptie (FD) werden niet-vluchtige en dikwijls polaire moleculen direct op de draad gebracht, waarbij door verhitting van de draad door een elektrische stroom de moleculen in geprotoneerde vorm direct vanaf de draad naar de gasfase desorbeerden, waarna ze met de massaspectrometer gedetecteerd konden worden. De verhitting van de draad was zeer subtiel, omdat bij te hoge opwarming ineens teveel ionen konden desorberen, die een soort ontlading teweeg brachten en tot breuk van de draad leidde.

Hiervoor is in de groep van de auteur een zogenaamde "ion emission control unit" ontwikkeld, die dit probleem voorkwam en FD gebruikers- vriendelijk maakte. Later is door de groep van de auteur ook negatieve ionen FI en FD ontwikkeld. In feite is FD de meest zachte ionisatiemethode gebleken te zijn, waarmee vele klassen van niet-vluchtige, polaire en ook thermisch labiele organische en organometaal verbindingen tot een moleculair gewicht van 5000 Daltons met succes geanalyseerd konden worden.

Door de latere opkomst van fast atom bombardment (FAB) en daarna matrixgeassisteerde laser desorptie ionisatie (MALDI) en electrospray ionisatie (ESI) massaspectrometrie is FD in onbruik geraakt. Echter, in 2004 is door Dr. B. Linden te Bremen, Duitsland, de robuuste techniek van "Liquid Injection Field Desorption Ionisation" (LIFDI) ontwikkeld, die bij voorbeeld uniek is voor de analyse van luchtgevoelige organometaal complexen. Rond 1974 is ook pyrolyse massaspectrometrie door het Amolf ontwikkeld.

Hierbij werd niet vluchtig materiaal op een ferromagnetische draad gebracht, dat vervolgens in tienden van een seconde door een hoog-frequent veld tot de Curie-temperatuur (770 °C voor ijzer) werd verhit en waarbij de gevormde gasvormige moleculen met elektron ionisatie werden geïoniseerd en vervolgens met een quadropool massaspectrometer geanalyseerd en gedetecteerd.

Hiermee hebben Dr. H.L.C. Meuzelaar en zijn opvolger Dr. J. Haverkamp bacteriën onderzocht, waarna later Prof. J.J. Boon, allen bij Amolf, de methode heeft toegepast op onderzoek van polymeren. Omstreeks 1978 heeft Dr. P. Kistemaker van Amolf niet-vluchtige moleculen op een metaaloppervlak bestraald met een submicroseconde CO₂ laser puls in een zelf gebouwde enkelfocuserende massaspectrometer, waarbij geprotoneerde en gekationiseerde moleculen gevormd bleken te worden, zoals van bij voorbeeld digitonine met een moleculair gewicht van 1228 Daltons.

Dit experiment kan als de voorloper van de zeer succesvolle en breed toepasbare MALDI-MS techniek beschouwd worden. Sinds 1971 had de groep van de auteur de beschikking over een Varian

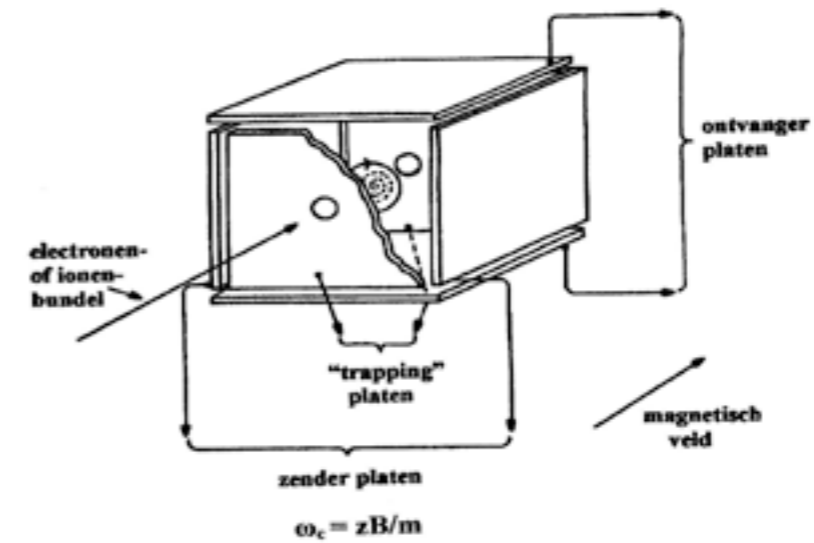


Fig.6.2 FTICR-cel met formule

Syrotron drift cel ion cyclotron resonantie (ICR) massaspectrometer voor onderzoek van ion/molecuul reacties bij lage druk.

Omdat toen dubbelfocuserende massaspectrometers met een omgekeerde geometrie, waarbij de magnetische sector voorafging aan de Elektrische sector, in opkomst kwamen, heeft hij na een aanvraag daarvoor bij SON/ZWO het advies gekregen eerst bij Prof. F.W. McLafferty van de Cornell Universiteit te Ithaca, New York, USA met een dergelijk instrument gedurende een aantal maanden experimenten te doen.

Een dergelijk instrument, waarmee massa-geselecteerde ionen bestudeerd konden worden door "collisional activation" en hetgeen geleid heeft tot wijd verbreid gebruik van MS/MS, is hem in 1981 toegekend, waarbij Prof. G. Dijkstra van de UU in 1975 de eerste VG Micromass-ZAB omgekeerde geometrie massaspectrometer heeft weten te verwerven.

Daarmee heeft zijn groep in 1981 de belangrijke ontdekking gedaan van het optreden van ion/dipool complexen tijdens unimoleculaire ontledingen van ionen in de gasfase.

Het verblijf bij Prof. F.W. McLafferty stelde de auteur in staat de ASMS Conferentie in 1974 te Philadelphia in Pennsylvania bij te wonen, waar hij met zijn ICR ervaring zeer gefascineerd was door de lezing van Dr. M.B. Comisarow, die samen met Dr. A.G. Marshall aan de Universiteit van Vancouver, Canada, toepassing van Fourier transformatie (FT) op het ICR signaal van het molecuul-ion van methaan had aangetoond.

Een breedband FTICR spectrum, waarbij een volledig massaspectrum kon worden verkregen, was toen technisch niet haalbaar. Enige jaren later is het toch gelukt in de groep van de auteur om in de periode 1 April, 1979 -2 April, 1980 in eigen beheer een breedband FTICR instrument te ontwerpen en bouwen als het eerste instrument in Europa (zie foto volgende pagina) FTICR heeft zich ontwikkeld tot een tak van de massaspectrometrie, waarmee zowel fundamenteel ionchemisch onderzoek als zeer uitgebreide analytische toepassingen verricht kunnen worden, maar is vooral bekend om zijn extreem hoog-oplossend vermogen van enkele miljoenen.

Een relatief recente en nieuwe tak van massaspectrometrie, waarbij ook FT wordt toegepast, is die van orbitrap met een hoog-oplossend vermogen maar nog steeds lager dan die van FTICR. Tenslotte wil de auteur de bijdragen van enige van zijn leerlingen aan de massaspectrometrie noemen. Deze zijn Dr. A.P. Bruins van de Rijksuniversiteit Groningen (RUG), die voor LC/MS "ion



Fig. 6.3. gehele home made FTICR

spray" heeft ontwikkeld naast zijn bijdragen van atmospheric pressure chemical ionization (APCI) en atmospheric pressure photoionization (APPI), Prof. J. van der Greef van TNO en de Universiteit van Leiden (UL), die vele jaren op het gebied van biomarkers werkzaam is geweest en thans actief is op het gebied van de systeembioïologie en Prof. A.J.R. Heck van de UU, die zeer actief is op het gebied van proteomics.



Fig. 6.4 Massaspectrometer Collectie UAntwerpen

7. ATOOMSPECTROMETRIE ALS ONDERDEEL VAN DE INSTRUMENTELE REVOLUTIE

LEO DE GALAN



INLEIDING

De atoomspectrometrie kan zich er op beroemen de oudste van de moderne instrumentele methoden te zijn. Reeds in 1860 konden Kirchhoff en Bunsen door het verstuiven van zouten in hun 'bunsenbrander' aantonen dat de donkere Fraunhoferlijnen in het zonnespectrum samenvielen met de karakteristieke emissielijnen van verschillende toen bekende elementen en derhalve konden worden verklaard uit de absorptie van het zonlicht door die elementen in de atmosfeer. De letteraanduiding van de Fraunhoferlijnen vinden we nu nog terug in de aanduiding van de natrium D-lijnen.

De fotografische registratie van de atoomspectra van verschillende elementen, vooral de karakteristieke Balmer, Lyman etc. series van waterstof zou de stoot geven tot de atoomtheorie van Bohr en de daarop voortbordurende quantummechanica. Voor ons is belangrijker dat de aanvankelijk louter kwalitatieve interpretatie in de twintiger jaren van de twintigste eeuw werd omgezet in de eerste kwantitatieve analyses. De vlam werd daarbij als emissiebron vervangen door de zoveel krachtiger gelijkstroomboog en wisselstroomvonk, maar de fotografische registratie bleef.

Dat was door het noodzakelijk ontwikkelen van de fotografische plaat niet alleen tijdrovend, maar het omzetten van de zwarte afbeelding van de ingangsspleet van de spectrograaf (vandaar de term spectraallijn) via een zogenoemde zwartingskromme in een kwantitatieve maat voor de atoomconcentratie was gecompliceerd en behept met fouten. Toch zouden de boog- en vonkspectroscopie een belangrijke rol spelen in het Manhattan project voor de ontwikkeling van de Amerikaanse atoombom. De voor die tijd ongeëvenaarde gevoeligheid van de atoomspectrometrie in combinatie met het grote oplossend vermogen van de rooster-monochromator maakte het mogelijk verontreinigingen in het complexe spectrum van uranium op te sporen tot op het ppm-niveau!

Omgekeerd zijn niet alleen de atoomspectrometrie maar alle instrumentele analysemethoden schatplichtig aan de technologische vernieuwingen in de Tweede Wereldoorlog. Vooral de spectaculaire ontwikkelingen in de elektronica vormden een geweldige stimulans. De photomultiplier verving de moeizame fotografische registratie door een lineaire elektrische respons met een ongekeerd groot dynamisch bereik. De triodebuis (en later de transistor) vormde het hart van de gevoelige versterker die zeer zwakke signalen omzette in kwantitatieve metingen.

De microgolvenzender van de radar was van onschatbare betekenis voor de NMR. En zo kunnen we doorgaan. Aan de basis van de moderne analysetechnieken lag een technology push. Terwijl de wetenschappelijke verschijnselen die er aan ten grondslag liggen soms al ruim voor 1940 waren ontdekt (met uitzondering van de NMR door Purcell en Bloch in 1948), konden deze pas worden omgezet in bruikbare instrumenten door een reeks uitvindingen van academici en instrumentbouwers.

DE PIONIERS

Samen met de gaschromatografie kan de atomaire absorptie spectrometrie, die door de Australiër Alan Walsh in 1955 in de open literatuur beschreven werd, beschouwd worden als één van de voorlopers van de instrumentele revolutie. Hoewel de Nederlanders Alkemade en Milatz in hetzelfde jaar ook in twee artikelen de kwantitatieve absorptie door gasvormige atomen in een vlam beschreven, wordt Walsh met recht als de uitvinder van de analysemethode beschouwd. Die toeschrijving kan worden teruggevoerd op twee essentiële voordelen van Walsh' opstelling: hoewel ook Alkemade en Milatz de voordelen van een electrisch ontlading als lichtbron opmerkten, introduceerde Walsh daadwerkelijk een vacuümbuis, waarin de stralende kathode van het te bepalen element een even krachtige als stabiele lichtbron vormde. Tot op de dag van vandaag is de holle-kathodelamp het kenmerkende onderdeel van de atomaire absorptiespectrometer. De andere verbetering betrof het gebruik van een monochromator in plaats van een simpel kleurfilter. Kortom de opstelling van Walsh was een bedrijfsklare uitvoering.

Toch verliep de introductie van de AAS betrekkelijk moeizaam. De ontvangst was lauw mede door de toen nog gebrekkige verbindingen met Australië en de aanvankelijk primitieve commerciële instrumenten. De echte doorbraak kwam pas in het begin van de zestiger jaren toen de Amerikaanse instrumentenfirma Perkin Elmer een voor iedereen bruikbare tweekanaals AA spectrometer lanceerde, de fameuze 303, ontworpen door Walter Slavin.

Daar kwam bij dat Rachel Carson in datzelfde jaar haar geruchtmakende Silent Spring publiceerde dat de stoot gaf tot de milieuproblematiek met een grote vraag naar de meting van zware metalen in lage concentraties. AAS gaf daarop een naadloos antwoord, zeker toen de Rus Boris L'vov en de Duitser Massmann in de zestiger jaren de vlam vervangen door een grafietoven waarmee de metallische elementen tot een voordien ongekend laag ppb-niveau konden worden bepaald.

Aanvankelijk waren de bepalingen met de grafietoven nogal grillig en onberekenbaar, maar met de introductie van het L'vov-platform en de Zeeman correctietechniek voor achtergrond absorptie ontwikkelde het zich in de tachtiger jaren tot een betrouwbare analysemethode. Twintig jaar na de originele publicatie van Walsh was de AAS inderdaad volwassen geworden. Een Nobel prijs was alleszins verdiend geweest, maar in plaats daarvan koos de commissie in 1981 de Zweed Kai Siegbahn voordien Elecron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA), een atoomspectrometrisch stiefkind waarvan sindsdien weinig meer is vernomen.

DE TERUGKEER VAN DE ATOMAIRE EMISSIESPECTROMETRIE

Hoewel de gelijkstroomboog en de wisselstroomvonk nog zeker twee decennia na WO II een rol zouden blijven spelen (de auteur is er nog in 1965 op gepromoveerd!), werden ze toch snel overvleugeld door de zoveel wendbaarder en eenvoudiger atomaire absorptie spectrometrie. Het leek alsof de atomaire emissie een onherstelbare slag was toegebracht. Maar de AAS heeft één serieus nadeel: elk element vergt zijn eigen holle-kathodelamp en om in één monster verschillende elementen te bepalen moet dus steeds van lamp gewisseld worden, een tijdrovende handeling waarvoor geen eenvoudige remedie bestond.

Opstellingen met meerdere lampen of met meer elementen in één holle kathode lamp bleken geen succes en van een continue lichtbron kon met de toenmalige monochromatoren al helemaal geen sprake zijn. Twee onderzoekers grepen daarom toch weer terug op de atomaire emissie. In 1955 en 1966 introduceerden respectievelijk de Brit Greenfield en de Amerikaan Fassel het inductief gekoppelde plasma, dat in de navolgende jaren vooral door de laatste hevig werd gepropageerd. En met succes, want het RF-plasma bleek veel stabielere dan de klassieke boog en vonk en zeker zo

gevoelig. Hieraan droeg bij dat Fassel in tegenstelling tot Greenfield het verstoven monster met een relatief lage centrale argonstroom van 1 l/min in het plasma bracht. Dat bleek een gelukkige greep want daarmee werd de verblijfstijd van de verstoven oplosdruppels in het plasma verlengd, waardoor de chemische interferenties sterk afnamen.

De eerste commerciële instrumenten volgden spoedig, maar waren groot en prijzig, omdat ze teruggrepen op de meerkanaals-uitvoering, waarbij tot twintig elementen gelijktijdig gemeten konden worden door evenzoveel photomultipliers op de juiste posities van de Rowland circle van de roostermonochromator. Daarbij kwam dat de twintig elementen vooraf gekozen moesten worden, wat voor routine-analyses met de vonkspectrometer in de staalindustrie geen probleem was, maar in de kleinere laboratoria met een wisselende probleemstelling ondoenlijk bleek. De doorbraak kwam ook hier van Perkin Elmer waar Sabina Slavin rond 1980 een sequentiële spectrometer ontwikkelde met een handzame monochromator die volautomatisch, snel en accuraat van de ene golflengte naar de andere wisselde. Dit flexibele instrument met bescheidener afmetingen en prijsstelling maakte ICP-AES toegankelijk voor elk laboratorium waarna zijn zegetocht kon beginnen.

VASTE STOFFEN EN NIET-METALEN: RÖNTGENFLUORESCENTIESPECTROMETRIE

Zowel in de atomaire absorptie als in de atomaire emissie spectrometrie moet het monster eerst worden opgelost alvorens het aan de vlam, de grafietoven of het ICP kan worden toegevoerd. Dat bezwaar kleeft niet aan een derde atoomspectrometrische methode, de röntgenfluorescentie.

Tot in de vijftiger jaren was deze een ondergeschoven kindje van de zoveel bekendere röntgendiffractie waarmee kristallijne structuren konden worden opgehelderd; met spectaculaire successen, o.a. in de bijdrage aan de dubbele helix van DNA en de structuur van eiwitten waarvoor Dorothy Hodgkin in 1964 de Nobelprijs kreeg. Maar ook de fluorescentie-techniek profiteerde van de sterk verbeterde instrumentatie, zoals de röntgenbuis en de energiedispersieve detector. In de zestiger jaren verwierf de röntgenfluorescentie zich een vaste plaats voor de directe analyse van vaste stoffen en visceuse vloeistoffen zoals dieselolie. Een bijkomend voordeel was dat hiermee ook niet-metallische elementen kunnen worden bepaald mits zij zwaarder zijn dan aluminium.

Aan deze ontwikkeling is een belangrijke bijdrage geleverd door de instrumentele divisie van Philips, Nederland. Niet alleen ontwikkelde ze betrouwbare apparatuur, maar ook de software waarmee het lastige calibratieprobleem werd getemd. Het is immers niet eenvoudig om voor vaste monsters goed overeenkomende standaarden te vinden, te meer waar het röntgenfluorescentiesignaal weliswaar evenredig is met het te meten element, maar op een ingewikkelde manier mede afhangt van de totale samenstelling van het monster.

De door Philips-medewerkers ontwikkelde fundamentele parametertechniek wist dit probleem op een elegante manier op te lossen. Mede hierdoor werd Philips marktleider in de XRF's.

SUCCES OF MISLUKKING: DE INVLOED VAN CUSTOMER DEMAND

De instrumentele omwenteling in de analytische chemie berust op de spectaculaire technologische vernieuwingen in de jaren vijftig en zestig. Het was dus het resultaat van technology push. Maar dat is niet afdoende. Om als nieuw voorgestelde analysemethode te slagen is meer nodig: elke nieuwe methode moest voorzien in een duidelijke behoefte van de bestaande laboratoriumpraktijk. Het is deze customer demand die doorslaggevend is om een methode tot een succes te maken. Ook hier leverde de atoomspectrometrie het wellicht oudste voorbeeld. Terwijl de boog- en

vonkspectroscopie alleen in de handen van specialisten bruikbare resultaten afwierpen, wist de zoveel bescheidener vlamfotometer zich al voor 1950 een plekje te veroveren in elk klinisch laboratorium vanwege de eenvoudige meting van kalium en natrium, twee elementen die met de klassieke chemische analyse vrijwel niet waren te bepalen.

Voor andere succesvolle methoden kunnen analoge voorbeelden genoemd worden. Atomaire absorptie veroorloofde een eenvoudige meting van calcium en magnesium naast elkaar. Gaschromatografie gaf in een paar uur de volledige samenstelling van verschillende aardoliefracties. NMR bood een kwantitatieve typering van de verschillend gerangschikte waterstofatomen in een organisch molecuul. Deze specifieke voorbeelden kwamen natuurlijk boven de algemene doorbraken in gebruiksgemak, snelheid en gevoeligheid, vooral na de opkomst van de microcomputer in de zeventiger jaren.

Customer demand, of juist gezegd het gebrek daaraan, verklaart ook waarom sommige vernieuwingen geen lang leven beschoren bleek. In de atoomspectrometrie bood de door de Amerikaan Winefordner ontwikkelde atoomfluorescentie-variant geen tastbaar voordeel, waardoor de gecompliceerde instrumentatie een allengs onoverkomelijk bezwaar vormde. Een ander voorbeeld is de polarografie, die ondanks de ontwikkelde wisselstroom- en pulsvarianten al snel door de zoveel gebruiksvriendelijkere AAS overvleugeld werd, hoewel de Tsjech Heyrovsky er in 1960 alsnog de Nobel prijs voor kreeg, veertig jaar na zijn oorspronkelijke publicatie!

DE PARADIGMA- VERANDERING

In breder verband zijn de ontwikkelingen, die hier voor de atoomspectrometrie zijn behandeld ook in de internationale literatuur terecht aangemerkt als een instrumentele revolutie. Het gezicht van de analytische chemie werd er radicaal door gewijzigd. Zozeer dat een geheel nieuwe terminologie zijn intrede deed. Voorheen onbekende begrippen deden hun intrede zoals detectiegrens (al in 1955 door de Duitser Kaiser voor de boogspectroscopie geïntroduceerd!), signaal-ruis verhouding, interferenties, dynamisch bereik. Maar de principieel meest wezenlijke verandering was toch de calibratie met behulp van standaarden.

Zeker, ook de klassieke chemische analyse kende zijn titerstelling en geijkte gewichten, maar in wezen zijn de volumetrie en gravimetrie toch absolute methoden gebaseerd op atoomgewichten en chemische reacties. De instrumentele analysemethoden daarentegen berusten allemaal op een relatieve meting. De veelal elektrische signalen steunen weliswaar op een lineair verband tussen de meetgrootte en de element-concentratie, maar de theoretische uitdrukkingen voor de evenredigheidsfactor (de gevoeligheid, ook al zo'n nieuw begrip) bevatten zoveel onzekere grootheden dat het verband alleen empirisch kan worden vastgesteld met behulp van zo goed mogelijk op het monster gelijkende referenties.

Dat vormt in de kern een onzekerheid waarop aan het eind van de twintigste eeuw een heel bouwwerk van toevallige en systematische fouten is verzezen culminerend in commerciële Standard Reference Materials en uiteindelijk in Good Laboratory Practice, ISO-standards en officiële certificering door accreditatiebureaus om de kwaliteit van onderzoekslaboratoria te waarborgen.

Daarmee was de cirkel rond. Al vanaf de jaren tachtig was de instrumentele revolutie in rustiger vaarwater gekomen. In de atoomspectrometrie deed het ICP-MS zijn intrede die pas rond de eeuwisseling tot volle wasdom is uitgegroeid en spectaculair lage detectiegrenzen in het parts per trillion (nanogram per liter) biedt. Maar de ontwikkelingen waren inmiddels van revolutionair

overgegaan in evolutionair.

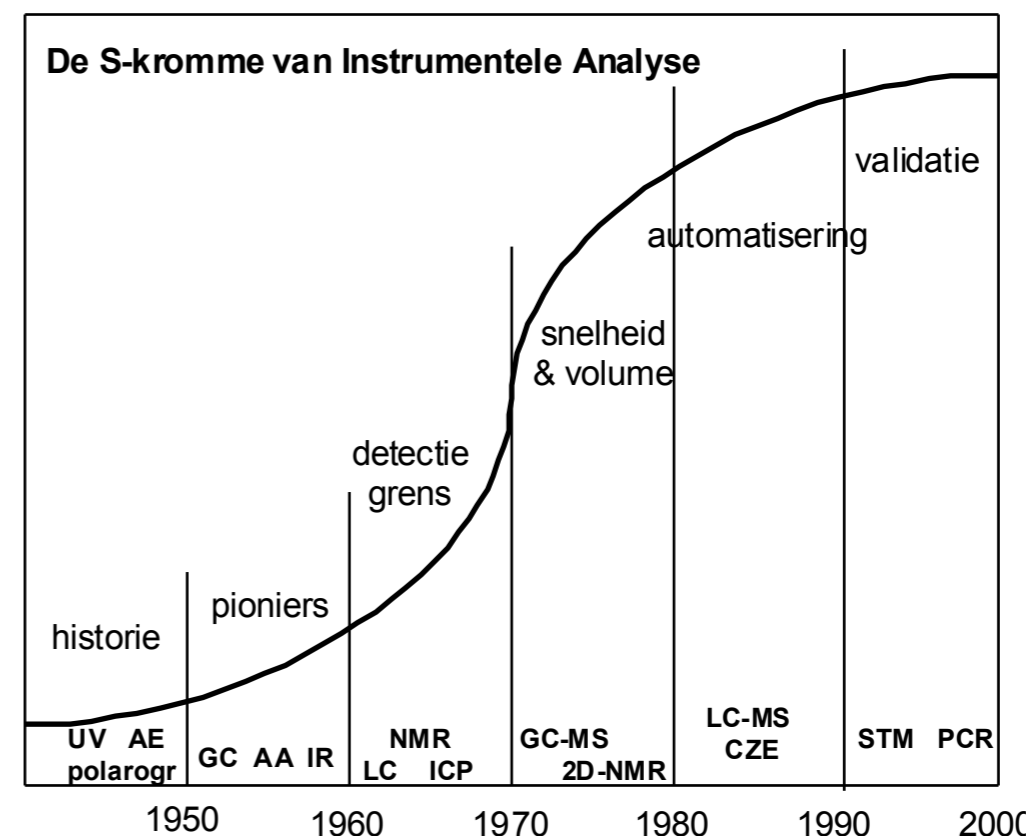


Fig. 7.1 De S-kromme van de Instrumentele Analyse

Ontwikkeling in de tweede helft van de twintigste eeuw met voor elke decade kenmerkende aandachtspunten en nieuwe analysemethoden

LIJST VAN GEBRUIKTE AFKORTINGEN

AA	Atomaire absorptie
AAS	Atomaire absorptie spectrometrie
AE	Atomaire extinctie
CZE	Capillaire zone electroforese
GC	Gaschromatografie
GC-MS	Gaschromatografie - massaspectrometrie
ICP	Inductively Coupled Plasma
ICP-MS	Inductief gekoppeld plasma met massaspectrometrische detectie
IR	Infrarood
LC	Vloeistofchromatografie
MS	Massaspectrometrie
NMR	Nucleaire magnetische resonantie
PCR	Polymerase Chain Reaction
STM	Scanning Tunneling Microscopy
UV	Ultraviolet

Nobel prijzen voor Instrumentele Analyse

Jaar	Winnaars	Onderwerp
1952	Martin and Synge	Partition Chromatography
1952	Bloch and Purcell	Nuclear Magnetic Resonance
1959	Heyrovsky	Polarografie
1964	Hodgkin	X-Ray Kristallografie
1977	Yalow, Schally and Guillemin	Radio Immuno Assay
1981	Siegbahn	Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA)
1986	Ruska	Electronen Microscopie
	Rohrer and Binnig	Scanning Tunneling Microscope
1991	Ernst	2-Dimensionale Nuclear Magnetic Resonance
1993	Mullis	Polymerase Chain Reaction
2002	Bennet Fenn	Electrospray Ionization in MS

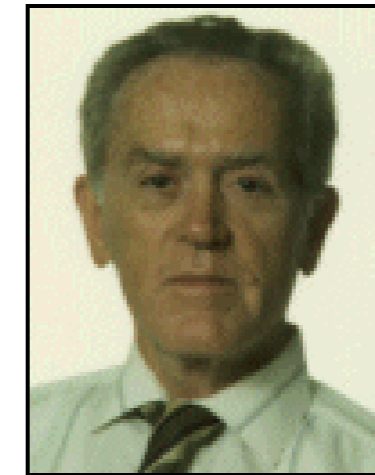


Fig. 7.5 Prof C.T.J. Alkemade (links) en Walter Slavin (rechts), pioniers op atomaire absorptiespectrometrie

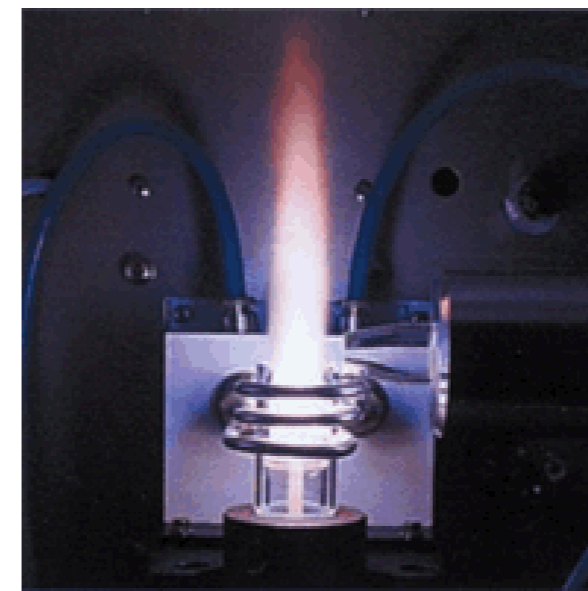


Fig. 7.6 Een inductief gekoppeld plasma opgewekt met een RF-spoel

Fig. 7.3 Lijst Nobelprijswinnaars



Fig. 7.4 Sir Alan Welsh -uitvinder van de atomaire absorptie spectrometrie

8. ELEKTROCHEMIE VOOR EN NA HET ELEKTRON

LUDO BRANDT



Wie het ontstaan en de ontwikkeling van de 'elektrochemie' napluist, komt tot een aantal interessante vaststellingen. De ontwikkeling van de chemie, inclusief de deelgebieden van de fysische chemie en de elektrochemie, tijdens de 19e eeuw is te vergelijken met een puzzel, waarvan de stukken langzaam aan elkaar geklonken werden, maar waarvan het sluitstuk, nl. de ontdekking van het 'elektron' als elementair materiedeeltje, pas als allerlaatste stuk van de puzzel gevonden werd. En het was dit laatste puzzelstuk dat de weg opende naar een heel nieuwe benadering van de inzichtelijke chemie: chemische verschijnselen verklaren uitgaande van elektronenmigraties binnen stoffensystemen. Elektrochemie is een domein van de chemie dat tot ontwikkeling is gekomen door studie van de interacties tussen stoffen en het verschijnsel elektriciteit.

En dit in twee richtingen: hoe stoffen elektriciteit kunnen voortbrengen, en hoe elektriciteit de eigenschappen van stoffen beïnvloedt. Uiteindelijk is dit uitgemond in de huidige moderne chemie die men ook kan betitelen als de 'elektronenchemie'. Het verhaal van deze ontwikkeling is boeiend, ingewikkeld en allerm minst rechtlijnig.

DE MOEIZAME WEG NAAR DE 'ELEKTRONENCHEMIE'

- Het ontstaan van de elektrochemie bevindt zich in de nevelen van de Oudheid, zoals ze onthuld worden door al of niet betwistbare archeologische vondsten, zoals b.v. de 'Batterij van de Parthen' en allerlei ambachtelijk-alechemistische procédés voor het vergulden, verzilveren van



Fig. 8.1a Batterij van de Parthen

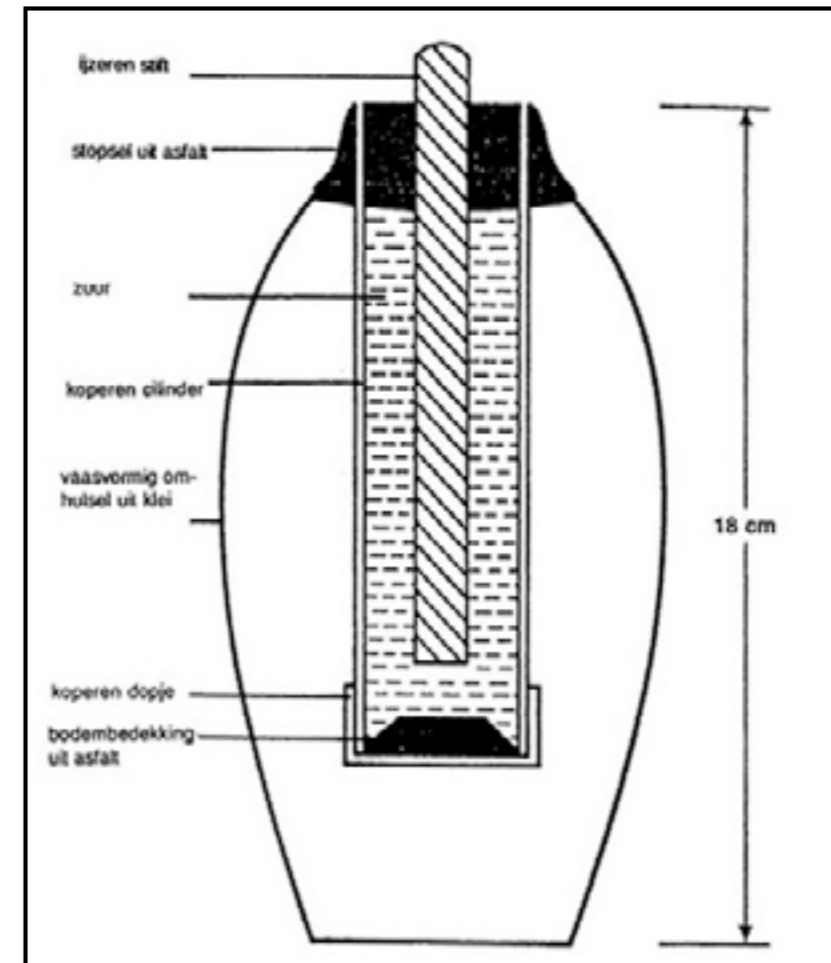


Fig. 8.1b Schema batterij van de Parthen

1940). Vanaf dan kan men de chemie betitelen als een 'elektronenchemie'. Dan pas kon men de zoektocht naar de 'atoomstructuren', en naar de aard van de 'chemische bindingen' en van de 'chemische reactiemechanismen' aanvangen of, beter gezegd, hervatten vanuit een nieuwe invalshoek nl. het gedrag van elektronen bij stofomzettingen.

- De ontwikkeling van de elektrochemie was nauw verbonden met de ontwikkeling van stabiele stroombronnen: systemen om 'electriciteit' te stockeren, tijdelijk te bewaren en opnieuw kunnen gebruiken. Mijlpalen hiervoor zijn het elektriseertoestel (1660) van Otto von Guericke (1602-1686), de 'Leidse flessen' (1750) van Pieter Van Musschenbroek (1692 -1761) de 'metaalplatenzuil' (1800) van Alessandro Volta (1745-1827) en de batterij van John Frederick Daniell die in 1835 een batterij samenstelde met elektroden van koper en zink, gedompeld in een kopersulfaatoplossing, en van mekaar gescheiden door een poreuze keramische wand. Deze batterij leverde een constante elektriciteitsstroom gedurende een langere tijd dan de tot dan toe beschikbare batterijen.

- Rond 1803 stelden J.J. Berzelius (1779-1848) en William Hisinger (1766-1852) vast dat tijdens zoutelektrolysen, basen gevormd werden aan de negatieve pool en zuren aan de positieve pool van een elektrische stroombron, waaruit ze afleidden dat zuren en basen zelf ook tegengestelde elektrische ladingen moesten dragen. Deze waarneming was voor Berzelius een belangrijk uitgangspunt voor zijn latere dualistische affiniteitstheorie tussen tegengesteld geladen deeltjes.

- Opzienbarende resultaten in het elektrochemisch onderzoek werden verkregen door Humphry Davy (1778-1819), die professor was aan het Royal Institution of London. Hij construeerde een

voorwerpen. Dat de samenstelling en de eigenschappen van stoffen iets te maken hadden met 'electriciteit' was reeds lang gekend. Denk maar aan de elektrische aard van 'barnsteen'. Maar ook hier is het lang onduidelijk gebleven wie wat veroorzaakt: zit er 'electriciteit' in de stoffen of ontstaan de elektrische eigenschappen van stoffen onder invloed van omgevingselectriciteit? Het hoogtepunt van de zoektocht naar het wezen van de elektrochemie situeert zich evenwel pas einde 19de eeuw, met de invoering (1891) (G.J. Stoney 1826-1911) en aanvaarding van het concept 'elektron' eerst enkel als elementaire elektrische lading maar daarna ook als massadeeltje met een eigen specifieke massa/lading verhouding (1897) (J.J. Thomson (1856-



Fig. 8.2 Metaalplatenzuil (1800) en elektrolysetoestel van Alessandro Volta (1745-1827) (zie ook fig. k.8.2)

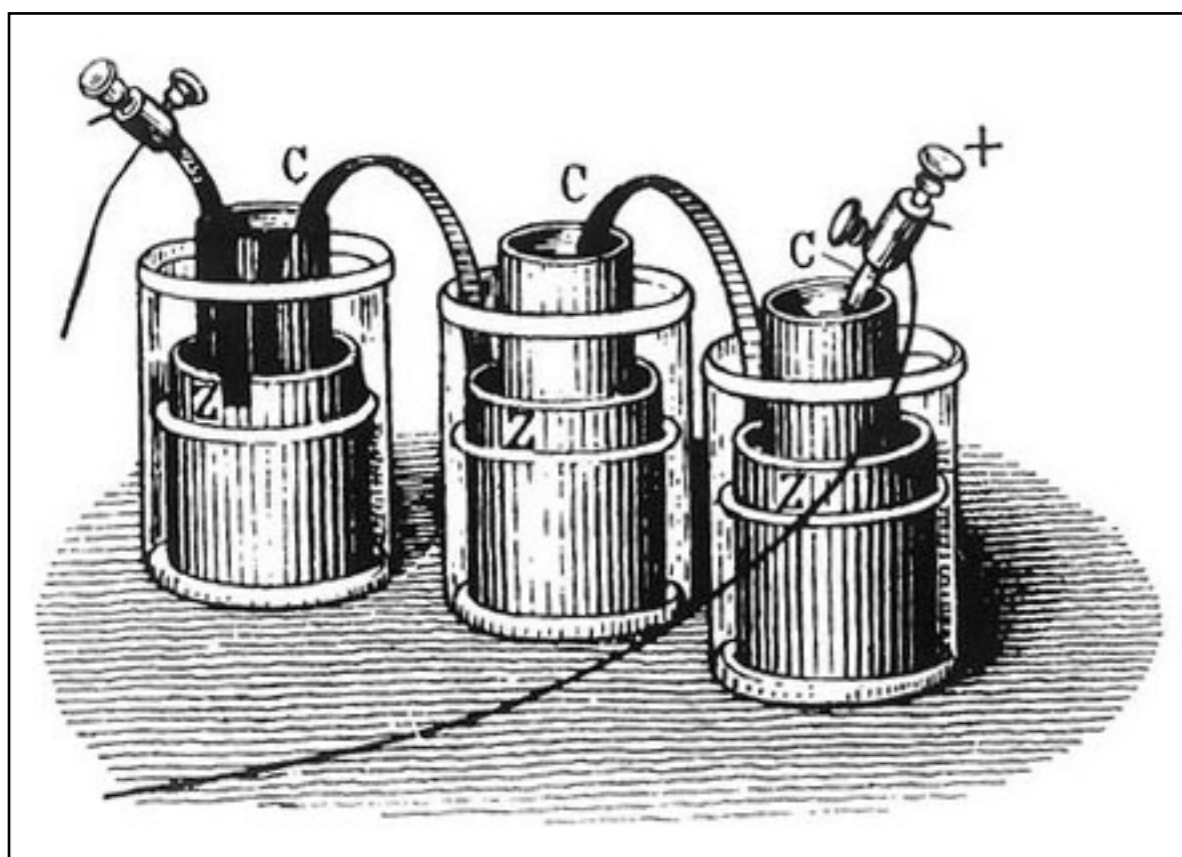
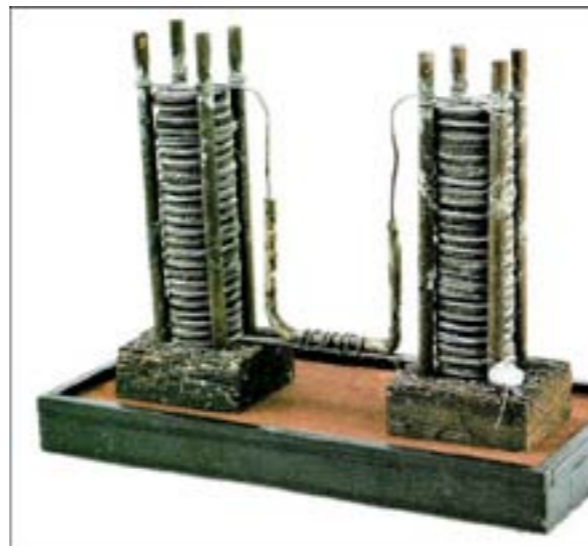


Fig. 8.3 Batterij van John Frederick Daniell (1790-1845)



batterij met meer dan 250 metaalplaten, één van de meest krachtige toenmalige toestellen. Met dit toestel probeerde hij elektrolysen uit te voeren op gesmolten zouten. In november 1807 kon hij de isolatie van metallisch kalium en natrium publiek bekend maken. De chemici waren sterk onder de indruk van de grote reactiviteit die deze elementen vertoonden. Davy zette zijn onderzoek verder en kon op gelijkwaardige wijze barium, magnesium, calcium en strontium isoleren. Hij slaagde er eveneens in boorzuur te reduceren tot zuiver boor, met kalium als reductiemiddel. Deze reductieve bereidingsmethode werd later nog veelvuldig toegepast in de bereiding van metalen. Davy ontdekte zo ook de vorming van amalgamen door reductie van kwikoxide met metalen. Berzelius paste deze reactie toe op ammoniumzouten en verkreeg ammoniumamalgam, waaruit hij besloot tot het "basisch karakter" van ammoniak. De naam "ammonium" werd voorgesteld omwille van de ontdekte analogie met metalen.

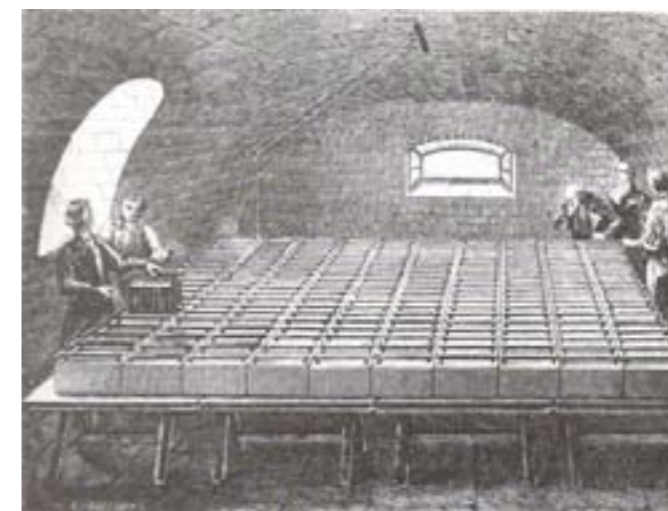


Fig. 8.4 Batterij van Humphry Davy (1778-1819)

- Een belangrijk dispuut in het elektrochemisch onderzoek was de 'dualistische theorie' van J.J. Berzelius (± 1820). Daarin werd ondersteld dat alle atomen 'elektrische ladingen' droegen. De aard en de oorsprong van dergelijke ladingen was echter nog onbekend. Atomen met tegengestelde lading konden zich combineren tot verbindingen. Zolang deze verbindingen nog elektrisch geladen waren kon een reactie optreden met verbindingen met tegengestelde lading. Deze theorie vond zeer veel weerklank bij de toenmalige chemici, maar was onrechtstreeks ook mede-oorzaak van het moeilijk doordringen van de opvattingen van Amedeo Avogadro (1776-1856), betreffende het diatomisch karakter van gasmolekulen, en van onderzoekers zoals Michaël Faraday (1791-1867), J.W. Hittorf (1824-1914), en J.F. Daniell, die trachten te ontraadselen hoe elektrisch geladen deeltjes konden ontstaan in waterige oplossingen en in smelten. Dergelijke studies op chemische reacties beïnvloedden het chemisch denken zeer sterk in het eerste kwartaal van de negentiende eeuw. Nochtans bleven de chemici vooral redeneren op louter kwalitatieve waarnemingen.



Fig. 8.5 Elektrolysetoestel van Humphry Davy (zie ook fig. k.8.5)

- Kwantitatieve waarnemingen in de elektrochemie werden verricht en kenbaar gemaakt door M. Faraday, assistent en opvolger van H. Davy in het Royal Institution in London. De onderzoeken van Faraday in het gebied van de elektriciteit waren vooral fysisch gericht. Hij verwierf vooral bekendheid wegens zijn ontdekking van de elektromagnetische inductie. Nochtans was zijn chemisch onderzoek niet minder opzienbarend! Zijn belangrijkste ontdekking (1832-1833) voor de vooruitgang van de elektrochemie was, dat tijdens een elektrolyse de hoeveelheid ontbonden stof evenredig was met stroomsterkte en tijd, en dat de massa van de

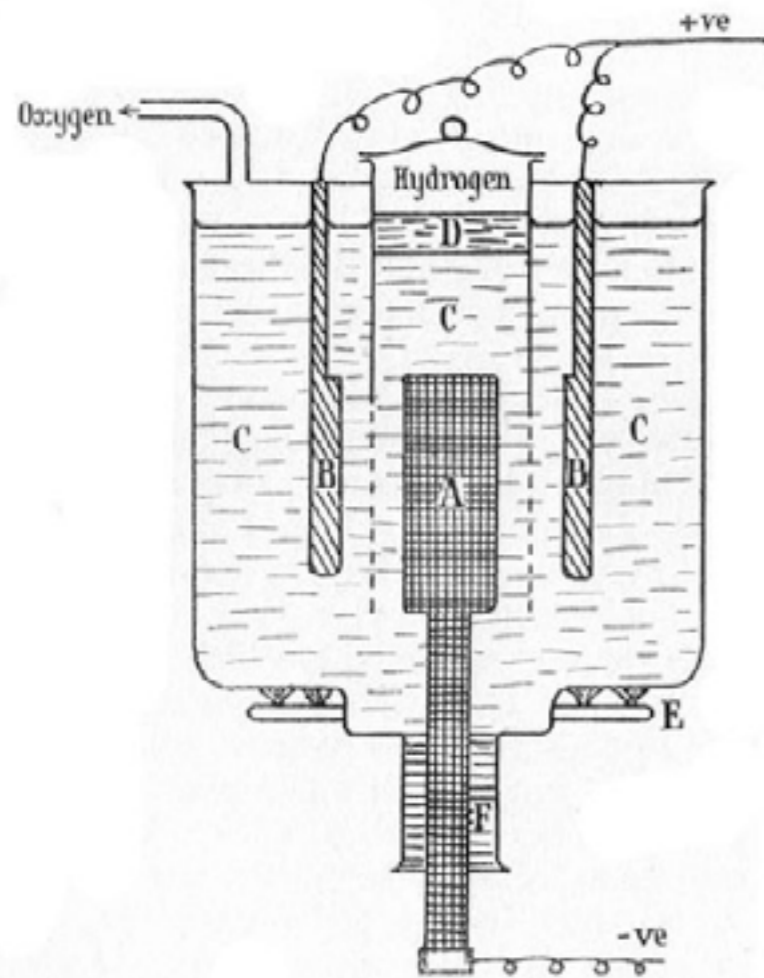


Fig. 8.6 Elektrolyse van NaOH

stof die zich afzet op de elektroden evenredig is met de "equivalent- massa" van die stof. Deze ontdekking bood een nieuwe onafhankelijke methode ter bepaling van equivalent- massa's. Nochtans stuitte deze ontdekking op vrij veel tegenstand in chemische kringen, o.a. door het verzet van Berzelius. Faraday voerde ook een betere terminologie in voor de elektrochemische verschijnselen. Hij nam daartoe de suggesties over van William Whewell (1794-1866), een classicus, gespecialiseerd in de geschiedenis van de wetenschap : elektroden, anode, kathode, ion, anion, kation. De wetten van Faraday, die o.a. een basis leggen voor het kwantitatief verband tussen massatransport en elektriciteit, werden dus reeds vastgesteld voordat men een duidelijk inzicht had in het wezen van de elektriciteit zelf.

- Het werd stilaan voor elkeen duidelijk dat de "elektrische kracht" of de "elektrisch vloeistof" een belangrijke rol ging spelen in de chemische basistheorieën. Vermits chemische verbindingen werden doorbroken door elektrolyse, leek het meer en meer waarschijnlijk dat de chemische affiniteit tussen de elementen onderling mede bepaald werd door elektrische eigenschappen van elementen. Reeds in 1800 had William Cruikshank (1745-1800) gesuggereerd dat de "elektrische vloeistof", die hij beschouwde als een chemische verbinding, net zoals warmte, reageerde met zuurstof of waterstof aan de elektroden van een elektrische stroombron. Davy opperde de mening dat chemische verbindingen elektrisch opgeladen werden wanneer ze mekaar naderden, en dat verbindingen stabiel bleven door neutralisatie van deze ladingen.

VERVAL VAN DE DUALISTISCHE THEORIE VAN JÖNS JACOB BERZELIUS EN ONTSTAAN VAN DE IONISATIETHEORIE VAN SVANTE ARRHENIUS.

Een grote struikelblok in het elektrochemisch denken bleef evenwel het ongeloof bij de meeste onderzoekers dat tegengesteld geladen deeltjes, los van elkaar in oplossing zouden bestaan. De grote doorbraak werd geleverd door de ionisatietheorie in de tweede helft van de negentiende eeuw, toen de onderzoekers een correlatie ontdekten tussen enerzijds dampspannings- en osmotische eigenschappen van oplossingen en anderzijds het "elektrisch gedrag" van

oplossingen.

- De drie belangrijkste ontwikkelingsdomeinen in de fysicochemie tijdens de negentiende eeuw waren de kinetica, de thermodynamica en de elektrochemie. Daarnaast begonnen zich ook langzaam gebieden te ontwikkelen zoals de fotochemie en de colloidchemie. De ontwikkelingen in de elektrochemie waren enigszins in het slop geraakt rond de jaren 1840-1850, doordat de chemici niet goed raad wisten met de dualistische theorie van Berzelius. Nieuwe perspectieven werden echter geopend door enkele chemici die verbanden begonnen te leggen tussen enerzijds gekende experimenten over osmose, vriespuntsverlagingen en kookpuntsverhogingen, en anderzijds het "elektrisch" gedrag van stoffen in oplossing.
- In 1748 had Abbé Nollet (1700-1770) vastgesteld dat water diffundeerde doorheen een dierlijk membraan naar een suikeroplossing. R.J.H. Dutrahet (1770-1847) ondernam in 1826 pogingen om de aldus ontstane drukken te meten, en kwam tot de conclusie dat de "osmotische druk" evenredig was met de concentratie der gebruikte oplossingen. Thomas Graham (1805-1869) stelde vast dat sommige stoffen niet diffundeerden doorheen zulke membranen en legde door zijn verder onderzoek de grondslagen van de colloidchemie. Nauwkeuriger studies over de osmotische effecten werden mogelijk toen Moritz Traube (1845-1894) in 1867 de samenstelling beschreef van artificiële membranen in de wand van een poreuze pot. De plantkundige William Pfeffer (1845-1920) gebruikte dergelijke artificiële membranen om de wetmatigheden tussen osmotische druk, concentratie en temperatuur vast te stellen. In 1885 toonde Jacobus van 't Hoff (1852-1911) aan dat de wetten van de osmotische druk in feite dezelfde waren als de gaswetten op voorwaarde dat zeer verdunde oplossingen gebruikt werden.
- Francois Marie Raoult (1830-1901) toonde in 1882 aan dat de vriespuntsverlaging van oplossingen evenredig was met de 'moleculaire concentratie' van de oplossing. In 1887 toonde hij het gelijksoortig effect aan betreffende de dampspanning van oplossingen. Het onderzoek van Raoult opende niet enkel een nieuwe weg naar de molecuulmassabepalingen, maar correleerde ook zeer goed met de bevindingen van J.H. van 't Hoff (1852-1911) betreffende de osmotische drukken van oplossingen.
- De wetten van J. van 't Hoff over de osmotische druk bleken evenwel enkel te kloppen voor oplossingen van organische stoffen zoals bv. kandijnsuiker. Afwijkende resultaten werden vastgesteld voor waterige oplossingen van zuren, basen en zouten. Dergelijke oplossingen gedroegen zich alsof ze sterker geconcentreerd waren, dan hun experimentele samenstelling. Raoult stelde hetzelfde effect vast in zijn onderzoekingen over vriespuntsverlagingen en dampspanningsverlagingen van oplossingen. Het was toen reeds gekend dat osmotische effecten afhankelijk waren van het aantal opgeloste deeltjes, net zoals gasdrukken afhankelijk waren van het aantal gasmoleculen in een gesloten ruimte.
- Sinds het werk van Henri Deville (1818-1881) betreffende de thermische dissociatie van stoffen (1857), waren er reeds heel wat vermoedens dat chemische verbindingen in bepaalde omstandigheden konden ontbinden of weer recombineren. De vaststellingen van van't Hoff en Raoult deden dan ook vermoeden dat sommige stoffen op een of andere wijze moesten ontbinden wanneer ze opgelost werden in water. Bovendien waren dit telkens oplossingen met een goede elektrische geleidbaarheid, zodat ergens een verband moest gevonden worden met de elektrische eigenschappen van deze stoffen. Zelfs een genie als van 't Hoff heeft de verklaring niet gevonden! Daartoe bleek een meer nauwgezet onderzoek van de elektrische eigenschappen van oplossingen nodig.
- Reeds in 1805 had Theodor van Grotthus (1785-1822) de mening geopperd dat wanneer een elektrische spanning werd aangelegd op een oplossing, er zich "molecuul- ketens" vormden

waarlangs tegengestelde ladingen naar de respectievelijke elektroden konden bewegen. Faraday aanvaardde deze opvatting en meende dat het aanleggen van de elektrische stroom de moleculen deed uiteenvallen in ionen. Doordat de meeste chemici in die tijd zich bezighielden met de studie van “niet-elektrolyten”, nl. de organische verbindingen, en mede door de stellingname van Berzelius, geraakte het probleem wat in de vergeethoek.

- In 1839 verkondigde Daniell dat volgens hem de zouten niet samengesteld waren uit metaaloxiden en zuuranhydriden, zoals Berzelius beweerde, maar uit “metaalionen” en “zuurionen”. Langzaam aan begon deze idee ingang te vinden, zelfs in de organische chemie. Daniell gebruikte het ionconcept van Faraday om tot zijn verklaring te komen.
- Het ionconcept won veel aan belang door de studies van Johann Wilhelm Hittorf (1824-1914), betreffende de ionenbeweging in oplossingen. Hij ontwikkelde de idee van bewegingsgetallen en toonde aan dat elk ion een karakteristieke bewegingssnelheid bezat tijdens een elektrolyseproces. Hij stelde ook dat de ionen van een elektrolyt in een oplossing niet meer in een stabiele vorm tot hele moleculen verenigd zijn. Hij beschreef reeds correct de ionische structuur van heel wat complexe zouten. De ideeën van Hittorf klonken echter nog zeer vreemd voor zijn tijdgenoten en hij slaagde er niet in, midden de talrijke controversen, zijn opvattingen te doen zegevieren.
- A.W. Williamson (1824-1904), in 1851 en R. Clausius (1822-1888) in 1857 beweerden dat elektrolytmoleculen in oplossing voortdurend ontbonden en weerom recombineerden. Maar de idee dat deeltjes met tegengestelde elektrische ladingen gescheiden van elkaar konden voorkomen in oplossingen kon door vele chemici en fysici niet begrepen worden.
- In 1876 kwam Friedrich Kohlrausch (1840-1910) nog een stap dicht bij de oplossing van dit probleem door aan te tonen dat de bewegingssnelheid van ionen in oplossing niet beïnvloed werd door de aanwezigheid van ionen met tegengestelde ladingen. Hij ontwikkelde een methode om geleidbaarheidsmetingen in oplossingen uit te voeren met wisselstroom.
- Het was tenslotte Svante Arrhenius (1859-1927) die alle beschikbare elementen tot één verklarende theorie bijeenbracht. In 1883 stelde hij de ionisatietheorie voor aan de Zweedse Academie voor Wetenschappen. De essentie van deze theorie was dat wanneer een elektrolyt opgelost werd in water het onmiddellijk dissocieerde in ionen. Ionon waren dus altijd aanwezig in wateroplossingen, onafgezien van het feit of er elektrische stroom doorvloeide of niet. Dit verklaarde zowel de vaststellingen betreffende geleidbaarheid van elektrolyten, ontwikkeld door Hittorf, Kohlrausch en anderen, alsook de osmotische afwijkingen vastgesteld door van 't Hoff en Raoult. De mening van Arrhenius dat zwakke elektrolyten slechts gedeeltelijk ioniseerden in oplossing, opende ook de weg voor de toepassing van de wet der massawerking en evenwichtsverschijnselen op oplossingen. Andere waarnemingen zoals de studies van W. Ostwald (1853-1932) over de sterkte van zuren en basen, vonden eveneens voldoende verklaring in de ionisatietheorie. In het licht van de ionisatietheorie ontwikkelde Walther Nernst (1864-1941) zijn theorieën omtrent de druk van oplossingen, de elektromotorische kracht, en het gemeenschappelijk ioneffect. Ofschoon de Arrhenius-theorie in de eerste jaren ook nog moeizaam aanvaard werd, omdat men niet kon geloven dat tegengesteld geladen deeltjes gescheiden van elkaar konden bestaan, toch was deze theorie tegen het einde van de negentiende eeuw gemeengoed geworden van de wetenschap. De grote steun die de ionisatietheorie mocht ondervinden van Ostwald en van 't Hoff bevorderde sterk de verspreiding en aanvaarding ervan. Weinig verklarende theorieën in de chemie zijn zo vruchtbaar geweest voor

de wetenschap als de ionisatietheorie.

- Pas rond 1890 ontstond er een wetenschappelijke consensus dat elektriciteit veroorzaakt werd door specifieke materiedeeltjes. Dit was vooral een gevolg van het onderzoek naar ontladingsverschijnselen in vacuumbuizen (W. Crookes, 1871) en naar stralingsfenomenen (W. Röntgen, 1895). H. Becquerel ontdekt het fenomeen van de radioactiviteit bij uraanzouten. G. Stoney lanceerde de naam ‘elektronen’ (1891) en in 1897 slaagde J.J. Thomson er in voor het eerst een specifieke massa/lading verhouding van het elektron-deeltje te bepalen. Vanaf dan werd het elektron beschouwd als een wezenlijk deeltje van een atoom, en begon de zoektocht naar de plaats en de rol van de elektronen in de aard van de atomen en de daaruit voortvloeiende eigenschappen van de stoffen. Pas in 1908 slaagde R. Millikan er uiteindelijk in de lading van het elektron te bepalen, onafhankelijk van zijn massa.

NA HET ELEKTRON : EEN EXPLOESIE VAN INZICHTELIJKE CHEMIE EN INSTRUMENTELE ANALYSE

Zowel het ionbegrip (Faraday, 1833), als de ionisatietheorie (Arrhenius, 1883) werden in de chemie dus reeds ingevoerd, geruime tijd voor het atoommodel van Rutherford (1911) ! De ionisatietheorie is zelfs een directe aanleiding geweest voor chemici en fysici om meer adequate atoommodellen te gaan ontwerpen die beter correleerden met o.a. de ionisatieverschijnselen.

Tegen het einde van de negentiende eeuw waren de klassieke takken van de chemie uitgegroeid tot omvangrijke onderzoeksdomeinen, die evenwel een nogal onafhankelijk bestaan leidden t.o.v. elkaar. De nood aan overkoepelende, verklarende theorieën doorheen alle takken van de chemie deed zich meer en meer voelen.

De ontwikkeling van de atoommodellen, in het licht van de ontdekkingen der negentiende eeuw, was dan ook één van de belangrijkste opgaven voor de wetenschap bij de aanvang van de twintigste eeuw.

- In 1913, legde Henry Moseley (1868-1915) het verband tussen de plaats van atomen in het PSE en het aantal elektronen in een atoom, op basis van de studie van X-stralen spectra van atomen. Let wel dit is 43 jaren later dan de voorstelling (1869-70) door Dimitri Mendelejeff (1834-1907) en Lothar Meyer (1830-1895) van een ‘Periodiek systeem van de elementen’ waarin atomen gerangschikt werden volgens toenemende atoommassa’s en analogieën in eigenschappen.
 - De ontdekking van het elektron-deeltje versnelde ook het onderzoek naar de atoommodellen. Joseph Thomson (1856-1940) lanceerde het ‘plum pudding model’ (1904), met de elektronen en protonen doorheen elkaar vermengd. Ernest Rutherford (1871-1937) leverde het experimenteel bewijs voor een scheiding tussen een ‘atoomkern’ en een ‘elektronenmantel’ (1911). Niels Bohr (1885-1962) en A. Sommerfeld (1868-1951) verfijnden de structuur van de elektronenmantel (1913-1916) en implementeerden de quantumtheorie van Max Planck (1858-1947) in het atoommodel.
- Halverwege de twintigste eeuw werd de opvatting over het wezen van het elektron uitgebreid met het golfkarakter ervan als gevolg van quantummechanisch en golfmechanisch onderzoek door wetenschappers zoals Louis De Broglie (1892-1987), Max Born (1882-1970), W. Heisenberg (1901-1976), Erwin Schrödinger (1887-1961).
- Het dieper inzicht in de energieniveaus van elektronen in de atoomstructuren, o.a. door de ontwikkeling van de spectroscopie, leverde de grondslagen voor verder onderzoek naar de rol van de elektronen bij het tot stand komen van al of niet stabiele chemische bindingen tussen atomen (Linus Pauling (1901-1994), Gilbert Lewis (1875-1946)),

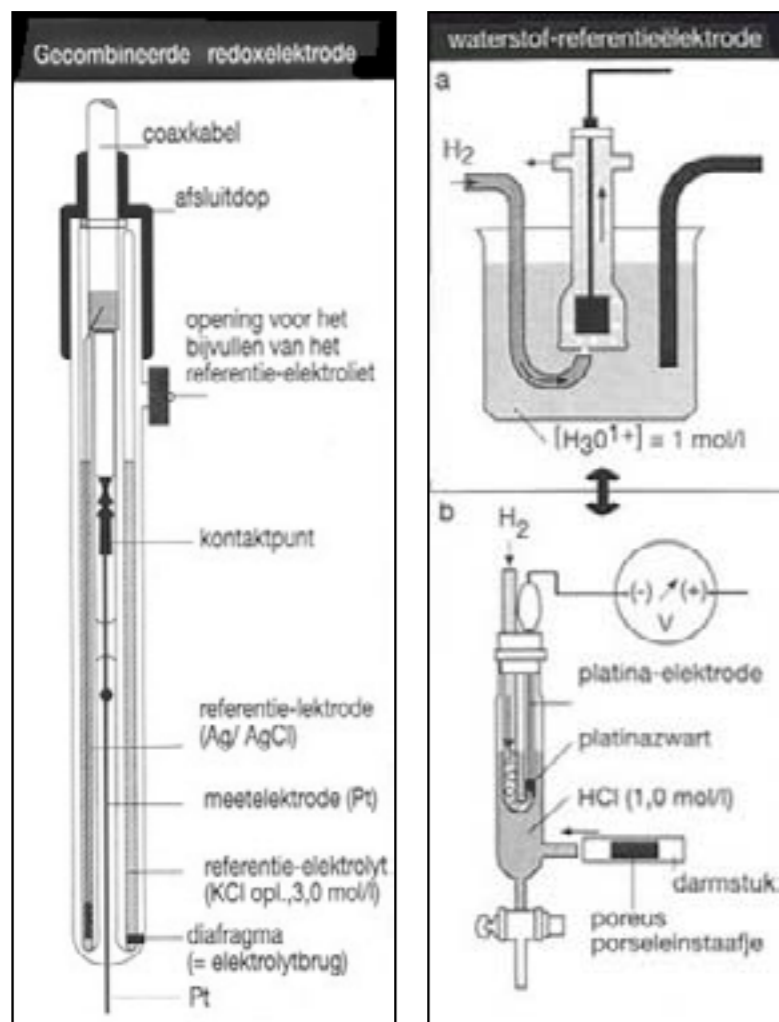


Fig. 8.7 Schema van een gecombineerde redoxelektrode en waterstof-referentieelektrode

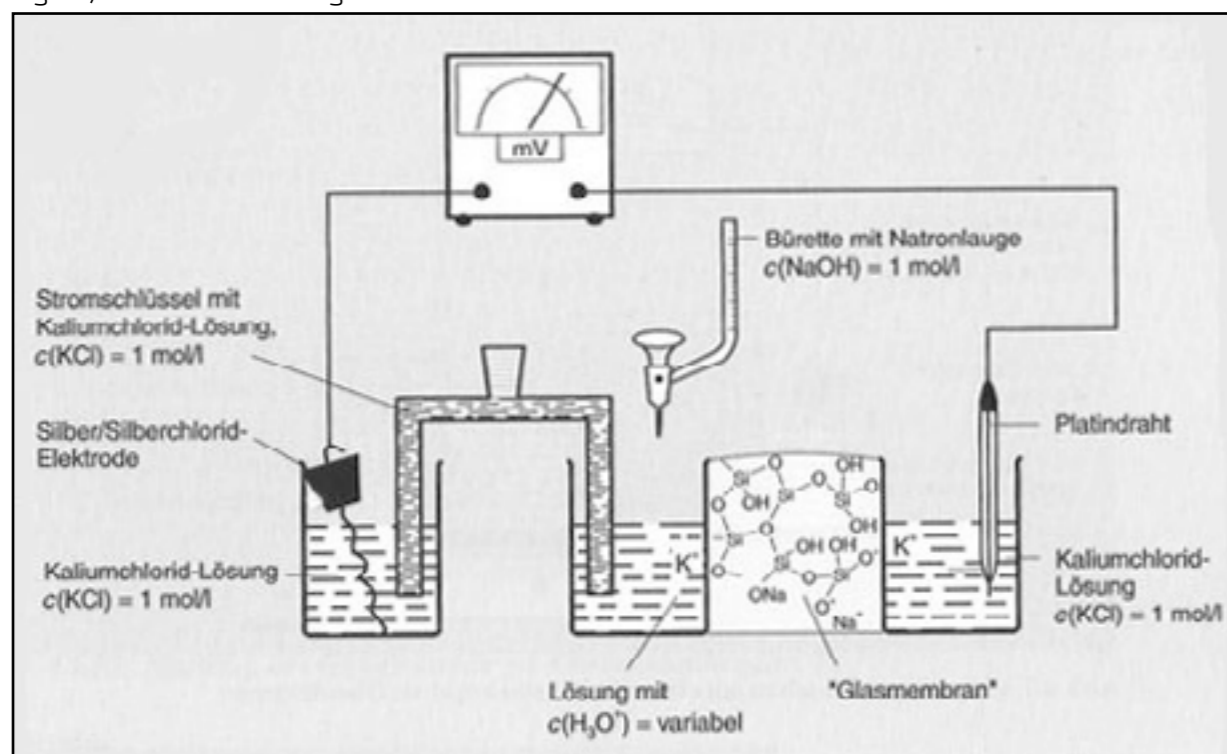


Fig. 8.8 Schema van een glaselektrode

- o de stereochemie van moleculen en roosters (Jacobus Van 't Hoff (1852-1911) , Joseph Le Bell (1847-1930) , William H. Bragg (1862-1942, William L Bragg (1890-1971) ,
- o de mechanismen achter de elektronenmigraties tijdens chemische reacties (Christopher. Ingold (1893-1970))

- Het gebruik van de techniek van de 'elektrolyse' en van de daarvan afgeleide 'galvanostegie' ontstond reeds zeer snel na de lancering van de 'Metaal-zuilen (Volta, 1800), en aanverwante 'galvanische cellen' (Daniell, 1835). Vooral 'elektrolyse' werd snel een standaardtechniek voor stofanalyse (Davy, Faraday...) Heelwat nieuwe chemische elementen werden daardoor ontdekt evenals meer inzicht in de samenstelling van zouten en andere stofsoorten. Reeds in 1889 legde W.Nernst de basis voor een kwantitatief verband tussen elektrische celpotentiaalveranderingen, en de concentraties van oxidatoren en reductoren in elektrolytoplossingen. Later mondde zijn onderzoek uit in de fameuze 'Nernst-vergelijking', waarin tevens verband werd gelegd met het aantal mol elektronen, dat betrokken is bij de elektronen-migratie in een gegeven redoxsysteem. Dit ondersteunde de speurtocht naar allerlei nieuwe instrumentele analysetechnieken zoals voltametrie, potentiometrie, coulometrie, polarografie (1925)(Jaroslav Heyrovsky (1890-1967), en allerlei aanverwante varianten, evenals naar de ontwikkeling van allerlei meetelektroden, gaande van de halfcel referentieelektroden op basis van waterstof-platina-, later calomel- en quinhydronelektroden, tot allerlei combinatieelektroden en ion-specifieke elektroden. Een belangrijke doorbraak voor de ontwikkeling van pH-meters en voor de potentiometrie als titratietechniek, was de ontdekking van de 'glas-elektrode', reeds in 1909 geconstrueerd door Fritz Haber (1868-1934) en Zygmunt Klemensiewicz (1886-1963) voor de bepaling van het zuurgehalte van oplossingen, maar pas volop tot operationeel gebruik gekomen na 1930. (zie fig. 8.7 en 8.8)

- Heden te dage situeert het spitsonderzoek in de elektrochemie zich hoofdzakelijk in de
 - o ontwikkeling en toepassingen van nieuwe batterijen, voor micro- en macrogebruik;
 - o interactie tussen elektromagnetische straling en moleculen;
 - o elektronenuitwisselingen tijdens biochemische reactieprocessen;
 - o detectie van elektronenbewegingen op nanoschaal binnen atomen en moleculen, op zich en tijdens chemische reacties.

GERAADPLEEGDE WERKEN :

The Historical Background of Chemistry,
Henry.M.Leicester, San Francisco
1st ed. 1956, John Wiley & Sons,
Dover publications 1971, ISBN 0-486-61053-5

Handbuch der experimentellen Chemie, Band 6 : Elektrochemie
Walter Jansen e.a., Universität Oldenburg
Aulis Verlag Deubner & Co, Köln 1994, ISBN 3-7614-1630-X

The Development of Modern Chemistry
Aaron.J.Ihde , University of Wisconsin
Harper & Row Publishers, New York , 1964

Der Historische Weg der Chemie
Wilhelm Strube , Universitäten Rostock, Leipzig , Berlin.
VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie , Leipzig 1989
ISBN 3-7614-1180-4

Vom Bernstein zum Elektron
Jürgen Teichmann
Deutsches Museum München , 1983

Geschichte der Technik und Naturwissenschaften
Burchard Brentjes, Siegfried Richter, Rolf Sonneman
Aulis Verlag Deubner & Co, Köln 1987
ISBN 3-7614-1005-0

Koninklijke Vlaamse Chemische Vereniging
EChO 2 , 1994 , Chemie Historisch bekijken
EChO 6 , 1997, Elektrochemie

9. TOESTELLEN UIT DE SIWE-COLLECTIE

Hieronder worden enkele toestellen beschreven, die in het verleden in Belgische labo's gebruikt werden en die opgenomen zijn in de verzameling Siwe. Zie ook www.siwe.be/onzecollectie.php

1 COLORIMETERS

Principe

Bepaling van concentraties door meting van de absorptie van (bepaalde) kleuren

Toestellen

Colorimeter B. Lange,	Siwe nr. 10
Colorimeter VITATRON UC200S	Siwe nr. 11
Colorimeter Wilten ES700	Siwe nr. 12

2 SPECTROFOTOMETERS

Principe

Bepaling van concentraties door meting van de absorptie van (bepaalde) stoffen bij instelbare golflengten tussen 200 nm (UV) en 2000 nm (IR)

Toestel

Spectrofotometer Beckman DU	Siwe nr. 13
-----------------------------	-------------

3 POLARIMETERS

Principe

Kwantitatieve bepaling van optisch actieve stoffen (sacharose, glucose, fructose,..) in oplossing door meting van de lichtdraaiing

Toestellen

Polarimeter Winkel-Zeiss	Siwe nr. 6	
Polarimeter J. De Puydt	Siwe nr. 7	(Schmidt & Haensch)
Polarimeter Schmidt & Haensch	Siwe nr. 8	
Polartronic Schmidt & Haensch	Siwe nr. 9	

4 GASCHROMATOOGRAAF

Principe

Kwalitatieve en kwantitatieve bepaling van vluchtige stoffen

Toestel

Gaschromatograaf Intersmat	Siwe nr. 125
----------------------------	--------------

5. VLOEISTOF CHROMATOGRAFEN

Principe

Kwalitatieve en kwantitatieve bepaling van niet-vluchtige stoffen met chromatografische scheiding in de vloeistoffase.

Toestel

Vloeistofchromatograaf Dupont Siwe nr. 126

6. VLAMFOTOMETER

Principe

Kwalitatieve en kwantitatieve bepaling door verhitting van ionen.

Toestel:

Vlamfotometer van Eppendorf Siwe nr. 101

7. REFLECTIEFOTOMETER

Principe

Meting van het weerkaatste licht (bv. op de huid) bij verschillende golflengten.

Toestel :


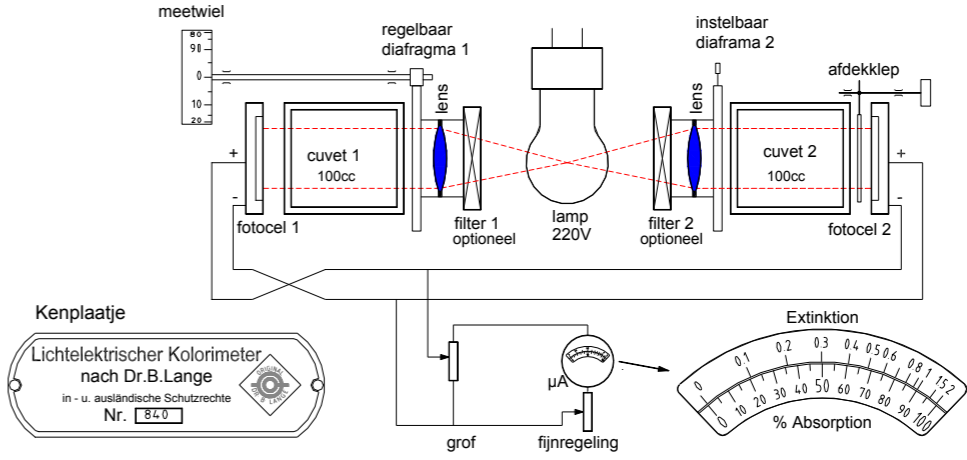
Model 610 Siwe nr. 103


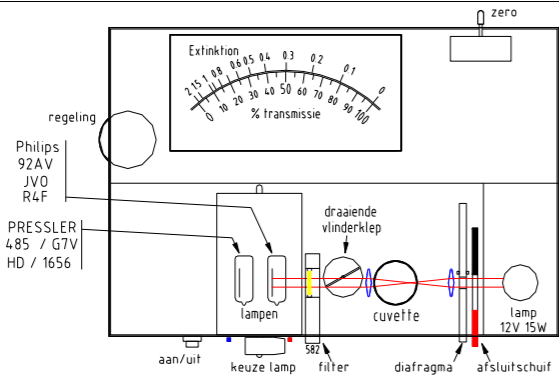
8. ROTAVAPOR


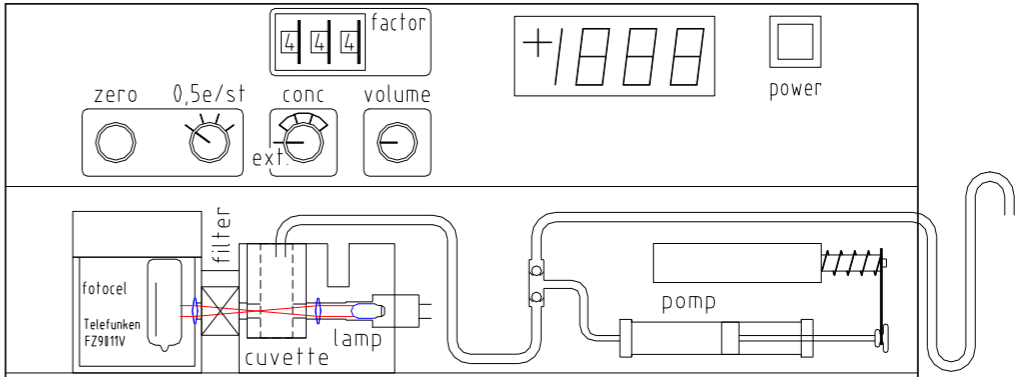
Principe


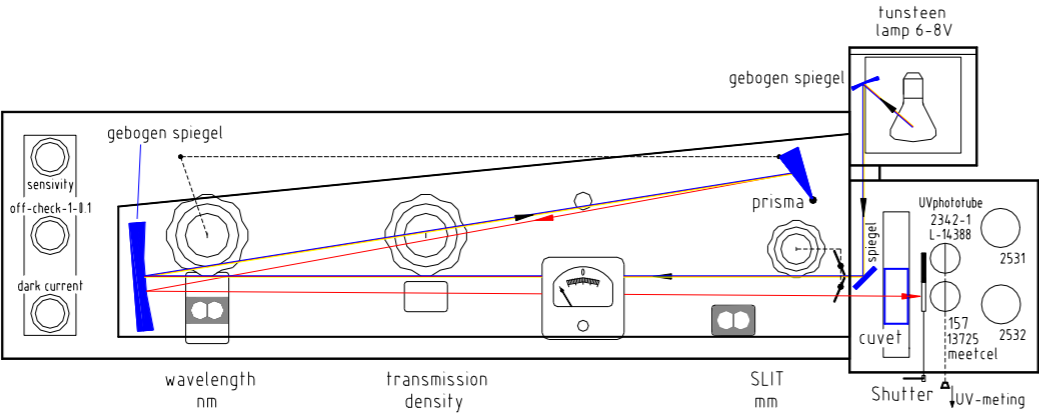
Indampen van extracten.


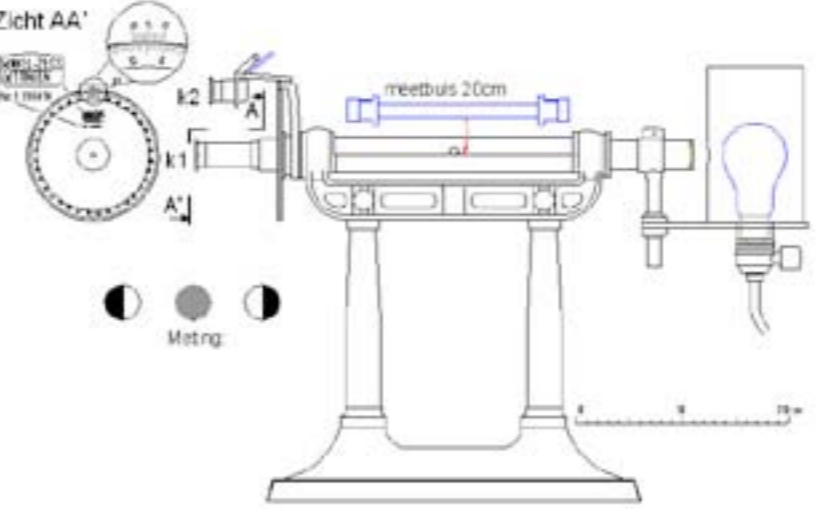
Toestel


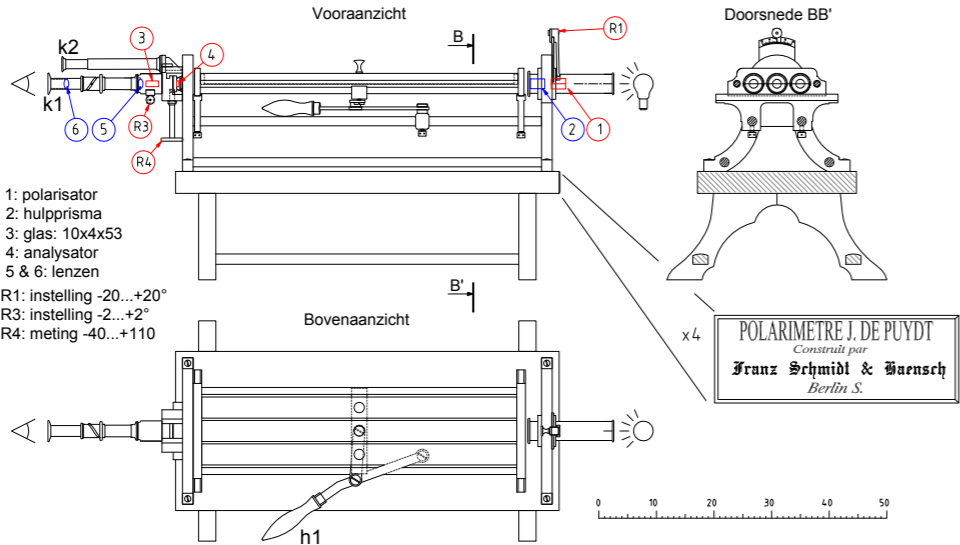
SIWE nr.: 10	Colorimeter B. Lange
Doel:	Bepaling van concentraties door meting van de absorptantie van (bepaalde) kleuren
Type:	"Lichtelektrischer Kolorimeter nach Dr. B. Lange " Nr 840
Foto:	
Elektrisch schema:	
Bouwer:	Dr Bruno Lange Berlin
Bouwjaar:	±1946
Afkomst:	Laboratorium Ministerie van Landbouw
Afmetingen:	LxBxH: 26x16x16 cm
Gewicht:	3,5 kg
Materiaal:	IJzer, aluminium, koperlegeringen, optische elementen: prisma's, lenzen , twee fotocellen
Beschrijving	principe: zie www.bioplek.org/techniekaartenbovenbouw/techniek%7F101colorimeter.html - eventueel gepaste filters aanbrengen en lamp aansteken; - beide cuvetten vullen met gedistilleerd water;
Meting:	
3 methoden:	
1. schaal	1. aflezing op de schaal - meetwiel op nul, zonodig diafragma 2 bijregelen tot de naald op nul staat; - cel 2 afdekken (knop rechts) en 100% regelen met potentiometers - cuvet 2 vullen met de te meten oplossing en schaal aflezen: onderste schaalindeling: absorptiepercentage bovenste schaalindeling: Absorptantie (extinctie)
2. diafragma	2. aflezen op meetwiel 1 , het regelbaar diafragma - diafragma 1 afsluiten tot schaal op nul staat en de absorptie op het wiel aflezen.
3. referentie	3. vergelijken met gekende referentieoplossing - diafragma 2 regelen tot 100% voor de gekende concentratie.
Opmerkingen:	Het gebruik van twee identieke fotocellen maakt de meting ongevoeliger voor schommelingen van de lichtintensiteit van de lamp.
Nwe.bestem.:	Univ. Antwerpen
Opmaak:	AB en KH op 13.3.2006 Laatste wijziging door AB. op 10.4.2012 e-mail: alex.baerts@skynet.be


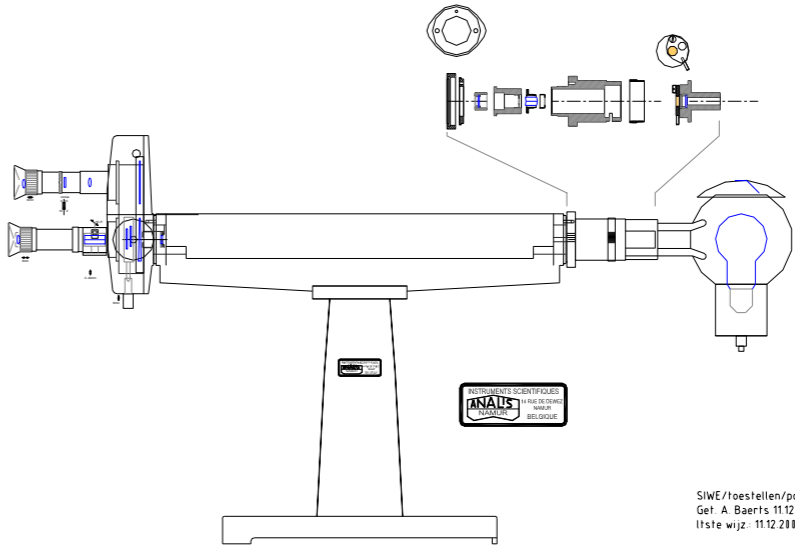
SIWE nr.: 11	Colorimeter - VITATRON UC200S	
Doel	Bepaling van concentraties door meting van de absorptie van (bepaalde) kleuren	
Type:	UC200S Nr. 811020	
Foto :		
Schets:		<p>Voorzien van filters voor volgende golflengten 513 nm groen 520 nm cyaan 582 nm geel 616 nm oranje 630 nm oranjerood 700 nm rood 820 nm infrarood</p>
Bouwer:	Vitatron Holland	
Bouwjaar:	±1960	
Afkomst :	Laboratorium Ministerie van Landbouw	
Afmetingen:	LxDxH: 27x15,5x15,5 cm	
Gewicht:	8 kg	
Materiaal	IJzer, aluminium, koperlegeringen, optische elementen: prisma's, lenzen , twee radiobuizen, twee elektronische printkaarten	
Beschrijving meting	principe: zie www.bioplek.org/techniekkartenbovenbouw/techniek%7F101colorimeter.html - gepast filter plaatsen (tegengestelde kleur als de oplossing); - schakelaar opzetten en zonodig met potmeter achteraan schaal op nul regelen; - met gedistilleerd water in de cuvet schaal op 100% transmissie regelen met diafragma wiel; - lamp afsluiten met schuif en schaal op nul regelen; - oplossing in de cuvet gieten en meting uitvoeren: onderste schaal: transmissiepercentage (transmissie T = transmissiepercentage/100) bovenste schaal: absorptantie A (= extinctie: evenredig met concentratie oplossing)	
Opmerkingen	Toestel is voorzien van een doorstroomcuvet waardoor metingen snel kunnen gebeuren. De afzuiging gebeurt door een vacuümfles met ingebouwd vacuümpompje. Er zijn twee fotocellampen: één gevoeliger voor rood en één gevoeliger voor blauw; met de schakelaar vooraan wordt de juiste fotocellamp voor de lichtstraal gebracht.	
Opmaak:	AB op 13.3.2006 Laatste wijziging door AB en KH op 11.4.2012 e-mail: alex.baerts@skynet.be	


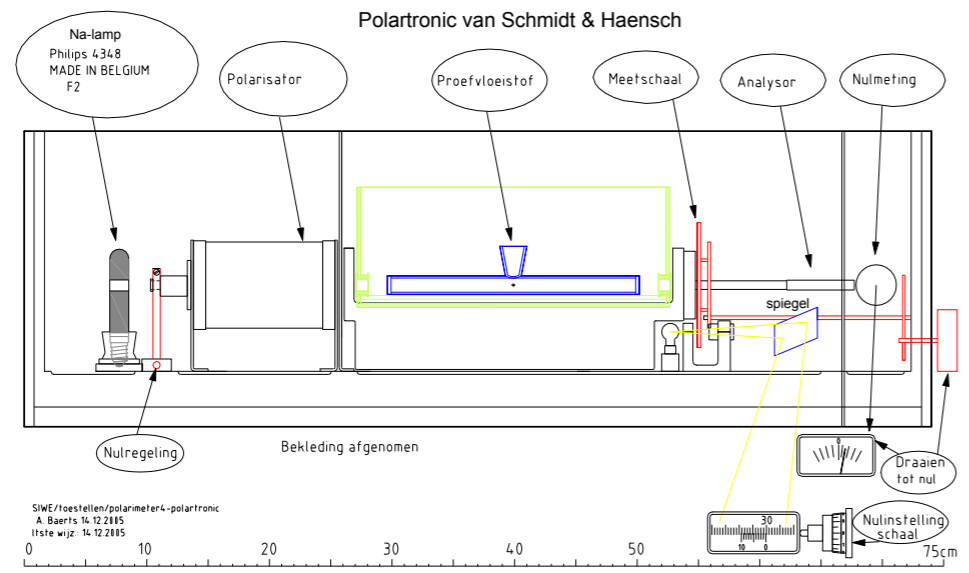
SIWE nr.: 12	Colorimeter WILTEN ES700	
Doel	Bepaling van concentraties door meting van de absorptie van (bepaalde) kleuren	
type:	ES700	
Foto :		
Schets:		<p>Voorzien van verwisselbaar geel filter met golflengte van 546 nm</p>
Bouwer:	verkochte door de Nederlandse firma WILTEN	
Bouwjaar:	±1970	
Afkomst :	Laboratorium Ministerie van Landbouw	
Afmetingen:	LxBxH: 35x23x15 cm	
Gewicht:	5 kg	
Materiaal:	IJzer, aluminium, koperlegeringen, optische elementen: prisma's, lenzen , twee radiobuizen, elektronische printkaarten, IC's en vier 7-segment-LED's fotocellamp Telefunken FZ9011V	
Plaats:		
Beschrijving meting:	principe: zie www.bioplek.org/techniekkartenbovenbouw/techniek%7F101colorimeter.html - gepast filter plaatsen (tegengestelde kleur als oplossing); - met keuzeschakelaar op "ext" wordt de extinctie afgelezen; - met de keuzeschakelaar op stand "conc" wordt mits inbrengen van juiste evenredigheidsfactor rechtstreeks de concentratie aangegeven."	
Opmerkingen	Toestel bevat een eenvoudig pompje waarmee de vloeistof in- en uit de cuvet kan gepompt worden.	
Opmaak:	AB op 15.3.2006 Laatste wijziging door AB. op 1.12.2010 e-mail: alex.baerts@skynet.be	

SIWE nr.: 13	Spectrofotometer Beckman DU
Doel:	Bepaling van concentraties door meting van de absorptie van bepaalde stoffen bij stralingsgolflengten tussen 200 en 2000 nm
Type:	Beckman Model DU serienr. 24770
Foto:	
Schets:	
Bouwer:	National Technical Laboratories South Pasadena California U.S.A. inv.: Société Belge d'optique et d'instruments de précision Gand
Bouwjaar:	1945
Afkomst:	Laboratorium Ministerie van Landbouw
Afmetingen:	LxBxH: 80x18x20
Gewicht:	29 kg
Materiaal:	IJzer, aluminium, koperlegeringen, optische elementen: prisma's, lenzen, elektrische bekabeling 4 radiolampen.
Beschrijving meting:	Toestel aansluiten op batterij van 6V-8V en 115V AC 30' laten stabiliseren. De te meten vloeistof in de cuvet plaatsen. Sluiter (shutter) dichtklappen en met de "dark current"-knop de meter op 0 instellen. Met draaiknop links de gewenste golflengte instellen tussen 2000 (infrarood) en 200 nm (ultraviolet). Dit gebeurt door het mechanisch verdraaien van het prisma. Voor UV-meting, een aparte bron aankoppelen en de UV-fotocel voor opening schuiven. Met de rechter knop kan de opening van de lichtstraal versmald worden. Met de middelste knop draaien tot de meter op 0 staat en de transmissie (0-100%) of/en de Absorbantie (density), een logaritmische schaal evenredig met de concentratie, aflezen.
Nwe bestemm.:	UAntwerpen
Opmaak:	AB en KH op 13.4.2006 Laatste wijziging door AB op 20.4.2012 e-mail: alex.baerts@skynet.be

SIWE nr. 6	Polarimeter Winkel-Zeiss
Doel:	Kwantitatieve bepaling van optisch actieve stoffen (sacharose, glucose, fructose,..) in oplossing door meting van de lichtdraaiing
Type:	1 10818 principe polarimeter van Laurent
Foto:	
Schets:	
Bouwer:	Winkel-Zeiss Gottingen
Bouwjaar:	±1900
Afkomst:	onbekend
Afmetingen:	LxBxH: 58x19x43cm
Gewicht:	7 kg
Materiaal:	Gietijzer, koperlegeringen, optische elementen: prisma's, lenzen
Beschrijving meting:	Bepaling van het gehalte van b.v. glucose in urine Steek de lamp (liefst monochromatisch geel licht) aan en wacht tot zij gestabiliseerd is. Giet de vloeistof in een doorschijnende meetbuis (cuvet) van 20cm. Kijk door de centrale kijker k1 en draai aan de gegradueerde schijf tot het halve-maanvormig beeld links overgaat in een halve-maanvormig beeld rechts. Lees de (hoek-)graden af door kijker k2 m.b.v. nonius; indien nodig corrigeren met de afleeswaarde van een lege meetbuis. Leid het glucosegehalte af uit tabellen rekening houdend met de afgelezen hoekgraden en de temperatuur van de vloeistof. Neem het gemiddelde van drie metingen, eventueel met ijking m.b.v. gekende concentraties.
Opmerkingen:	
Nwe bestem.:	UAntwerpen
Opmaak:	AB en KH op 14.1.2006 Laatste wijziging 20.4.2012 e-mail: alex.baerts@skynet.be

SIWE nr.: 7	Polarimeter J. De Puydt (Schmidt & Haensch)
Doel:	Kwantitatieve bepaling van optisch actieve stoffen (sacharose, glucose, fructose,..) in oplossing door meting van de lichtdraaiing
Type:	Polarimeter van Laurent met slede voor drie cuvetten
Foto:	
Schets:	 <p>1: polarisator 2: hulpprisma 3: glas: 10x4x53 4: analysator 5 & 6: lenzen R1: instelling -20...+20° R3: instelling -2...+2° R4: meting -40...+110</p> <p>Vooraanzicht Doorsnede BB' Bovenaanzicht</p> <p>POLARIMETRE J. DE PUYDT Construit par Franz Schmidt & Haensch Berlin S.</p> <p>h1</p>
Bouwer:	Franz Schmidt & Haensch Berlijn volgens het ontwerp van de Belg J. De Puydt
Bouwjaar:	±1870
Afkomst:	Uit Laboratorium Van Melckebeke Kipdorpevest 21 Antwerpen
Geschenker:	Geschonken door Raymond Van Melckebeke op 12.11.2005
Afmetingen:	LxBxH: 98x39x44cm
Gewicht:	23 kg
Materiaal:	Gietijzer, koperlegeringen, hout, optische elementen: prisma's, lenzen
Beschrijving meting:	Bepaling van het suikergehalte (sacharose) in melasse, suikerbietensap,... Giet de oplossing in een doorschijnende meetbuis (cuvette) van 40cm. Kijk door de centrale kijker k1 en draai aan het meetwiel R4 tot het beeld (linkse halve-maan) overgaat in een rechtse halve-maan en omgekeerd. Lees de draaiing van de lichtstraal af door kijker k2 m.b.v. de nonius. Neem het gemiddelde van drie metingen eventueel met ijking m.b.v. gekende concentraties. Dit toestel is uniek omdat het uitgerust is met een hefboom h1 waarmee drie verschillende cuvettes voor de lens kunnen gebracht worden.
Opmerkingen:	Het toestel is meer dan honderd jaar gebruikt in het Laboratorium Van Melckebeke Antwerpen, eerst door de stichter Edmond Van Melckebeke, later door zijn zoon Raymond, kleinzoon Fernand en achterkleinzoon Raymond. Het gerenommeerd Laboratorium Van Melckebeke was erkend door de Belgische Overheid en was een referentie (departageur) op gebied van de analyse van suiker en melasse. Het laboratorium werd opgeheven in 1970.
Opmaak:	AB en KH op 15.1.2006 Laatste wijziging door AB op 9.11.2011 e-mail: alex.baerts@skynet.be

SIWE nr.: 8	Polarimeter Schmidt & Haensch
Doel:	Kwantitatieve bepaling van optisch actieve stoffen (sacharose, glucose, fructose,..) in oplossing door meting van de lichtdraaiing
Type:	Polarimeter van Laurent Web; www.siwe.be/onzecollectie.php
Foto:	
Schets:	 <p>1: polarisator 2: hulpprisma 3: glas: 10x4x53 4: analysator 5 & 6: lenzen R1: instelling -20...+20° R3: instelling -2...+2° R4: meting -40...+110</p> <p>Vooraanzicht Doorsnede BB'</p> <p>ANALIS Namen</p> <p>SIWE/toestellen/polarimeter2-Analis DW Gel. A Baerts 11.12.2015 1ste wijz. 11.12.2015</p>
Bouwer:	Franz Schmidt & Haensch Berlijn
Bouwjaar:	±1950
Afkomst:	Laboratorium Ministerie van Landbouw die het aankocht bij de firma Analis Namen.
Afmetingen:	LxBxH: 90x18x48cm
Gewicht:	15 kg
Materiaal:	Gietijzer, koperlegeringen, optische elementen: prisma's, lenzen
Beschrijving meting:	Bepaling van het suikergehalte (sacharose) bv. in suikerbietensap. Giet de oplossing in een doorschijnende cuvette (meetbuis) van 20 of 40cm. Kijk door de centrale kijker en draai aan het meetwiel rechts tot het beeld dat bestaat uit een donkere en een heldere halve schijf, egaal grijs is. Lees het suikergehalte af door kijker m.b.v. nonius. 100°S= 34,613 hoekgraden. Neem het gemiddelde van drie metingen eventueel met ijking m.b.v. gekende concentraties. Dit toestel is gebruikt in het labo van het ministerie van Landbouw van ±1950 tot ± 1970, hoofdzakelijk voor de bepaling van zetmeel volgens Ewers in diervoeder.
Opmerkingen:	
Nwe bestem.:	
Opmaak:	AB en KH op 15.1.2006 Laatste wijziging: 4.11.2011 e-mail: alex.baerts@skynet.be

SIWE nr.: 9	Polarimeter Polartronic van Schmidt & Haensch
Doel	Kwantitatieve bepaling van optisch actieve stoffen (sacharose, glucose, fructose,..) in oplossing door meting van de lichtdraaiing
type:	Elektronische polarimeter met Na-lamp
Foto :	 <p style="text-align: center;">met afgenomen deksel; Na-lamp brandt</p>
Schets:	 <p style="text-align: center;">Polartronic van Schmidt & Haensch</p> <p>Na-lamp Philips 4348 MADE IN BELGIUM F2</p> <p>Polarisator</p> <p>Proefvloeistof</p> <p>Meetschaal</p> <p>Analysor</p> <p>Nulmeting</p> <p>spiegel</p> <p>Nulregeling</p> <p>Bekleding afgenomen</p> <p>Draaien tot nul</p> <p>Nulinstelling-schaal</p> <p>75cm</p> <p>SIWE/roestellen/polarimeters-polartronic A. Baerts 16.12.2005 1ste wijz. 16.12.2005</p>
Bouwer:	Franz Schmidt & Haensch Berlijn
bouwjaar:	±1970
Afkomst :	Laboratorium Ministerie van Landbouw
Afmetingen:	LxBxH: 75x27x23cm
Gewicht:	23 kg
Materiaal	IJzer, aluminium, koperlegeringen, elektronische kaarten, optische elementen: prisma's, lenzen
Plaats	
Beschrijving meting	<p>Bepaling van het suikergehalte (sacharose) bv. in suikerbietensap. Giet de oplossing in een doorschijnende cuvet (meetbuis) van max. 20cm. Draai met het meetwiel aan de rechterkant tot de naald van de μA-meter in het midden staat. Lees de hoekgraden af op het schermje onder de μA-meter en leid het suikergehalte af uit tabellen, rekening houdend met de temperatuur. Dit toestel is gebruikt in het labo van het Ministerie van Landbouw van 1970 tot ± 1995</p>
Opmerkingen	
Opmaak:	AB op 15.1.2006 Laatste wijziging door AB. op 17.1.2009 e-mail: alex.baerts@skynet.be

SIWE nr.: 125	Gaschromatograaf
Doel	Kwalitatieve en kwantitatieve bepaling van vluchtige stoffen
Type:	850-401-902
Foto Schets	
Bouwer:	Du Pont Instruments USA
Bouwjaar:	ca 1975
Afkomst :	Laboratorium van Economische zaken
Afmetingen:	ca BxDxH: 100 x 55 x 60
Gewicht:	ca 60 kg
Materiaal	IJzer, koper, elektrische componenten
Werking	Met behulp van een injectiespuit brengt men het mengsel (bv. planten- of vetextract) in de kolom (spiraal) die door een oven op een bepaalde temperatuur gebracht is. De vluchtige stoffen verdampen en worden door het draaggas door de kolom naar de detector getransporteerd. De gescheiden stoffen wordt door een detector (bv. op basis van vlamionisatie of elektronenvang) gedetecteerd en het signaal wordt onder vorm van pieken geregistreerd. Met vergelijking met ijkoplossingen kan men de identiteit en de hoeveelheid bepalen.
Staat:	goed
Opmerking:	
Nwe bestem.:	
Opmaak:	A.B. en K.H. op 7.1..2011 - laatste aanpassing: 17.4.2012 e-mail: alex.baerts@skynet.be

SIWE nr.126	Vloeistof-chromatograaf	Liquid chromatograph
Doel	Kwalitatieve en kwantitatieve bepaling van vloeistoffenuchtige stoffen	
Type:	Preparative HPLC (High performance liquid chromatography) System Model 830931-902	
Foto Schets		
Bouwer:	DuPont Instruments USA	
Bouwjaar:		
Afkomst :	VUB	
Afmetingen:	BxDxH: 110x62x40 cm	
Gewicht:	±100kg	
Materiaal		
Werking	Men injecteert de te onderzoeken oplossing (extract, bloed, ...) met een microspuit in een geschikte kolom. Onder hoge druk worden producten en stoffen gescheiden met solventen. Met een geschikte detector (colorimeter, massaspectrometer,...) worden deze gedetecteerd. Door vergelijking met standaarden worden ze geïdentificeerd en kwantitatief bepaald. Dit is momenteel de meest gebruikte techniek in de analytische chemie.	
Opmerkingen		
Opmaak:	K.H. 8.10.2010 - laatste aanpassing: 13.06.2012 e-mail: alex.baerts@skynet.be	

SIWE nr.: 101	Vlamfotometer
Doel	Bepalen van het gehalte aan alkali- en aardalkalimetalen in waterige oplossingen
Type:	Eppendorf
Foto schets:	
Bouwer:	Eppendorf (Ingevoerd door Merck)
Bouwjaar:	rond 1980 Gift van N.V. Oleotest, Antwerpen
Materiaal:	metaal , kunststof, elektrische onderdelen,...
Werking:	Men start het apparaat door de vlam aan te steken; na stabilisatie stelt men de lichtmeter op nul. Men sproeit een oplossing van alkali- en aardalkalimetalen in een vlam. Door de verhitting zullen kalium, natrium en calcium licht van een bepaalde golflengte uitzenden (bv. natrium=geel). Door filters te plaatsen voor de lichtgevoelige cel kan men het uitgezonden licht specifiek meten. Met behulp van standaardoplossingen maakt men een ijklijn. Daarna spuit men de onbekende oplossing in en bepaalt men het gehalte met deze ijklijn.

SIWE nr.: 103	Reflectiefotometer (Photoelectric Reflection meter)
Doel:	Meting van het weerkaatste licht (bv. op de huid) bij verschillende golflengten
Type:	Model 610 nr 7508 110V
Foto Schets:	
Bouwer:	Photovolt Corporation New-York Invoerder: Analis Namen
Bouwjaar:	ca. 1950
Herkomst:	ex-centraal laboratorium FOD Economische Zaken
Afmetingen:	BxDxH: 36x22x17 cm
Gewicht:	7 kg
Materiaal:	hout, kunststof, staal, glas, elektrische componenten
Werking:	<p>De reflectiefotometer bestaat uit een lamp (7,2V 15W), enkele glasfilters (rood, groen en blauw), een fotocel en een galvanometer met schaal 0-100.</p> <p>De lamp, de filter en de fotocel zitten in de zwarte meetskop; de voeding, de regeling en de galvanometer zijn in de houten behuizing ingebouwd.</p> <p>Het toestel werkt zowel op 110V AC als op batterij 7-9V.</p> <p>Instelling: men steekt de gewenste filter in de meetskop en stelt de galvanometer op nul bij een zwart oppervlak en op 100 met een wit oppervlak. (1)</p> <p>Meting: men houdt de kop tegen het te meten oppervlak (bv huid) en leest de reflectie af op de schaal van 0 tot 100.</p> <p>(1): juiste ijkprocedure niet teruggevonden.</p>
Opmerkingen:	Dit toestel is lange tijd het standaard toestel voor reflectiemetingen geweest.
Opmaak:	K.H. en A.B. op 1.6.2010 - laatste aanpassing: 20.4.2012 e-mail: alex.baerts@skynet.be

SIWE nr.: 97	Rotavapor
Doel:	Indampen van extracten
Type:	Rotavapor R11 en Water Bath Büchi 461
Foto Schets:	
Bouwer:	Büchi Laboratoriums-Technik AG 9230 Flawil Zwitserland
Bouwjaar:	±1970
Herkomst:	Laboratorium van economische zaken ± 2000
Afmetingen:	BxDxH: 46x40x81 cm
Gewicht:	17 kg
Materiaal:	Metaal, glas, kunststof, elektrische componenten
Werking:	<p>Men stelt het waterbad in op de gewenste temperatuur met de schakelaar op de zijkant rechts. Het vloeibare extract wordt in een rondbodemige kolf gebracht. Deze kolf wordt verbonden met de evaporator, die in verbinding staat met een vacuümpomp (vroeger een waterstraalpompe, nu een mechanische pompe). De vloeistof verdampt tijdens de rotatie van de kolf in het warm-waterbad (snelheid is instelbaar met de knop in het midden) en de afkoeling, die hierdoor wordt veroorzaakt, wordt gecompenseerd door het waterbad. De vrijgekomen dampen worden gekoeld door een spiraalkoeler en opgevangen in de opvangkolf onderaan.</p>
Opmerkingen:	
Opmaak:	K.H. en A.B. op 1.6.2010 - laatste aanpassing: 2.7.2010 e-mail: alex.baerts@skynet.be

10. PRAKTISCHE VOORBEELDEN

1. BEPALING VAN VET

Onder (ruw) vet verstaat men alle verbindingen die oplossen in organische solventen zoals benzeen, diethyl-ether, tetrachloorkoolwaterstof, perchloorethyleen, petroleumbenzine,....

Eerst volstond koude extractie met oproeren en filtratie, later werd warme extractie toegepast (reflux) en tenslotte gebruikt men warme druppelextractie met continu of discontinu vervangen van de vloeistof.

Aangezien door bepaalde fabricatieprocessen het vet niet meer beschikbaar werd (getoaste soja voor hondenvoeder), werd na een tiental jaar discussie door de EU besloten dat alleen een extractie, gevolgd door een hydrolyse en een tweede extractie met petroleumether nodig is om het totale vetgehalte te bepalen.

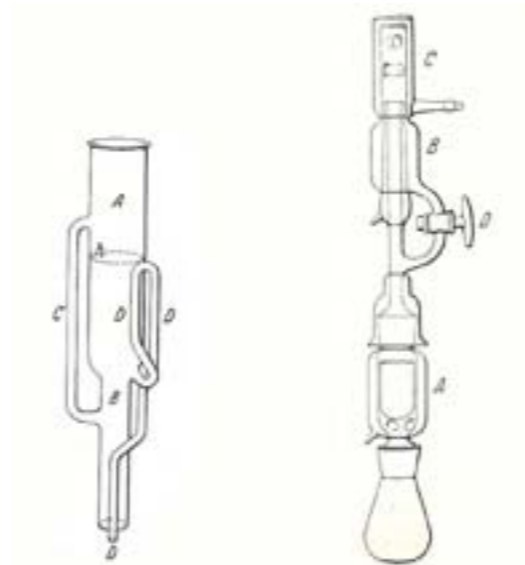


Fig. 10.1.1 Toestel volgens Soxhlet (links) en toestel volgens Twisselmann (rechts)

2. BEPALING VAN STIKSTOF: ORGANISCH GEBONDEN OF TOTAAL RUW EIWIJ

VÒOR KJELDAHL (1883)

De gebruikelijke methoden waren langdurig en arbeidsintensief:

- J.B. Dumas (1831): omzetting tot stikstof in aanwezigheid van koperoxide in kool-dioxydeatmosfeer en verhitting tot roodgloeiend. De bepaling van het volume gas gebeurt met een gasometer.

- Varrentrap en Will (1841): het staal wordt gemengd met soda-kalk en zorgvuldig verhit tot roodgloeiend. Er ontstaat ammoniak, die wordt opgevangen en meestal getitreerd met zwavelzuur (figuur 10.2.1).

Aangezien dit droog gebeurt is het moeilijk om kwantitatieve en reproduceerbare resultaten te bekomen.

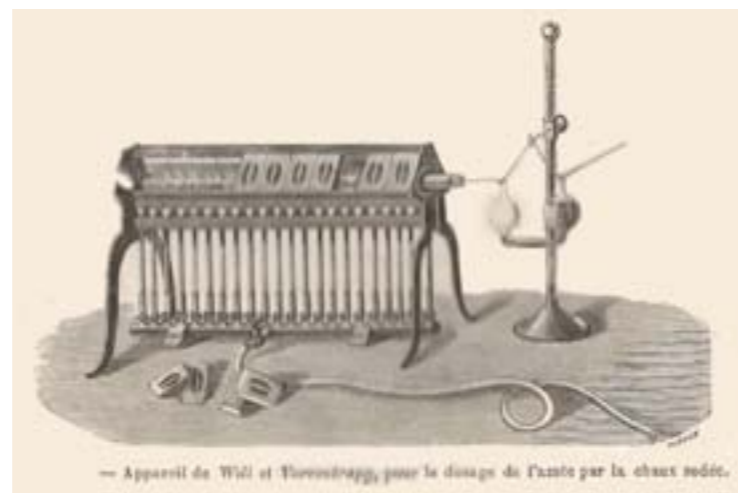


Fig. 10.2.1 Varrentrap en Will

SINDS KJELDAHL

De mineralisatie (fig 10.2.3) gebeurt hier door verhitting van zwavelzuur, onder toevoeging van een katalysator (kwik en -verbindingen, kopersulfaat, selenium, antimoon,...), kaliumsulfaat om het kookpunt te verhogen en een oxiderend middel (kaliumpermanganaat). De eenvoud, snelheid, nauwkeurigheid en juistheid veroorzaakten een zeer snelle introductie van de methode in (routine) laboratoria: zie de publicatie van de directeur van het "Staatslaboratorium" in Leuven (fig. 10.2.2) die gedurende 100 jaar gevolgd werd. De vorm van de kolven is zeer efficiënt: de lange hals zorgt voor een goede reflux.

Sinds 1980 wordt de mineralisatie uitgevoerd in rechte buizen die in een blokverwarmer elektrisch verhit worden waardoor een meer nauwkeurigere temperatuurregeling mogelijk is. De zure dampen worden afgezogen door een waterstraalpomp (die in het Rijksont-ledingslaboratorium van Antwerpen in een gesloten circuit werkte). Hierdoor is een belangrijke plaatswinst mogelijk: zie foto van Kjeldahl fig. k.o.7.



Fig. 10.2.2 Publicatie Paul Claes 1887

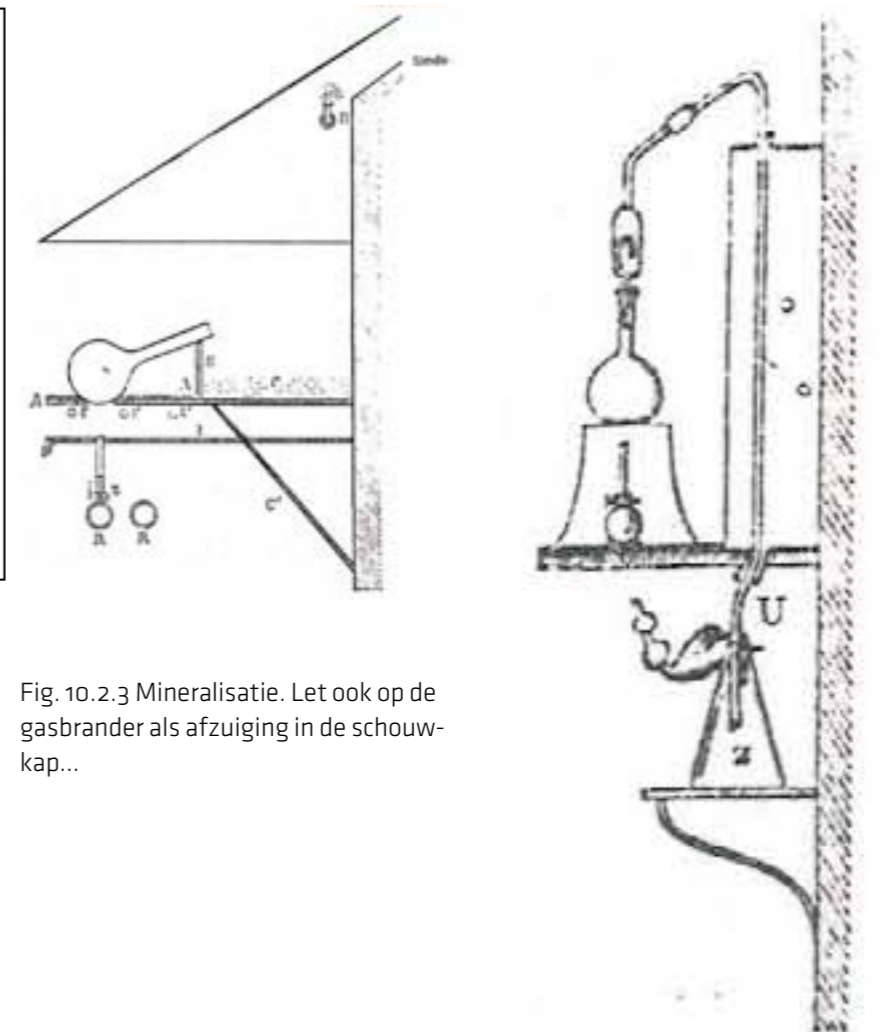


Fig. 10.2.3 Mineralisatie. Let ook op de gasbrander als afzuiging in de schouwkap...

Fig. 10.2.4 Distillatie van ammoniak

Uit zeer talrijke studies blijkt dat de verhouding zwavelzuur/ kaliumsulfaat zeer belangrijk is. De destillatie van de gevormde ammoniak gebeurt door verhitting met een bunsen-brander: door de grote temperatuurverschillen binnen en buiten de kolf en de alkalische inhoud worden het glaswerk aangetast en moet dan ook frekvent vervangen worden, zie fig. 11.2.4.

Nochtans werd reeds in 1913 stoomdestillatie voorgesteld, zie fig. 10.2.5.

De bepaling gebeurt tegenwoordig volautomatisch.

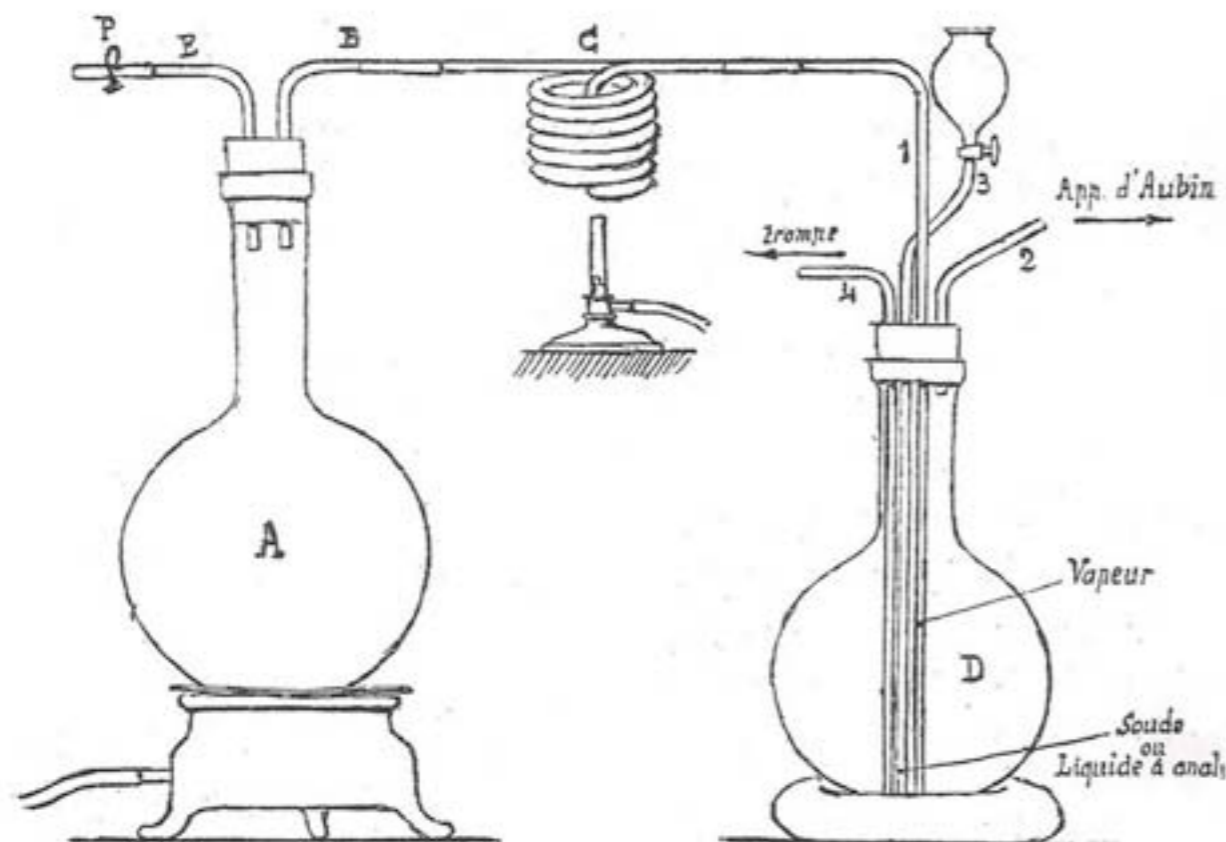


Fig. 10.2.5 Stoomdestillatie 1913, dit principe wordt nu nog altijd toegepast

**DEELNEMERS KVCV – KNCV STUDIEDAG 19 NOVEMBER 2011
« OPKOMST VAN DE INSTRUMENTELE CHEMISCHE ANALYSE »
KVCV SECTIE HISTORIEK – KNCV CHEMIE HISTORISCHE GROEP
LOCATIE: MUSEUM VOOR DE GESCHIEDENIS VAN DE
WETENSCHAPPEN, UNIVERSITEIT GENT**

Akkermans, Roy	ROC Leeuwenborgh Opleidingen, Sittard
Arlman, Robert	CHG
Astaes, Mieke	KVCV
Baerts, Alex	SIWE
Balduck, Paul	KVCV
Brandt, Ludo	KVCV, Katholieke Universiteit Leuven
Busson, Roger	KVCV, Katholieke Universiteit Leuven
Celis, Sigrid	ZNA Klinisch Labo Site Middelheim, Antwerpen
Dams, André	KNCV – DAC
Dams, Richard	Universiteit Gent
Decock, Yves	KVCV
Deelstra, Hendrik	KVCV, Universiteit Antwerpen
Dieltjes, Marc	FAVV
Dijk, Jacob Van	CHG
Doorn, M.C.H. Van	KNCV
Elion-Gerritsen, Wiveka	KVCV, Hist. Com. Ned. Ver. Klinische Chemie
Engelborghs, Yves	KVCV, Katholieke Universiteit Leuven
Everts, Shanie	ROC Leeuwenborgh Opleidingen, Sittard
Feryn, Lieve	-
Freeman, Jenny	Erasmus Hogeschool, Brussel
Galan, Leo De	Technische Universiteit Delft
Goedknecht, Ruud	KNCV – Sectie Analytische Chemie
Gruijter, Jan De	KNCV, Fontys Lerarenopleiding, Tilburg
Gruijter, De (mevrouw)	-
Haustraete, Karel	SIWE
Hellings, Marcel	-
Herold, Ruud	CHG – Shell
Houthaeve, Tony	KVCV – Chevron Philips Chemicals, Tessenderlo
Huyge, Luc	-
Jinhua, Li	BASF Antwerpen N.V.
Keulen, G.	CHG – ROC Leeuwenborgh Opleidingen, Sittard
Kinnaes, Ann	Katholieke Universiteit Leuven
Klinkenberg, H.A.H.	KNCV – DSM
Kock, Bart De	Gilson International BV
Kuijper, F.	-
Lepoivre, Arsène	KVCV – Universiteit Antwerpen
Lippens, Mia	Katholieke Hogeschool Sint-Lieven, Gent
Loo, Koen Van	KVCV
Meeus, Marc	-
Meijer, Jan	KNCV
Mooij, Joke	Rabobank Nederland
Mortier, Jean-Marie	KVCV
Mortier, Tom	KVCV – Katholieke Universiteit Leuven
Nibbering, Nico	Vrije Universiteit Amsterdam
Oudemans, G.J.	GHG
Oudemans (mevrouw)	-

Pape, Arnold De	FAVV
Peek, H.	Hist. Comm. Ned. Ver. V. Klinische Chemie
Peumans, Lia	-
Poulis, Joan	TNO, Zeist
Rockefeller, Ben	-
Ruiter, Ad	KNCV
Schoen, Lida	-
Schoonenberghe, Eric Van	KVCV - Katholieke Hogeschool Sint-Lieven, Gent
Segers Danny	Museum voor de Gesch. Van de Wetenschappen, UGent
Senten, Rudy	KVCV
Sterkx, Jan	-
Vandeputte, Matthias	KVCV
Vanhecke, Marina	Katholieke Hogeschool Limburg
Veen, Rob Van	CHG - Technische Universiteit Eindhoven
Viaene, Patrick	SIWE - Hogeschool Gent (School of Arts - KASK)
Vree, P.H.	CHG
Vries, Antoine De	-
Vucht, Gerard Van	KNCV
Wils, Eric	CHG

KLEURENKATERN

1. FOTO'S UIT TEKSTEN



Fig. k.o.7 Reclameaffiche voor moderne apparatuur met Kjeldahl in zijn labo

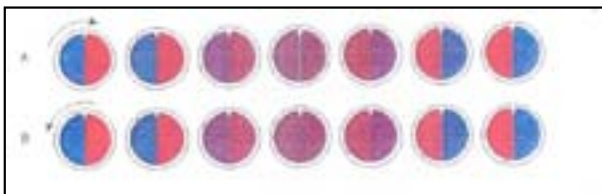


Fig. k2.4 Aflezing van het eindpunt: als beide schijven identiek van kleur en lichtsterkte zijn



Fig.k.2.5 Polarimeter , Foto uit Links oder Rechts
W.G Pohl



Fig. k.4.5 Colorimeter Duboscq, resp. voorkant, achterkant en detail afleesschaal



Fig. k.4.6 Polarimeter C. Reichert Wenen met rechts detail afleesschaal

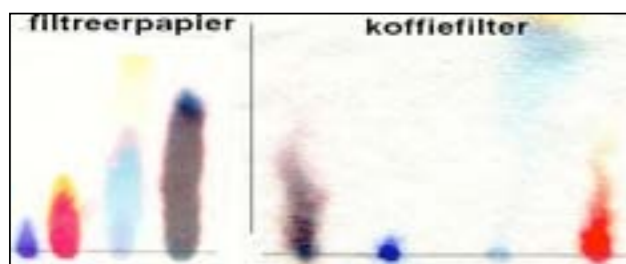


Fig. k.5.1 Een kleuranalyse

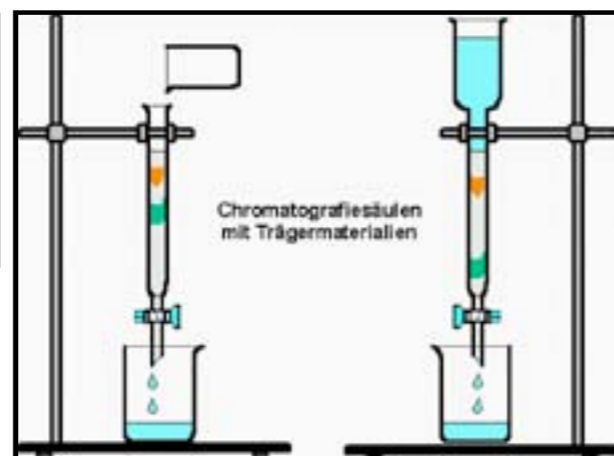


Fig. k.5.2 Kolomchromatografie

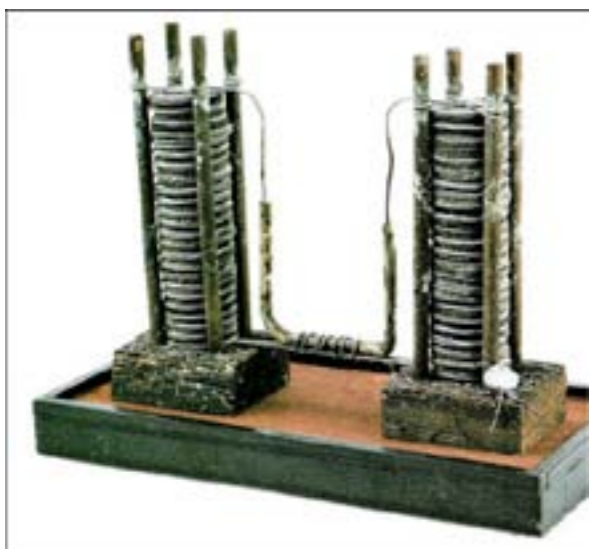


Fig. k.8.2 Metaalplatenzuil (1800) en elektrolysetoestel van Alessandro Volta (1745-1827)



Fig. k.8.5 Elektrolysetoestel van Humphry Davy (1778-1819)

2. FOTO'S UIT COLLECTIE SIWE



Laboratoriumtafel 1897 Collectie Siwe Oorsprong ROLA



Densitometer
1900



Colorimeter volgens Dr Lange
1940



Gas-chromatograaf
1980

3. FOTO'S VAN SIWE-TENTOONSTELLING



Vlamfotometer (Histaruz)

Polarimeter De Puydt
Extractiebuizen

pH-meter
Catalogi



Polarimeters



Colorimeter Spectrofotometer Beckman DU