

Werken aan scheikunde

*24 memoires van hen die de
Nederlandse Chemie
deze eeuw groot hebben gemaakt*

Uitgegeven door Delftse Universitaire Pers in 1993.
(Copyright 1993 by Delft University Pers).

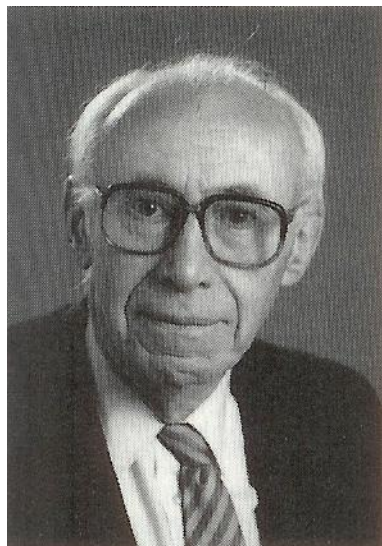
Met toestemming van IOS Press, Amsterdam
op de KNCV/CHG website geplaatst.

Hoofdstuk

J.A.A. Ketelaar
Leven van een scheikundige
(Oorspronkelijke pagina's: 89-97)

Leven van een scheikundige

J.A.A. Ketelaar



- 21 april 1908 *geboren te Amsterdam*
- 1920-1925 *2e HBS met 5 jc; Roelof Hartplein Amsterdam*
- 1923-1933 *studie scheikunde, Universiteit v. Amsterdam*
- 1929-1934 *assistent Prof.dr. A. Smits*
- 1933 *promotie tot Doctor Wis- en Natuurkunde Universiteit van Amsterdam*
(cum laude)
- 1934-1940 *hoofdassistent en conservator bij Prof.dr. A.E. van Arkel, Fysische en*
Anorganische Chemie, Rijksuniversiteit Leiden
- 1940-1941 *lector Fysische en Anorganische Chemie, in het bijzonder de*
propaedeuse
- 1941-1960 *hoogleraar Fysische Chemie, Chemische Thermodynamica en*
Chemische Kristallografie, Universiteit van Amsterdam
- 1958 *lid Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen*
- 1960-1978 *buitengewoon hoogleraar Elektrochemie, Universiteit van Amsterdam*
- 1960-1973 *directeur research, Koninklijke Nederlandse Zoutindustrie Hengelo,*
later Coördinator research AKZO
- 1973-1978 *adviseur AKZO*
- 1975-1983 *lid en Voorzitter Waterstof-commissie EEG*
- 1975-1986 *expert Afdeling Energie EEG te Brussel*

werkterrein: fysische chemie

Ik werd geboren te Amsterdam op 21 april 1908 als oudste kind van Mr. A.J. Ketelaar, inspecteur van het onderwijs te Amsterdam en L.C.M. Ketelaar-Struycken, ook zij sterk betrokken bij het onderwijs.

Na de lagere school ging ik naar de 2de HBS met 5 jc aan het Roelof Hartplein, waar ik in 1925 eindexamen deed. Scheikunde kreeg ik van een uitmuntende leraar, Dr. P.J. Wuite (1881-1940), leerling van Bakhuis Roozeboom [1]. In de 3de klas was ik al begonnen met chemische proefjes, thuis op een zolderkamer. Het stond dan ook al gauw voor mij vast, dat ik scheikunde zou gaan studeren.

Mij trokken in het bijzonder chemische fabrieken. Op advies van Dr. Wuite viel de keuze tussen de Technische Hogeschool Delft en de Universiteit van Amsterdam op de laatste, omdat hij aantoonde, dat een groot deel van zijn mede-studenten in de industrie werkten en dat hoogleraren, zoals Smits en Wibaut begonnen waren als scheikundigen op gasfabrieken, toen verreweg de talrijkste chemische industrie.

Zo werd ik dan in 1925 ingeschreven als student met scheikunde als hoofdvak met natuurkunde en wiskunde als bijvakken en ook nog mineralogie. Veel dagen in mijn HBS-tijd en ook aanvankelijk nog in mijn studieperiode, heb ik gewijd aan botaniseren op vele kampeertochten met vrienden, ook in België en Duitsland als lid van de NJN (Nederlandse Jeugdbond voor Natuurstudie). Ook verzamelde en determineerde ik zwerfstenen.

Wiskunde kregen de chemici van de astronoom A. Pannekoek. Het was toen en nog lang daarna de opvatting van de chemische afdeling, dat dit onderwijs niet door een mathematicus pur sang moest worden gegeven. Als liefhebberij volgde ik echter ook de 'echte' wiskunde, onder andere van Mannoury. Nooit heb ik vriendelijker, zachtzinniger mensen ontmoet dan deze twee 'communisten'. Amsterdam was toen ook wel de enige universiteit in Nederland, waar beiden tot hoogleraar konden worden benoemd, door de gemeenteraad!

Voor het kandidaatsexamen waren er de colleges organische chemie van J.P. Wibaut (1886-1967) en die over fysische en anorganische chemie van de lector E.H. Buchner (1880-1967). Ieder college-uur werden er experimenten uitgevoerd door de altijd aanwezige college-assistent. Dit alles in de grote collegezaal van het indertijd voor Van 't Hoff gebouwde 'Chemisch Laboratorium', een paar jaar geleden door brand verwoest. De overwegend analytische practica van Buchner vonden plaats in het in de Amsterdamse stijl van architectuur gebouwde, houten gebouw op hetzelfde terrein.

In mijn tweede jaar kreeg ik van Buchner reeds een onderzoekje opgedragen over de snelheid van de oxidatie van sulfiet-oplossingen door lucht-zuurstof onder de invloed van positieve en negatieve katalysatoren. Dit onderzoek gebeurde in een afzonderlijk lokaal, waar ook gewerkt werd door Dr. J.R. Katz (1880-1938) [2]. Katz was één van de merkwaardigste mensen, die ik in mijn studietijd leerde kennen, gepromoveerd in de scheikunde, maar ook in de geneeskunde. Uitvinder van het vers houden van brood door bewaring bij lage temperatuur, maar ook vond hij dat rubber in gerekte toestand een quasi-kristallijn röntgen-beeld vertoont, in tegenstelling tot de toenmalige opvatting van de colloïdale aard, maar wel een bewijs van de aanwezigheid van polymere macromoleculen, zoals Staudinger verdedigde. Als psychiater behoorde hij tot de kring van C.G. Jung.

Na het afleggen van het kandidaatsexamen in 1927 begon ik de colleges te volgen van A. Smits (1870-1948), zeer uitgebreid over fasenleer, maar ook over reactie-kinetica, dit nogal formeel.

Een hoogtepunt waren de colleges van de lector J.M. Bijvoet (1892-1980) over 'chemische' thermodynamica, immers fysische leden van de faculteit vonden dat thermodynamica als zodanig onderdeel was van hun leeropdrachten. Een kwart eeuw eerder was er een ten dele analoog probleem met Van Laar versus Van der Waals Sr. [3]. Hetzelfde adjectief werd nodig geacht voor het tweede deel van zijn leeropdracht 'chemische' kristallografie, nu waren het de geologen, die deze 'beperking' nodig vonden. Van hem heb ik het meeste geleerd in mijn studietijd.

Theoretische natuurkunde gaf J.D. van der Waals Jr. (1873-1971), voornamelijk gaskinetica. P. Zeeman gaf een mooi college over de theorie van de spectra. Opvallend was, dat deze vriendelijke, bescheiden man nooit het woord Zeeman-effect in de mond nam, het was steeds het 'magneto-optische effect'.

In 1930 kreeg ik een assistentschap bij Smits, belast met het practicum fysische chemie, dat alle kandidaten direkt na het examen volgden, Ik was daarin geheel zelfstandig en zo kon ik nogal eens kleine onderzoekjes laten doen.

In die tijd beantwoordde ik een prijsvraag van de THD over kleurmeting. In plaats van de intuïtieve, op vage onderstellingen berustende, toen populaire, kleurenleer van W. Ostwald, ontdekte ik dat de later zo beroemde E. Schrödinger van de golftheorie van de materie, als jeugdwerk de exacte theorie van de kleurenruimte had gegeven als een drie-dimensionale niet-euclidische ruimte, werk dat in die tijd vrijwel onbekend was gebleven. Ik beschreef wel een exacte methode om inderdaad kleuren te meten, maar voor realisatie van het instrument ontbrak mij gelegenheid, tijd en geld [4].

Als nevenrichting koos ik elektrochemie bij A.H.W. Aten Sr. (1877-1950) een inspirerende docent en experimenter; apparaten, zoals een radiobuis-elektrometer om potentialen met een glasmembraan te meten, moest je zelf maken.

Ook voor de röntgenkristallografie was een belangrijk deel van de tijd gewijd aan de steeds herhaalde montage van de gasgevulde röntgenbuizen met koude, holle kathode. Dit werk diende als basis voor mijn dissertatie getiteld: 'Monomorphe overgangen in de kristalstructuren van zilverkwikjodide, aluminiumfluoride en natriumnitrat'.

De cum laude promotie geschiedde op 2 juli 1933, een dag minder dan drie maanden na het doctoraal-examen.

In de kristalstructuur van de modificatie van Ag_2HgI_4 boven 50°C vond ik, dat de twee zilverionen over vier plaatsen in de cel verdeeld moesten zijn. Dit werd bevestigd door mijn vondst van een hoge ionen-geleiding, die reeds bij 30°C merkbaar werd. Metingen van de soortelijke warmte gaven een analoog beeld: eerst een continue toename, gevolgd door een heterogene overgang. Mijn leermeester Smits was als wetenschapper een merkwaardig man. Hij werkte sterk gericht op een opvallend resultaat en daarbij ging hij geen experimentele moeilijkheid uit de weg.

Zijn laboratorium muntte uit door goede werkplaatsen. Smits paste snel nieuwe methoden toe, waarvoor hij goede mensen aantrok, Bijvoet voor röntgenanalyse, Gerding voor het Raman-effect. Smits wilde zo bewijzen vinden voor zijn 'Theorie der Allotropie',

gebaseerd op de hypothese van algemene aanwezigheid van meer dan één molecuulsoort, ook in een zuivere stof. Bij snelle instelling van het inwendige evenwicht gedroeg de stof zich toch schijnbaar als een unair systeem.

In Leiden was in 1934 A.E. van Arkel (1893-1976) benoemd tot opvolger van F.A.H. Schreinemakers. Hij trof een praktische leeg laboratorium aan; voor hem, komende uit het Natuurkundig Laboratorium van Philips, moet dit wel een schok zijn geweest. Zo kon ik dan ook in september 1934 bij hem worden aangesteld, eerst als hoofdassistent, later als conservator met als taak de invoering van de röntgenanalyse.

In Leiden werd ik toegelaten als privaat-docent in de 'chemische' kristallografie, net zoals boven vermeld over de leeropdracht van Bijvoet. De openbare les in 1936 was getiteld: 'Röntgenanalyse en chemie' [5].

De zeven jaren in Leiden waren vruchtbaar en leerzaam, onder andere door het regelmatig bezoek van het Ehrenfestcolloquium en mijn vriendschap met H.A. Kramers.

In 1937 verwierf ik een beurs om in de Verenigde Staten te gaan werken bij Linus Pauling aan het California Institute of Technology te Pasadena. In 3,5 maand heb ik daar hard gewerkt in een zeer stimulerende omgeving bij de grootste chemicus, die ik ooit heb ontmoet. Zelf heb ik daar ook vaak 's nachts gewerkt aan elektronen-diffractie onder andere van NOCl en $(\text{PNC1}_2)_4$. Naast experimentele onderwerpen heb ik ook van Pauling veel quantumchemie geleerd en zo berekeningen uitgevoerd over het karakter van de C-C1 bindingen in gesubstitueerde etheen- en benzeenverbindingen. Vergelijkingen van de 5de graad moesten worden opgelost met een elektrisch aangedreven mechanische rekenmachine.

Bij één van de laatste koninklijke besluiten op Nederlandse bodem werd ik met ingang van 1 september 1940 benoemd tot lector anorganische en fysische chemie, in het bijzonder de propaedeuse, als opvolger van Dr. W.P. Jorissen (1869-1959). Ik waardeerde hem om zijn werk over gas- en stofexplosies; een waardering, die wellicht in Leiden niet algemeen werd gedeeld.

De belangstelling voor de vaste stof ging meestal verder dan alleen de bepaling van de kristalstructuur, hoewel deze wel de basis vormt voor verder begrip. In de laatste jaren in Leiden was ik begonnen met het onderzoek van infrarode absorptiespectra van kristallen, vooral met betrekking tot waterstofbruggen. Een bijzonder sterke brug, is er, blijkens de zeer korte afstand, in het bifluoride-ion, HF_2^- en DF_2^- . Voor de bereiding van de laatste had ik, gelukkig nog juist voor de inval in Noorwegen, zwaar water kunnen aanschaffen.

Reeds in de loop van 1939 was ik gepolst over de opvolging aan de Universiteit van Amsterdam van Smits, die in 1940 zou aftreden. Door oorlog en bezetting zou het evenwel tot 1941 duren tot ik op voordracht van curatoren benoemd werd tot hoogleraar met de leeropdrachten, zowel van Smits voor fysische chemie als die van Bijvoet, ook toen bezuiniging!

Voor de chemische thermodynamica eiste ik, dat ik ook college aan de kandidandi zou geven, terwijl ik in feite de chemische kristallografie aan Dr. C.H. MacGillavry als conservator mocht overlaten. Zo keerde ik na 7 jaar weer terug op mijn vertrouwde stek, maar wel in moeilijke omstandigheden. Gelukkig kon ik de infrarood-spectrometer eerst te leen krijgen uit het gesloten Leidse laboratorium. Toen daar een Duitser ging werken

kwam er snel een einde aan de blijkbaar goed geregistreerde bruikleen. Met het gedwongen vertrek, eerst van de joodse studenten en later van degenen, die de beruchte verklaring niet hadden willen tekenen en die ten dele in Duitsland moesten gaan werken of onderduiken, kwam aan onderwijs en grotendeels ook aan onderzoek een einde. Toch hebben de leden van het personeel nog goede herinneringen aan de dagelijkse gemeenschappelijke maaltijden uit de gamellen van de gemeentelijke gaarkeukens.

In de nu volgende periode tot 1960 heb ik met veel genoegen mijnerzijds colleges gegeven over chemische thermodynamica, zowel over de klassieke als over de statistische gedeelten en over chemische binding, hier zowel over ionenbinding als over quantumchemie. Over het laatste had ik trouwens reeds in Leiden, naar ik geloof, het eerste college in Nederland gegeven, na mijn terugkeer uit de Verenigde Staten, als leerling van zowel van Arkel als van Pauling. In de cursus 1957/1958 gaf ik als gashoogleraar aan Brown University in Providence (Rhode Island) eenzelfde college quantumchemie aan de graduate students als aan de kandidaten in Amsterdam. Het opvallende verschil was, dat ik aan beide universiteiten altijd vraagstukken had opgegeven; aan Brown werden deze trouw gemaakt, maar in Amsterdam wachten de studenten af tot ik de oplossingen op college zou maken, ook al zou ik al tevreden zijn geweest als zij erover hadden nagedacht en er geen gat in hadden gezien.

Overigens werd in de Verenigde Staten het schriftelijke tentamen door allen gemaakt, enkele weken na het einde van het college. De mondelinge tentamens in Amsterdam werden pas 1-2 jaar later afgelegd, een veel minder efficiënte handelwijze!

Toen na het aftreden in 1949 van Aten Sr. diens leerstoel elektrochemie niet werd vervuld, werd mij het directoraat van zijn laboratorium opgedragen (fig. 1). Ik gaf daarna ook jaarlijks een college over een onderwerp uit dit deel van de fysische chemie. Uit liefhebberij gaf ik ook nu en dan een college fysische chemie, grondslagen van de chemische technologie. Iedere student destilleert, maar niemand wist waarop het daarbij aankwam.

Toen ik in 1960 onverwachts werd gevraagd voor de leiding van het nieuwe researchlaboratorium van de Koninklijke Nederlandse Zoutindustrie te Hengelo (O) aanvaardde ik deze uitdaging. Ik trad af als gewoon hoogleraar, maar werd benoemd tot buitengewoon hoogleraar elektrochemie. Bij beide leeropdrachten heb ik het als noodzakelijk gezien onderzoek te doen op een aantal verschillende gebieden, zodat studenten en promovendi een keuze konden maken.

Het onderzoek in het infrarood van kristallen werd voortgezet en uitgebreid tot gassen onder druk tot 100 atm. in een zelf ontworpen stalen 1 m cel met steenzoutvensters.



Fig. 1.

Hierbij werden de simultane overgangen ontdekt. In een mengsel CO_2 en H_2 bijvoorbeeld waren er absorptiebanden met frequenties gelijk aan de som en het verschil van de frequenties van een infrarood-actieve frequentie van CO_2 met de uiteraard inactieve trillingsfrequentie van H_2 . In wezen een inwendig Raman-effect in absorptie. In mengsels van H_2 met argon en dergelijke werd het rotatiespectrum van waterstof opgemerkt in deze botsingscomplexen. Ook werden evenwichten bij de vorming van molecuulverbindingen in oplossing spectroscopisch gemeten.

Op het laboratorium voor Elektrochemie werden dipoolmomenten gemeten en in het bijzonder werd, dank zij TNO, in 1950 begonnen aan uitvoerig en vruchtbaar onderzoek met G.H.J. Broers van de brandstofcel; dit vanwege de belofte van een hoog elektrisch rendement [6]. Gekozen werd voor de al door Baur in principe eerder aangegeven cel met gesmolten natriumcarbonaat in een poreuze matrix van MgO . Helaas eindigde de financiële steun van TNO in 1970; ware het maar mogelijk geweest het onderzoek voort te zetten tot de oliecrisis van 1973, dan zouden er kapitalen beschikbaar zijn gekomen!

Nu wordt in de gehele wereld, in het bijzonder in de Verenigde Staten en Japan, maar ook weer in Nederland door het ECN, aan dit type brandstofcel gewerkt. Zowel de interne reformatie van aardgas in de cel zelf en ook het gebruik niet langer van MgO als matrix, maar van LiAlO_2 . Dit laatste was door ons bij toeval, als een geval van serendipiteit, gevonden, doordat wij een keer MgO vervingen door Al_2O_3 en daarbij een veel gunstiger prestatie van de cel vonden. Later bleek, dat in situ LiAlO_2 was gevormd door de reactie

van Al_2O_3 met Li_2CO_3 , toegevoegd vanwege het lagere smeltpunt van het eutecticum van deze stof met K_2CO_3 . Nu wordt door iedereen in de wereld uitsluitend met dit matrixmateriaal gewerkt, maar dan als afzonderlijk product bereid.

Het brandstofcel-onderzoek leidde ook tot onderzoek daarnaast van de fysisch chemische eigenschappen van gesmolten zouten en hun mengsels, zoals viscositeit, elektrische geleiding en diffusie, maar ook van thermodynamische eigenschappen door middel van potentiaal-metingen en van computer-simulatie.

Een geheel ander elektrochemisch onderzoek, dat ik met Lenore Wiegman-Ho toevallig op mijn weg vond, was de bepaling van de snelheid van harding van tandheelkundige en ook van technische cementen, al dan niet met toevoegingen, door de meting van de elektrische geleiding als functie van de tijd. Het bleek, dat dit in feite ingewikkelde fenomeen, toch kon worden beschreven door de som van twee exponentiele functies en aldus door twee (pseudo) reactieconstanten van de eerste orde [7]. Hieraan werd later onderzoek toegevoegd van de corrosie-snelheid van niet-edelmetaal tandheelkundige legeringen.

Belangstelling voor het onderwijs heb ik getoond door bij te dragen aan de invoering van een vierjarige baccalaureaats-opleiding in chemisch-technologische richting; dit kon aan de Universiteit van Amsterdam [8]. Een voorloper van de huidige 4-jarige, maar toen, in 1975, was het te vroeg en evenals aan de TH Twente gingen de baccalaurei allen later door naar het gewone doctoraal examen. Jarenlang was ik met veel genoegen lid van de Onderwijsraad in de afdeling Hoger Onderwijs.

Mede door het brandstofcel-onderzoek kwam ik reeds vroeg op velerlei wijze in contact met energievraagstukken. In Nederland onder andere als lid van curatorium en wetenschappelijke adviesraad van het RCN, later ECN, en van de commissie energie-onderzoek van ZWO, nu NWO. Uitvoeriger was de bemoeienis met het energie-onderzoek in het kader van de EEG (fig. 2). Lid en voorzitter van de Waterstof-commissie, waaronder ressorteerde, zowel het ontwikkelen van de chemische bereiding daarvan door één van vele thermische kringprocessen in het EEG-centrum te Ispra (Italië), als het contractonderzoek over de technische water elektrolyse en over de aspecten van waterstof als energiedrager door zowel wetenschappelijke als industriële researchinstellingen.

Binnen het directoraat-generaal voor energie in Brussel werden en worden, sinds 1973, telkens voor een vierjarige periode, researchcontracten aangeboden, bij voorkeur voor bi- of multinationale projecten onder andere voor primaire en secundaire batterijen, brandstofcellen, elektrische voertuigen enz. Ik had daarbij de taak de voorstellen te beoordelen. Voortzetting van de financiële steun was verder afhankelijk van de halfjarige voortgangsrapporten. De samenhang werd ook nagestreefd door besloten bijeenkomsten met bijdragen van de contractanten op een bepaald gebied.

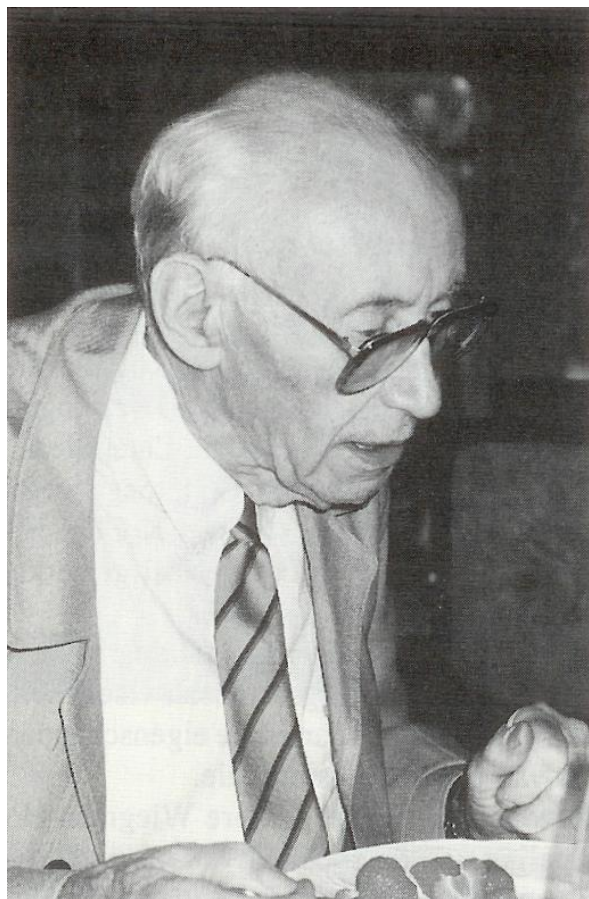


Fig. 2. Op congresbezoek.

Literatuur

1. F.E.C. Scheffer, *Chem. Weekblad*, **38** (1941), 30, 'In memorarium Dr. J.P. Wuite'.
2. N.P. Badenhuizem en A. Weidinger, *Chem. Weekblad*, **36** (1936) 236, 'J.R. Katz 1880-1938'.
3. E.P. van Emmerik, '*J.J. van Laar (1860-1938). A mathematical chemist*', dissertatie Technische Universiteit Delft, 1991.
4. *Chem. Weekblad*, **28** (1931) 132; **29** (1932) 6.
5. *Chem. Weekblad*, **33** (1936) 648.
6. G.H.J. Broers, '*High temperature galvanic fuel cells*', dissertatie Universiteit van Amsterdam, 1958; J.A.A. Ketelaar, 'Molten carbonate fuel cells' in '*Fuel cells: Trends in research and applications*'; A.J. Appelby Ed., Washington 1987.
7. L. Wiegman-Ho, '*The kinetics of the hydration of calcium sulfate hemihydrate and cement, investigated by an electrical method*', dissertatie Universiteit van Amsterdam, 1979.
8. *Universiteit en Hogeschool*, **1** (1955) 75.