

# CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING EN VAN  
DE VEREENIGING VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE INDUSTRIE

Hoofdredacteur: Dr. W. P. JORISSEN, Leiden, 11 Hooge Rijndijk, Telefoon 1449

Redactie-Commissie: Dr. A. van Rossem, scheik. ing., J. Rutten, scheik. ing., Dr. G. L. Voerman, D. van der Want, scheik. ing.

D. B. CENTEN's Uitgevers-Maatschappij, Amsterdam, O.Z. Voorburgwal 115, Telefoon 48695

INHOUD: Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Gevraagde en aangeboden betrekkingen. — Ramsay Memorial Fellowship. — H. C. J. H. Gelissen, scheik. ing., Ontwikkeling der chemie van de organische peroxyden en hun toepassing. — Boekaankondigingen. — Chemische kringen. — Personalialia, enz. — Ter bespreking ontvangen boeken. — Correspondentie, enz. — C. W. A. Lely, mijnning, Ingezonden (Bezinning gewenscht). — Vraag en aanbod.

## MEDEDEELINGEN VAN HET ALGEMEEN BESTUUR DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

### Candidaat gewoon lid:

G. van der Meulen, scheik. ing., Amsterdam, scheikundig ing. bij de Amsterdamsche Chininefabriek; voorgedragen door Dr. P. Hajonides van der Meulen en Dr. J. G. W. Sieger, Amsterdam.

### Adresveranderingen:

W. F. Brandsma, scheik. ing., Eindhoven, Glaslaan 7, scheik. ing. b. d. N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken.  
Dr. H. L. Buning, Monheim (Rhd.-Deutschland), Mineralölwerke Rhenania.  
J. Feikema, scheik. ing., Vlissingen, Groenewoud 65, scheik. b. d. Vliissingse Melkinrichting.  
Mej. C. A. de Gelder, scheik. ing., Den Bosch, Jan Heinstraat 6.  
Dr. P. van Groningen, scheik. ing., Zaandam, Westzijde 172, postrekening 78352.  
D. J. W. Kreulen, Rotterdam, Leede 181, Tuindorp Vreewijk, scheik. Lab. voor Brandstof- en Olieonderzoek.  
J. R. H. van Nouhuys, scheik. ing., Sneek, Stationsstraat 13.  
Mej. C. Janssen van Raay, scheik. ing., Maastricht, Aylvalaan 35.

\* \* \*

### Gevraagde en aangeboden betrekkingen.

In deze rubriek worden opgenomen aanbiedingen van en vragen naar betrekkingen voor chemici. Alleen de leden van de Nederlandsche Chemische Vereeniging hebben het recht voor gevraagde betrekkingen van deze rubriek gebruik te maken. Aangeboden betrekkingen worden opgenomen van alle industrieelen of handelsfirma's, die een chemicus zoeken.

#### Gevraagde betrekkingen:

19. *Chemicus*, scheikundig ingenieur, diploma 1923, praktijk: diamantbedrijf en gasfabriek. Alle betrekkingen; ook in buitenland en koloniën.
20. *Chemicus*, dipl. scheik. ing. 1899, gepromoveerd 1920, met eenige fabriekskennis en 20-jarige laboratoriumervaring, zoekt werkkring.
21. *Chemicus*, dipl. scheik. ing. 1921, praktijk: 1 jaar ass. anal. scheik., 2 jaar ass. bedrijfsleider in fabr. van org. chem. prod., zoekt betrekking.
22. *Chemicus*, chem. doct., biedt zich aan voor alle betrekkingen; ook bacteriologisch.
23. *Chemicus*, diploma scheik. ing. 1920; praktijk 1½ jaar fabriekslaboratorium, 4 jaar ass. anal. scheik. Alle betrekkingen.
24. *Chemicus*, diploma scheik. ing., 1922; 2 jaar fabriekspraktijk, zoekt betrekking, bij voorkeur organisch werk.

25. *Chemicus*, dipl. scheik. ing. 1922; praktijk: 2½ jaar assistent anal. scheik., org. scheik., colloïdchemie; laboratoriumervaring: biochemisch onderzoek, zoekt werkkring, alle richtingen (ook buitenland en koloniën).

26. *Chemicus*, doctor in de chemie, 23 jaar, 2½ jaar organische assistentspraktijk, zoekt werkkring. Alle betrekkingen.

27. *Chemicus*, 4 jaar laboratorium en 5 jaar fabriekspraktijk als leider huidverffabriek; specialiteit verf, lak en asphalt, in het bezit van eigen recepten, zoekt werkkring.

\* \* \*

De Penningmeester verzoekt den leden hunne contributie te willen voldoen door overschrijving op de postgiro-rekening 7680 der Ned. Chemische Vereeniging, Haarlem; of per postwissel.

Na medio April hoopt hij per postquitantie te beschikken over de nog niet betaalde contributies en abonnementsgelden. De inningskosten moeten dan echter op rekening van de desbetreffende leden worden gesteld.

Deze kosten bedragen:  
voor Nederland f 0.30.  
voor Ned. Indië f 1.50 à f 2.—.

De contributie zonder inningskosten bedraagt:  
Voor leden in Nederland zonder abonn. „Recueil” f 15.—.  
" " " " met " " " 21.—.  
" " " Ned. Indië zonder " " " 16.—.  
" " " " met " " " 22.—.  
" " " het buitenl. zonder " " " 19.25.  
" " " " met " " " 25.25.

Dr. A. D. DONK, secretaris-penningmeester,  
Verspronckweg 100, Haarlem.  
telef. 12928.

### RAMSAY MEMORIAL FELLOWSHIP.

Hun, die in aanmerking wenschen te komen voor de toekenning van een toelage (f 3600 per jaar, gedurende 2 jaren) voor uitzending naar Engeland, om daar in eenig laboratorium een oorspronkelijk chemisch onderzoek uit te voeren, wordt verzocht zich voor 23 April aan te melden bij ondergeteekende.

De candidaat moet zijn Nederlander, den graad van doctor of doctorandus (met als hoofdvak chemie bij het doctoraal examen) in de wis- en natuurkunde aan een Nederlandsche Universiteit of Hoogeschool hebben behaald, dan wel den titel van Scheikundig Ingenieur, of anders aantoonen, dat hij de bekwaamheid bezit om in aanmerking te komen voor het Fellowship.

P. VAN ROMBURGH,  
Utrecht, Catharijnesingel 59.

547.5 : 546.21  
ONTWIKKELING DER CHEMIE VAN DE  
ORGANISCHE PEROXYDEN EN HUN  
TOEPASSING

door

H. C. J. H. GELISSEN.

(Openbare les ter gelegenheid van de opening zijner voordrachten als privaät-docent aan de T.H.).

De veelvuldige toepassing van het waterstofperoxyd, alsmede van de anorganische peroxyden en perzouten, heeft er als 't ware indirect voor gezorgd, dat men aan het chemisch en technisch zoo verwaarloosde gebied der organische peroxyden, steeds meer aandacht gaat schenken.

De anorganische waterstofperoxyd-derivaten zijn in den laatsten tijd meermalen onderwerp eener beschrijving geweest; als de voornaamste onder hen zijn wel de perboraten en persulfaten te beschouwen, wier goede kwaliteiten als bleekmiddel, om strijd door de verschillende fabrikanten, vaak zelfs onder het mom van wetenschappelijke artikelen, in wetenschappelijke bladen worden aangeprezen.

Een en ander heeft tot gevolg gehad, dat er zelfs een felle strijd in de katoenbleektechniek ontstaan is tusschen voorstanders der chloorbleek en die der zuurstofbleek, uit welken strijd een dringende behoefte aan een goede en vlugge methode voor de bepaling van oxycellulose wel het meest naar voren komt.

Een veel rustiger bestaan nu hebben de organische waterstofperoxydderivaten, ofschoon het niet te ontkennen valt, dat ook in *dezen* tot nu toe vrijwel verwaarloosden tak der organische chemie een frissche opleving is waar te nemen; het is dan ook met 't oog hierop, dat ik meen uwe aandacht voor deze categorie van verbindingen te mogen vragen.

De organische peroxyden, dit zijn dus de organische derivaten van het waterstofperoxyd, kunnen we in twee groote klassen verdeelen, met name in substitutieproducten en in additieproducten.

Tot de eerste klasse rekenen we dan alle afgeleiden van het  $H_2O_2$ , welke ontstaan gedacht kunnen worden door vervanging van een of beide waterstofatomen door organische radicalen.

De additieproducten zijn verbindingen, die waterstofperoxyd evenals kristalwater gebonden houden; de meest bekende onder deze zijn wel de additieverbindingen van waterstofperoxyd aan ureum en aan hexamethyleentetramin, welke eerste verbinding onder de namen Ortizon en Perhydrit als vast  $H_2O_2$  in den handel voor komt; deze verbindingen zijn gestabiliseerd door sporen van organische zuren. Daarnaast bestaan nog additieverbindingen van waterstofperoxyd met acetamid, succinamid, maniet, pinakon, betain, lupetidine, asparagine en gelatine.

Het schijnt wel, dat voor het ontstaan van deze additieverbindingen, vrije amino of iminogroepen noodzakelijk zijn, want indien in het ureum de aminogroep gealkyleerd of geacyleerd wordt, ontstaan deze verbindingen niet.

De substitutieproducten nu van het waterstof-

peroxyde zou ik willen onderverdeelen in de volgende groepen.

- I. Acylperoxyden.
- II. Alkyl- en arylperoxyden.
- III. Aldehyd- en ketonperoxyden.
- IV. Ozonide- en oxozonide peroxyden.
- V. Peroxyden door autoxydatie van onverzadigde verbindingen ontstaan.

Het is nu met opzet, dat ik de acylperoxyden in de eerste plaats genoemd heb, want deze zijn verreweg de voornaamste en de best onderzochte organische waterstofperoxyd-derivaten. We zouden ze weer kunnen onderverdeelen in één- en tweezijdig gesubstitueerde aromatische-, aliphatische- of gemengde peroxyden.

Zooals ik reeds zeide spelen de andere vier klassen een vrijwel ondergeschikte rol, en zal ik me dan ook beperken tot een bespreking der acylperoxyden en terloops het allerbelangrijkste van de andere verbindingen, voor zooverre deze technisch interessant zijn, aanstippen.

Door Brodie, den ontdekker der organische acylperoxyden, werden deze bereid, door inwerking van een bariumperoxydsuspensie in water op een aetherische oplossing van het anhydrid; deze methode heeft nog slechts theoretisch en historisch interesse. Technisch worden deze verbindingen thans bereid door acyleering van het waterstofperoxyd volgens de methode van Schotten-Baumann in alkalische oplossing.

Wat de chemische structuur dezer verb. aangaat, staan v. Baeyer en Villiger <sup>1)</sup> op het standpunt, dat ze van de waterstofperoxydformule  $H-O-O-H$  (a) afgeleid moeten worden en niet van de formule  $H \begin{matrix} \diagup \\ O \\ \diagdown \end{matrix} O$  (b) dit geldt trouwens niet alleen voor de acylperoxyden, maar ook voor de alkylperoxyden, zooals door von Baeyer aan het diaethylperoxyd bewezen werd.

Bij de reductie van het diaethylperoxyd werden bijna 2 mol. alcohol uit 1 mol. peroxyd en geen diaethylaether verkregen, welke laatste zou moeten ontstaan indien het peroxyd aan de structuurformule (b) beantwoordde.

Deze reducties werden in zure, in alkalische en in neutrale oplossing uitgevoerd, om een eventuele tautomere vorm naar gelang van 't oplosmiddel te kunnen ontdekken; het zou toch mogelijk zijn, dat beide vormen (a) en (b) in een tautomeer evenwicht aanwezig waren en de eene verb. vlugger door  $H_2$  gereduceerd werd dan de andere; hiervan werd echter niets geconstateerd.

Willstätter en Hauenstein <sup>2)</sup> konden voor het benzoylperoxyd, zoowel als voor het diaethylperoxyd, door reductie met waterstof in tegenwoordigheid van platinaspons in aetherische oplossing het bewijs leveren, dat in de org. peroxyden de zuurstofgroepering van form. (a) aanwezig is. Zij verkregen benzoëzuur, resp. alcohol en geen anhydrid of aether bij de reducties der betreffende peroxyden.

Door Böeseken en van Roon werd gevonden, dat bij inwerking van aethylmagnesiumbromide en

<sup>1)</sup> Ber. 33, 3387 (1900).

<sup>2)</sup> Ber. 41, 1479 (1908); 42, 1839 (1909).

<sup>3)</sup> Ber. 59, 285 (1925).

Mg. volgens Grignard op benzoylperoxyd in aetherische oplossing, dit over gaat in benzoëzureaethyl-ester en benzoëzuur, wat eveneens als een bewijs voor de zuurstofgroepeering (a) is op te vatten.

Ook de synthese van Hermans en Gelissen<sup>3)</sup>, waarbij het benzoylperoxyd onder CO<sub>2</sub>-afsplitsing op koolwaterstoffen inwerkt, duidt op een zuurstofgroepeering (a).

Het meest bekend van de structuuronderzoekingen zijn wel die van v. Baeyer en Villiger<sup>4)</sup> over het Carozuur, waarin ze ook het aanwezig zijn der zuurstofgroepeering (a) —O—O— bewezen, welke onderzoekingen door d'Ans, alsmede door Willstätter en Hauenstein<sup>5)</sup> door de bereiding van het benzoylcarozuurkalium, hetwelk als een gemengd organisch-anorganisch peroxyd opgevat moet worden, bevestigd werden.

Door v. Baeyer en Villiger<sup>6)</sup> werd ook de structuurformule van het benzoylhydroperzuur aan een kritisch onderzoek onderworpen, ook hierbij kwamen deze onderzoekers tot de conclusie, dat in deze stof de zuurstofgroepeering —O—O— (a) aanwezig is en dat een formule, welke het benzoylhydroperzuur als een peroxyd van het benzoëzuur opvat,

$$\begin{array}{c} \text{O—O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{—C—OH} \end{array} \text{ (c) verworpen moet worden.}$$

Deze onderzoekingen zijn tevens interessant, in verband met het feit, dat volgens Pechmann en Vanino<sup>7)</sup> in de structuurformule van het peroxyd van het tweebasisch phtaalzuur, het phtalylperoxyd waarschijnlijk de zuurstofgroepeering (c) voorkomt.

Pechmann en Vanino schrijven toch: „Was die Strukturformel anbelangt wis behalten uns Mitteilung vor ob die Verbindung (Phtalylperoxyd) die Con-

stitutionsformel  $\begin{array}{c} \text{C=O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C=O} \end{array} \text{ (a) oder wahrscheinlicher}$

$$\begin{array}{c} \text{O—O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C=O} \end{array} \text{ (c), oder eine andere zukommt}''.$$

L. Vanino en Thiele, welke enkele jaren later<sup>8)</sup> de zeer labiele en explosieve peroxyden van enkele andere tweebasische zuren, met name van het fumarzuur en het barnsteenzuur, bereidden, schrijven hierover „Die Frage nach der Constitutionsformel muss zur zeit noch offen bleiben, warscheinlich ist jedoch durch das verschiedene verhalten der zweibasischen Peroxyde der Phtalsäure und Bernstein-säure, dass dieselbe eine andere Konstitution besitzen als die Peroxyden der einbasischen Säuren, wir möchten zu der Anschauung hinneigen, das den ersteren, entsprechend die für Säurechloride gel-

tende Strukturformel, die Konstitution  $\begin{array}{c} \text{O—O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C=O} \end{array} \text{ (c)}$  zu kommt''.

<sup>3)</sup> Ber. 41, 853 (1901).

<sup>4)</sup> Ber. 42, 1839 (1909).

<sup>5)</sup> Ber. 33, 1569 (1900).

<sup>7)</sup> Ber. 27, 1, 1511 (1894).

<sup>8)</sup> Ber. 29, 1 (1896).

Intusschen weten we uit de bekende onderzoekingen van Ott<sup>9)</sup> over de isomerie bij de zuurchloriden der tweebasische zuren, dat aan het op de gewone manier bereide zuurchloride uit anhydride en phosphorpentachloride steeds de symmetrische formule moet worden toegekend en deze verbinding eerst door verwarming met aluminiumchloride in den asymmetrischen vorm kan worden overgevoerd; het argument dat Vanino en Thiele gebruikten voor de asymmetrische formule der peroxyden, „entsprechend der für Säurechloride geltende Struktur'', is dus thans niet meer steekhoudend.

Het is tevens uit onderzoekingen van Böeseken en Gelissen gebleken, dat het alléén maar mogelijk is, om uit het symmetrische zuurchloride het phtalylperoxyd te maken; het asymmetrische zuurchloride is absoluut inert ten opzichte van alkal. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Andere feiten wijzen er echter m. i. op, dat in de peroxyden der tweebasische zuren de zuurstof op dezelfde wijze gegroepeerd is als in die der eenbasische.

Had bijv. het phtalylperoxyd de zuurstofgroepeering (c)  $\begin{array}{c} \text{O—O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \end{array}$ , dan is bij de behandeling met water het meest waarschijnlijke hydrolyseproduct waterstofperoxyd, evenals dit door v. Baeyer<sup>10)</sup> bij het

acetonperoxyd  $\left( (\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \right)_n$  geconstateerd is, in welk peroxyd de groepeering (c) aanwezig is. Er is nu echter gebleken, dat het primaire hydrolyseproduct van het phtalylperoxyd het phtaalmonoperzuur is, hetwelk bewezen kan worden uit de reactie t. o. v. kaliumjodide, waarbij een spontane jodiumafscheiding optreedt. De reactie met titaanreagens, alsmede ferrichloride, ferricyankaliumreactie, welke beide laatsten in den beginne negatief en eerst later positief worden en wel door optreden van H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, door volgreactie uit hydrolyse van het primair gevormde perzuur ontstaan.

Het is m. i. dan ook onnoodig, ja zelfs onjuist, om de asymmetrische structuurformule aan te nemen voor de acylperoxyden der tweebasische zuren en aan deze moet volgens onze opvatting dezelfde zuurstofgroepeering worden toegekend als aan de peroxyden der eenbasische zuren.

Het argument van Vanino en Thiele voor „die ringförmige Anhäufung'' der zuurstof aan één koolstofatoom, ter verklaring der „ungemein grosse Labilität'' der peroxyden van de tweebasische zuren, heeft eveneens geen reden van bestaan.

Met Labilität bedoelen Vanino en Thiele hier gevoeligheid tegen mechanische invloeden en daarop volgende brisante explosie; er zijn nu verschillende peroxyden van eenbasische zuren bekend, die zelfs stootgevoeliger en brisanter zijn dan het phtalylperoxyd. Ik wijs bijv. op het diacetylperoxyd en het trichloracrylzuurperoxyd (CCl<sub>2</sub>:CClCO)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Het al of niet slaggevoelig en brisant zijn der acylperoxyden hangt m. i. veel meer af van den aard en de grootte der groepen, welke aan de explophoregroep gebonden zijn; hierop kom ik echter later terug.

Ik wil thans liever nog even Uwe aandacht vestigen op het feit, dat er bij de gemengde acyl-

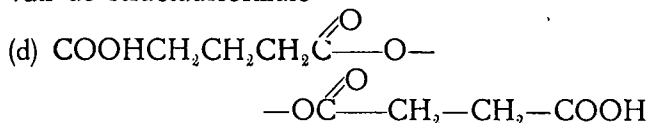
<sup>9)</sup> Ann. 392, 245 (1912).

<sup>10)</sup> Ber. 32, 3627 (1899).

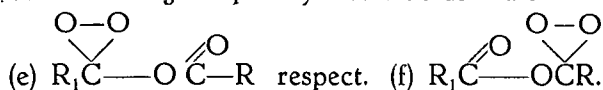
peroxyden, zooals deze door Clover bereid zijn, door inwerking van anhydriden op perzuren nooit isomeriegevallen ontdekt zijn, welke noodzakelijk zouden moeten optreden, indien in deze acylperoxy-



den de groepeerings (c) voor zou komen. Het peroxyd, dat ontstaat door inwerking van glutaraanhydrid op barnsteenperzuur, heeft dezelfde eigenschappen als het peroxyd, dat ontstaat door inwerking van barnsteenperzuuranhydrid op glutaperzuur, wat slechts verklaarbaar is door de veronderstelling, dat in beide gevallen hetzelfde peroxyd van de structuurformule



ontstaat en geen peroxyd van de formule



Ik meende goed te doen de structuurkwestie der organische acylperoxyden eenigszins naar voren te brengen, daar hunne chemische eigenschappen en uit den aard der zaak hunne technische toepassingsmogelijkheden hiermede ten nauwste samen hangen.

De toepassing en het gebruik van bepaalde peroxyden in de techniek, hetzij als bleekmiddel, of anderszins hangt echter niet enkel en alleen van die algemeene eigenschappen af, welke alle peroxyden gemeen hebben, maar ook van meer speciale hoedanigheden, welke eenerzijds den aard van het oxydatiemechanisme bepalen, anderzijds het gebruik in de fabriek tot een plezierige maken.

Een der aller onaangenaamste eigenschappen van stoffen, waarmee we moeten werken, kunnen we wel noemen hun gevoeligheid voor vocht en de daarmede gepaard gaande veranderingen; is dit in het algemeen waar, zoo is dit zeker het geval als het dure stoffen geldt.

Het is dus, van het allergrootste belang bij het zoeken naar technisch bruikbare peroxyden, te weten of deze al of niet bestendig zijn in een open vat, of ze al of niet door den in de lucht aanwezigen waterdamp, gehydrolyseerd worden, en dus ontleden, en in zuurstofgehalte achteruitgaan.

Een groot gemak naar het zoeken van dergelijke acylperoxyden levert de door Böeseken en Gelissen gevonden regel, welke als volgt geformuleerd zou kunnen worden; „Diacylperoxyden afgeleid van zuuranhydriden welke een kleine hydratatie-konstante hebben, hydrolyseeren niet, of uiterst langzaam”.

De eerste onderzoekers der acylperoxyden, zooals Brodie, Pechman en Vanino, constateerden reeds dat deze verbindingen door water heel gemakkelijk in vrij zuur en zuurstof ontleed worden, of in vrij zuur en waterstofperoxyd.

Von Baeyer was echter alweer een stap verder en kon in 1900 beweren, dat de werking van benzoylacetylperoxyd op een indigowitoplossing, alsmede op een kaliumjodideoplossing toegeschreven moet worden aan een voorafgaande hydrolyse, waarbij intermediair perzuur ontstaat, en één jaar later constateerde hij, dat het phtalylperoxyd bij voorzichtige behandeling met alkali, overgaat in het alkalizout van het phtaalmonoperzuur.

Op grond hiervan concludeerde van Baeyer, dat de tweezijdig gesubstitueerde waterstofperoxyderivaten in het geheel niet reactief zijn, maar eerst actief worden, als ze door hydrolyse in de eenzijdig gesubstitueerde derivaten zijn overgegaan.

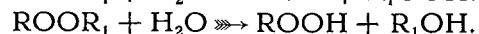
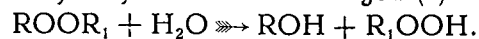
Ook uitten deze onderzoekers zich over het kwalitatief verschil in hydrolysesnelheid bij enkele peroxyden. Hun eerste conclusie komt zeer aardig overeen met hetgeen Freer en Novy constateerden, aangaande de bactericide werking der diacylperoxyden t. o. v. bepaalde bacteriën. Deze onderzoekers zijn eigenlijk de eersten geweest, die iets dieper op het hydrolyseproces zijn ingegaan en op grond hier van het bewijs leverden dat de symmetrische acylperoxyden inert zijn t. o. v. bepaalde bacteriën, terwijl de perzuren voor dezelfde bacteriën tot de allersterkste giften moeten gerekend worden.

Tenslotte is het hydrolyseproces der acylperoxyden het best bestudeerd door Clover en Richmond<sup>11)</sup>; deze onderzoekers komen tot de volgende conclusies:

1. Diacylperoxyden worden door water volledig gehydrolyseerd in zuur en perzuur.

De tijd voor volledige hydrolyse hangt af van de natuur van het peroxyd en zijn oplosbaarheid in water, de reactie (g)

$\text{ROOR} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ROH} + \text{ROOH}$  (R = acylrest) is niet omkeerbaar en verloopt quantitief in de richting naar rechts, bij gemengde peroxyden verloopt de hydrolyse in twee richtingen (h).



2. Perzuren hydrolyseeren in zuur en waterstofperoxyd volgens verg. (i)



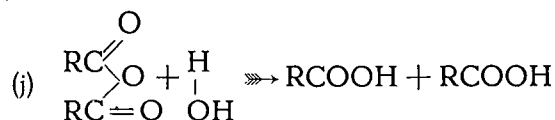
Deze reactie verloopt langzamer dan de overeenkomstige hydrolyse der diacylperoxyden. Ze wordt door zuren versneld en is evenals de eerste niet omkeerbaar; althans volgens Clover en Richmond.

Bekijken we nu deze gegevens kritisch, dan blijkt, dat we aan de hypothese dat de hydrolysesnelheid afhangt van de natuur van het peroxyd en van zijn oplosbaarheid in water niet veel hebben en dat de bewering dat de hydrolyse der perzuren een niet omkeerbare reactie is, onjuist is.

Dat deze reactie wel omkeerbaar is volgt ondubbelzinnig uit de onderzoekingen van J. d'Ans en W. Frey<sup>12)</sup>, welke door directe inwerking van waterstofperoxyd op carbonzuur het perzuur bereidden; deze methode is trouwens door Frey in DRP 251802 vastgelegd.

Zooals ik reeds opmerkte is het voor de praktijk van belang een reeks gemakkelijk te gebruiken houdbare peroxyden te bezitten, zoodat men ze niet angstvallig in een gesloten bus behoeft te bewaren en ook in mengsels kan gebruiken, welke voortdurend aan de inwerking van vocht en lucht zijn blootgesteld.

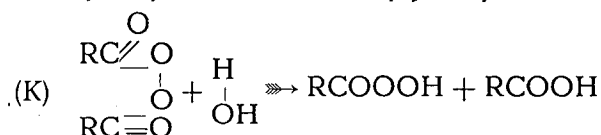
Beschouwen we nu de hydratatiereactie der zuuranhydriden



<sup>11)</sup> Am. Chem. J. 29, 180 (1903).

<sup>12)</sup> Ber. 45, 1845 (1912).

en de hydrolyse-actie der diacylperoxyden



van uit een gemeenschappelijk gezichtspunt, dan merkt men de volgende overeenkomsten op:

1. dat in beide gevallen een koolstof-zuurstof binding verbroken wordt;
2. dat de reactieproducten in beide gevallen twee zuren zijn;
3. dat zowel reactie j als k, versneld wordt door alkalihydroxyden, carbonaten en bicarbonaten, zooals door Orton en Jones<sup>13)</sup> voor de hydratatie der zuuranhydriden en door v. Baeyer en Clover voor de hydrolyse der acylperoxyden gevonden werd;
4. dat beide reacties door zuren katalytisch beïnvloed worden;
5. dat o. i. diacylperoxyden dus opgevat zouden mogen worden als gemengde anhydriden van zuur en perzuur.

Een en ander heeft er ons toe geleid de hydrolyse der acylperoxyden, in verband te brengen met de hydratatie der zuuranhydriden waarvan ze afgeleid zijn en we hebben genoemden regel kunnen opstellen, welke ons in staat stelt het gedrag van het diacylperoxyd t. o. v. water uit dat van het bijbehorende anhydride af te leiden.

Van de verschillende onderzoekingen over anhydridhydratatie verricht kan men dus met voordeel gebruik maken in de peroxydchemie.

De hydratatiesnelheid der lagere vetzuuranhydriden neemt af met de toename van 't moleculair gewicht, hetzelfde geldt voor de hydrolysesnelheid der betreffende diacylperoxyden.

Azijzuuranhydride hydrateert uiterst vlug, hetzelfde geldt voor het diacylperoxyd<sup>14)</sup>, het isovaleriaanzuuranhydride hydrateert zeer langzaam, het overeenkomstige peroxyd is vrij ongevoelig voor vocht.

Het zou interessant zijn om de diacylperoxyden der hoogere vetzuren te bereiden en hun gedrag t. o. v. water na te gaan, want enerzijds wordt van de hoogere vetzuuranhydriden opgegeven, dat ze van de betreffende zuren gescheiden kunnen worden door behandeling met een 5% tige sodaoplossing, waardoor ze dus niet verzeep worden, anderzijds wordt opgegeven dat ze aan de lucht door waterdamp gemakkelijk in de vrije zuren overgaan<sup>15)</sup>.

De groote bestendigheid van het benzoylperoxyd en het benzoëzuuranhydride tegenover water loopen volkomen parallel, hetzelfde geldt voor het crotonzuuranhydride en het desbetreffende diacylperoxyd.

Ook nog niet bekende peroxyden, welke door Böeseken en Gelissen gemaakt werden voldeden aan dezen regel, ik noem als zulke cinnamoylperoxyd, phenylpropionzuurperoxyd, trichloracrylzuurperoxyd; de eerste twee zijn uitstekend in de techniek bruikbaar en even ongevoelig voor water als de anhydriden waarvan ze zijn afgeleid.

Niet alleen voor de peroxyden der carbonzuren, maar ook voor die der sulfonzuren gaat deze

regel op, althans voor het ééne bekende benzolsulfonzuurperoxyd; de overeenkomst in gedrag t. o. v. water van het door Meyer<sup>16)</sup> bereide benzolsulfonzuuranhydride en het door Weinland<sup>17)</sup> bereide benzolsulfonzuurperoxyd is frappant, zoodat een verder onderzoek in deze richting zeer loonend zou zijn.

Ook voor verschillende in de techniek toegepaste bleekmethoden in tegenwoordigheid van peroxydassen en katalasen, zooals dit bijv. bij het meelbleeken 't geval is, waarbij volgens de onderzoekingen van van Thiel, Mohs e.a. de aanwezige carotinoiden geoxydeerd worden, is het noodzakelijk om te weten hoe de betreffende peroxyden zich gedragen t. o. v. vocht; want, hebben we te doen met snel hydrolyserende peroxyden, dan zal de bleeking via waterstofperoxyd en peroxydase en dus door zuurstofoverdraging geschieden; hebben we daarentegen te maken met peroxyden welke niet of uiterst langzaam met vocht reageren, dan moet het bleekprocédé opgevat worden als een directe inwerking van het peroxyd op de kleurstof.

Dat het effect in beide gevallen niet hetzelfde is, is duidelijk. Nog grooter kan het verschil in werking zijn tusschen vochtgevoelige en vochtbestendige peroxyden, in tegenwoordigheid van anorganische kolloïden, van katalasen of andere katalysatoren, welke het door hydrolyse gevormde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in moleculaire zuurstof en water ontleden.

In zulke gevallen is het meestal een wedloop tusschen de hydrolyse-reactie en de directe oxydatie; naar gelang de snelheid der eerste nul of klein is kan men ook bij een langzaam verlopende reactie tusschen diacylperoxyd en de te bleeken stof meestal voldoende bleekwerking verkrijgen.

Vermeld moge nog worden, dat volgens Oppenheimer peroxydassen, behalve in tegenwoordigheid van H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ook de zuurstof van andere peroxyden, zooals äethylhydroperoxyd, diacetylperoxyd, etc., alsmede die van de in guajactinctuur en terpentijn voorkomende peroxyden op derde stoffen kunnen overdragen. Voor het diacetylperoxyd meen ik dit te mogen betwijfelen, een kinetisch onderzoek naar de snelheid van de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-vorming door hydrolyse en de zuurstofoverdraging door peroxydase, kan hier helderheid brengen.

Van de katalase zegt Oppenheimer<sup>18)</sup>: „Sie hat die Fähigkeit Hydroperoxyd (vielleicht auch andere Peroxyde) in molekularen Sauerstoff und Wasser zu zerlegen, ohne dass dabei Oxydationsprozesse zustande kommen". Van de inwerking van katalase op diacylperoxyden is eigenlijk nog niets bekend en hier ligt dus nog een groot veld van onderzoek braak.

De oxydeerende werking nu der eenzijdig gesubstitueerde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-derivaten is sterker dan die van het H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zelf; dit volgt zoowel uit de onderzoekingen van Wieland<sup>19)</sup> als uit die van v. Baeyer en Villiger<sup>20)</sup>. Volgens hen is benzoylwaterstofperoxyd een zwakker oxydans dan Carozuur, maar sterker dan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Mag men bij de oxydatiereacties der éézijdig gesubstitueerde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-derivaten een afgave van

<sup>13)</sup> J. Chem. Soc. 101, 1708 (1917).

<sup>14)</sup> De hydrolyse van het diacylperoxyd verloopt altijd langzamer dan de hydratatie van het bijbehorend anhydride.

<sup>15)</sup> Holde, Kohlenwasserstoffe und Fette, p. 54.

<sup>16)</sup> Chem. Zentr. 1913, I, 2117.

<sup>17)</sup> Ber. 36, 2702 (1903).

<sup>18)</sup> Lehrbuch der Fermente und ihre Wirkungen p. 848.

<sup>19)</sup> Ber. 54, 2353 (1921).

zuurstof aan het te oxydeeren product aannemen, zoo is dit volgens Wieland bij de di-gesubstitueerde derivaten niet het geval en moeten deze als typische dehydroeringsmiddelen worden opgevat.

Dibenzoylperoxyd, diaethylperoxyd e. a. kunnen dan ook dienst doen als waterstofacceptoren bij katalytisch versnelde dehydroeringsreacties. Zoo werkt hydrochinon niet in op benzoylperoxyd, echter wel in tegenwoordigheid van Pd-zwart of beenderkool als activator.

Deze proeven doen ons duidelijk zien, dat men met een combinatie van oxydatief en adsorbatief bleekmiddel in de oliebleektechniek zeer voorzichtig moet zijn.

Waar nu de diacylperoxyden, volgens Wieland, alleen als dehydrogenatiemiddel kunnen werken, is het niet te verwachten, dat de bekende reactie van Prileschajew <sup>21)</sup>, waarbij onverzadigde organische verbindingen (wier dubbele bindingen echter niet geconjugeerd zijn) door middel van organische perzuren en wel in het bijzonder door benzoylhydroperoxyd in de betreffende oxyden worden overgevoerd, volgens verg. (1)

$$C_6H_5COOOH + \text{>C=C<} \rightleftharpoons C_6H_5COOH + \text{>C} \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown \end{array} \text{C<}$$

ook uitgevoerd kan worden met diacylperoxyden.

E. v. Lippmann <sup>22)</sup> vordert nl. de eer van de ontdekking dezer reactie voor zich op, wijl hij reeds in 1884 <sup>23)</sup> uit amyleen en dibenzoylperoxyde, door beide stoffen onder verhoogden druk bij 100° op elkaar te laten inwerken, beweert een diamyleenoxyd bereid te hebben (formule C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O).

Zeer wenschelijk zou het zijn de onderzoekingen van v. Lippmann eens te herhalen; waar Lippmann echter geen oxyd in den geest v. Prileschajew verkregen heeft, meen ik, ook op grond van de onderzoekingen van Hermans en Gelissen, volgens welke het benzoylperoxyd bij deze temp. t.o.v. koolwaterstoffen niet als oxydatiemiddel reageert, a priori te mogen zeggen, dat Lippmann geen echt oxyd in handen heeft gehad.

Op grond van het voorgaande zou ik dan ook scherp stelling willen nemen tegen hetgeen Nef <sup>24)</sup> over het benzoylacetylperoxyd schrijft. Omdat deze stof een ozon-lucht heeft en uit HCl chloor vrijmaakt, zegt Nef: „beim Körper ist eine grosse Neigung

vorhanden in  $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{C} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$  und nascenten Sauerstoff

—O— zu dissociieren”; de oxydatie van het zoutzuur moet m.i. teruggebracht worden op het door hydrolyse ontstane perzuur en is *niet* het gevolg van een directe inwerking van het peroxyd. Het dibenzoylperoxyd, dat niet hydrolyseert, werkt dan ook niet op zoutzuur in; een afsplitsing van O<sub>2</sub> uit diacylperoxyden is trouwens nog nooit geconstateerd.

Toch is een algemeene uitspraak, zooals die door A. v. Baeyer en Villiger <sup>25)</sup> gedaan is, „die beiderseitig substituierten Wasserstofsperoxyde, sind wie

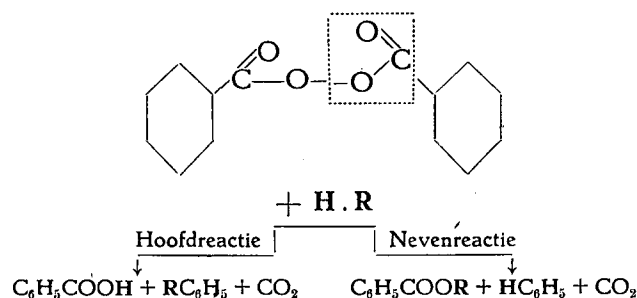
wir gefunden haben, überhaupt nicht reactionsfähig, sie werden aber activ, wenn sie durch Hydrolyse in einseitig substituierte verwandelt werden” te vergaand.

Denken we bijv. aan de explosieachtig verloopende reacties tusschen diacylperoxyden en aminen, het inwerpen van een korreltje benzoylperoxyd in aniline, het blootstellen van een mengsel van benzoylperoxyd en diphenylamin aan direct zonlicht, geeft aanleiding tot een „Verpuffung”.

Echter ook t. o. v. verschillende andere stoffen, zooals benzol, toluol, aethylalkohol, azijnzuur, zijn de diacylperoxyden bij eenigszins verhoogde temp. zeer reactief.

De bewering van E. Lippman <sup>26)</sup> dat benzol *niet* door benzoylperoxyd wordt aangegrepen; hij schrijft immers — „Benzol wird also nicht oxydiert; bei An- oder Abwesenheit dieser Verbindung entsteht immer Diphenyl” is dan ook totaal onjuist. Benzol wordt weliswaar niet door benzoylperoxyd geoxydeerd, maar het diphenyl ontstaat toch terdege, zooals Hermans en Gelissen <sup>27)</sup> bewezen hebben door inwerking van benzoylperoxyd op benzol.

Het reactieschema tusschen benzoylperoxyd eenerzijds en aromatische K.W. anderzijds laat zich nu op grond van bovengenoemde onderzoekingen zeer goed verklaren door de aanname, dat het benzoylperoxyd onder afsplitsing van een mol CO<sub>2</sub> reageert met de aromatische K.W., terwijl de K.W. zich als R—H aan de ontledingsstukken van het peroxyd addeert volgens schema



We zien dus hieruit, dat er bij de inwerking van het benzoylperoxyd op aromatische K.W. van een eigenlijke oxydatie geen sprake is.

Ook de inwerking op andere stoffen, zooals tetrachloorkoolstof, chloroform, bromoform, welke door Böeseken en Gelissen onderzocht is, blijkt volgens bovenstaand door Hermans en Gelissen gegeven algemeen reactieschema te verlopen.

Passen we het juist genoemde op het bleeken van oliën met benzoylperoxyd toe, dan zullen de hiervoor gegeven voorschriften waarschijnlijk een herziening behoeven en wel met dien verstande, dat bij temperaturen wordt gewerkt, waarbij de genoemde koolzuurafplitsing niet optreedt, daar dit toch een verlies van dure peroxydzuurstof beteekent. (Een kilo benzoylperoxyd-zuurstof kost ± 80 gld., de kilo waterstofperoxyd-zuurstof (gebaseerd op 3 0/0-tig H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) kost 13 gld.

De temperatuur waarbij nog geen CO<sub>2</sub> afsplitsing optreedt ligt beneden ± 60° C., terwijl de thans algemeen gebruikelijke bleektemperatuur voor olie 100° C. is.

<sup>20)</sup> Ber. 33, 1572 (1900).

<sup>21)</sup> Ber. 42, 442, 4811 (1909).

<sup>22)</sup> Ber. 43, 143, 464 (1910).

<sup>23)</sup> Jahresber. Chem. 1884, 1, 466.

<sup>24)</sup> Ann. 298, 285 (1897).

<sup>25)</sup> Ber. 33, 1569 (1900).

<sup>26)</sup> Monatsh. 7, 375 (1896).

<sup>27)</sup> Ber. 59, 285 (1925).

Hebben we zoo juist een toepassing van het dibenzoylperoxyd als meel- en oliebleekmiddel gezien, zoo zou ik u nog willen wijzen op een eventueele toepassingsmogelijkheid van enkele perzuren, dus van monoacylperoxyden.

Waar sedert korten tijd het 60%<sup>o</sup>-tig waterstofperoxyd door Merck in den handel wordt gebracht, is het niet moeilijk meer, om hiervan uitgaande via het 100%<sup>o</sup>-tig waterstofperoxyd volgens d'Ans en Kneip<sup>28)</sup> de organische perzuren te bereiden, uit de zuuranhydriden, onder aanwending van 1%<sup>o</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> als katalysator.

Deze perzuren, vooral het perazijnzuur, hebben verschillende voordeelen t. o. v. het weliswaar veel gemakkelijker toegankelijke Carozuur; men kan ze in elke verdunning gebruiken, ze zijn in veel organische oplosmiddelen oplosbaar en vrij goed houdbaar, waarbij nog komt, dat azijnzuur in de meeste gevallen een onschadelijk product is. Verschillende aldehyden kunnen door oxydatie met perazijnzuur in de overeenkomstige zuren overgevoerd worden en het is m.i. niet uitgesloten dat deze reactie voor het bereiden van sommige dure organische zuren eerlang eenige toepassing kan krijgen.

Zooals bekend is, kan waterstofperoxyd niet alleen optreden als oxydatiemiddel, maar ook als reductiemiddel, de éézijdig alkyl-gesubstitueerde waterstofperoxyd-derivaten hebben nog slechts zwak reduceerende eigenschappen, aethylhydroperoxyd reduceert dan ook, zilveroxyd niet, zooals H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dit doet, daarentegen ontstaat door inwerking van aethylhydroperoxyd op zilver naast acetaldehyd, azijnzuur en Ag<sub>2</sub>O.

De geacyleerde waterstofperoxyd derivaten hebben in het geheel geen reduceerende eigenschappen meer<sup>29)</sup>, hierop is nu door Clover en Haughton een quantitative bepalingmethode gebaseerd van H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> naast perzuur, door titratie met KMnO<sub>4</sub> in verdund zwavelzure oplossing, waarbij het KMnO<sub>4</sub> door het H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gereduceerd wordt, terwijl het perzuur intact blijft.

Verdere toepassing van dit verschil in eigenschappen tusschen waterstofperoxyd en zijn substitutieproducten heeft men niet gemaakt.

Een veel beter gebruik heeft men weten te maken van de peroxyden, die door autoxydatie van verschillende onverzadigde verbindingen aan de lucht ontstaan en welke hun zuurstof gemakkelijk aan derde stoffen kunnen overdragen. Tot de opheldering van het mechanisme dezer interessante reacties hebben de onderzoekingen van W. P. Jorissen zeer veel bijgedragen<sup>30)</sup>. Ik mag misschien wijzen op het bleeken van ivoor met behulp van terpentijn als zuurstofoverdrager, welke reactie op de door Engler en Weissberg bij de autoxydatie van onverzadigde verbindingen gevonden peroxyden, is terug te voeren, ook het bleeken van reeds aan de lucht geel geworden palmvet door verhitting in gesloten vat, moet aan eerstgevormde peroxyden worden toegeschreven. Verder is het bleeken van graan, meel, maal- en meelproducten volgens Ned. octrooi 12305 der N.V. Novadel gebaseerd op het principe der autoxydatie.

<sup>28)</sup> Ber. 48, 42 (1918).

<sup>29)</sup> Nef, Ann. 298, 285 (1897).

<sup>30)</sup> Rec. trav. chim. 42, 855 (1923) waar veel litteratuur is aangegeven.

In het algemeen ben ik van meening dat er op dit gebied nog zeer veel te doen is en er nog menige bleekmethode is op te sporen, waarbij een autoxydabele stof als activator en de weg te bleeken kleurstof als acceptor dienst doet.

Men moet er nochtans zeer op bedacht zijn dat in al deze gevallen de zoogenaamde antioxygènes, die door Moureu<sup>31)</sup> en onafhankelijk van hem door Reinders ontdekt zijn, afwezig zijn, want in tegenwoordigheid van sporen phenol, resorcine, naphтол en in 't algemeen verbindingen met een OH-groep, treedt geen autoxydatie op, een verschijnsel dat trouwens lang voor dien door Jorissen en zijn medewerkers (l.c.) geconstateerd is en door dezen onderzoeker reeds als negatieve katalyse bestempeld werd.

Het feit dat deze stoffen het ranzig worden van oliën en vetten tegengaan, mag tevens een indirect bewijs genoemd worden voor het autoxydatief karakter van dit proces, het bakteriëele gedeelte natuurlijk buiten beschouwing gelaten.

Een laatste toepassing welke v. Thiel en Gelissen aan het benzoylperoxyd zouden willen geven is die van standaard voor de jodometrie; zijn goede houdbaarheid, alsmede het feit dat 't zeer makkelijk zuiver te krijgen is, zonder kristalwater kristalliseert en onder goed gekozen omstandigheden zich uitstekend leent tot het vrijmaken van jodium uit kaliumjodide, geven 't wel eenige voordeelen boven gesublimeerd jodium of bichromaat.

De zuurstofgroepeering der organische peroxyden verleent deze verbinding niet alleen oxydatieve, of dehydrogeneerende eigenschappen, maar maakt sommige onder hen ook geschikt voor explosiestof.

Volgens van 't Hoff<sup>32)</sup> „ist die Atombindung —O—O— in den Superoxyden z. B. Azetylsuperoxyd, durch besonders leichte Lösbarkeit ausgezeichnet” zoodat men volgens Stettbacher de explosieve eigenschappen der organische peroxyden, ten deele op het aanwezig zijn, van de explophore groep —O—O— zou mogen terug brengen.

De explosieve ontleding der peroxyden moet dan ook opgevat worden, als een uiteenvallen der peroxydbrug, en een daarop volgende verbranding der reststukken welke door deze verbonden werden.

De kracht en hiermede bedoel ik de destrueerende werking van een explosiestof hangt niet alleen af van de bij de verbranding vrijkomende warmte, de zoogenaamde explosiewarmte, maar ook van de detonatie-snelheid, deze laatste is eigenlijk de factor welke voor een groot deel het karakter der explosiestof beheerscht. Wat de explosiestoffen in hoofdzaak van de brandstoffen onderscheidt, is niet hun verbrandingswarmte, maar hun verbrandingsnelheid.

Het is dan ook niet bevreemdend, dat het benzoylperoxyd, waarvan de verbrandingswarmte door Roth op 6417 K. Cal. per Kilo werd bepaald (die van nitroglycerine is slechts 1580 K. Cal. per Kgr.) eigenlijk geen explosiestof meer is, of het zou tot de allerminste van de deflagreerende moeten gerekend worden.

De redenen hiervoor zijn, dat niet alleen de verbrandingsnelheid van het benzoylperoxyd een kleine is, maar dat het bij zijn explosie vaak zelfs niet eens volkomen verbrandt, en onder afscheiding van roet

<sup>31)</sup> Compt. rend. 174, 280 (1922).

<sup>32)</sup> Brunswig, Explosivstoffe, p. 17.

explodeert. Zijn energie komt niet vlug genoeg vrij.

Proeven die Böeseken en Gelissen genomen hebben om dit euvel te verhelpen door toevoeging van zuurstofleveranciers zooals  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$  leden schipbreuk, omdat deze stoffen bij de explosietemp. van het peroxyd hun zuurstof niet afstonden.

Mocht het intusschen mogelijk zijn, andere zuurstofrijkere stoffen aan het benzoylperoxyd toe te voegen, welke wel hun zuurstof afstaan onder de omstandigheden der explosie. zoo geef ik het benzoylperoxyd een groote kans, vooral ook wegens zijn buitengewoon lange houdbaarheid, als bruikbare explosiestof in het mijnwezen.

Naarmate nu, geheel in 't algemeen gesproken, de groepen die aan de explophore zuurstofgroep gebonden zijn, kleiner zijn, krijgt het peroxyd meer het karakter van een explosiestof, zoodat het diacetylperoxyd zelfs tot de brisante explosiefstoffen gerekend moet worden.

Een onderzoek naar de detonatiesnelheid van verschillende peroxyden, en naar de verbrandingsnelheden van de aan de explophore groep gebonden groepen zou zeer interessante dingen aan het licht kunnen brengen.

Veel is over de explosieve eigenschappen der peroxyden niet bekend, enkele losse opmerkingen geven een aanduiding van de boven gemaakte opmerking.

Vanino en Uhlfelder wijzen op het groote verschil in werking tusschen het phenylacetylperoxyd en het acetylperoxyd; het laatste is veel krachtiger.

Zoo is ook het acetylbenzoylperoxyd, meer explosief dan het dibenzoylperoxyd; het propionylperoxyd minder explosief dan het diacetyl. Het methylhydroperoxyd weer explosiever dan het aethylhydroperoxyd.

Door D'Ans werden acetyl-, propionyl- en butyrylhydroperoxyd bereid; ook hij stelde vast, dat het explosive karakter afneemt naarmate de koolstofketen langer wordt.

Invoeren van nitrogroepen verhoogt de explosiviteit, invoeren van Cl-atomen vergroot de gevoeligheid voor slag of stoot, zooals uit het verschil in gedrag van monochloracetyl- en diacetylperoxyd, alsmede uit de groote gevoeligheid voor geringe mechanische prikkels van het trichloracrylzuurperoxyd blijkt.

Op dit gebied is theoretisch hoegenaamd nog niets gedaan, zoodat er ook praktisch nog heel weinig bereikt is.

Gedurende den oorlog schijnt het hexamethyleentriperoxyddiamin N.  $(\text{CH}_2\text{OOCH}_2)_3\text{N}$  van v. Girsewald eenige toepassing als „Initialsprengstoff” gehad te hebben; dit peroxyd, dat drie explophore groepen bevat, is buitengewoon brisant, heeft een uitstekend initieervermogen, maar is bij bewaren onbestendig.

Het door Wolfenstein in DRP 84953 gepropageerde acetonperoxyd schijnt nooit eenige toepassing als explosiestof gehad te hebben.

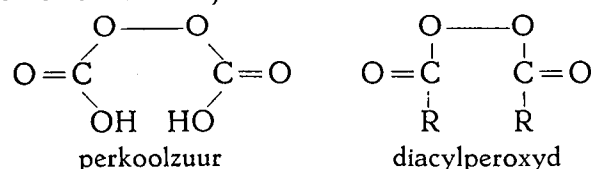
Eenig gebruik schijnt wel het benzoylperoxyd volgens E. P. 23450 als middel om de ontstekings-temperatuur van explosieve mengsel te verlagen te hebben. Zoo explodeert mercurifulminaat eerst bij  $180^\circ$  of hooger een mengsel met 40% benzoylperoxyd daarentegen reeds bij  $112^\circ$ . Bij de elektrische ontsteking heeft dit groote voordeelen.

Ik zou de mooie onderzoekingen van Prof. Fichter

uit Basel te kort doen, indien ik van de explosie der acylperoxyden afstapte, zonder met een enkel woord hiervan te gewagen.

Fichter neemt aan dat de K.W. door electrolyse van organische zouten volgens de bekende Kolbe'sche synthese bereid, ontstaan via intermediair aan de anode gevormde peroxyden, hij heeft nu ook inderdaad door pyrogene ontleding van diacylperoxyden in veel gevallen tendeele dezelfde produkten verkregen, als ontstaan door electrolyse der betreffende zuren, waarvan de peroxyden afgeleid gedacht kunnen worden.

Met de stelling, dat deze acylperoxyden uit voorbijgaand aan de anode gevormd anhydride en anodische zuurstof ontstaan, ben ik het echter niet eens; de acylperoxyden kunnen toch opgevat worden als organische derivaten van het perkoolzuur zooals uit de formules blijkt:



Welnu, de bereiding van percarbonaten door electrolyse wordt toegeschreven aan ontlading der anionen aan de anode; waarom nu voor de organische derivaten een andere verklaring aangenomen moet worden is mij niet recht duidelijk.

Er zijn ondertusschen nog andere pogingen aangewend om peroxyden voor technische of medische toepassingen geschikt te maken. Zoo kan ik wijzen op het benzoylperoxyd dat door Ostromyslenski in 1915 als vulcanisatiemiddel voor rubber genoemd werd; een oriënteerend onderzoek op verzoek van den heer J. C. L. v. d. Lande door v. Rossum ingesteld, gaf tot resultaat dat bij rubbermengsels met 10% benzoylperoxyd bij  $120^\circ$  à  $140^\circ$  inderdaad een soort vulcanisatie optreedt. De mechanische eigenschappen van de ge vulcaniseerde monsters staan echter sterk achter bij die van op de gewone wijze ge vulcaniseerde.

Verder kunnen volgens DRP 170727 uit anhydriden van tweebas. zuren met 7% waterstofperoxyd diacylperoxyden gemaakt worden, die vanwege de daarin voorkomende vrije carboxylgroepen in water oplosbaar zijn en voor bepaalde bacteriën sterk doodende eigenschappen hebben zooals bijv. het dibarnsteenzuurperoxyd  $(\text{COOHCH}_2\text{CH}_2\text{CO})_2\text{O}_2$ .

Voor het gebruik in tandpasta's en dergelijke zijn ze echter ongeschikt, wijl ze met water hydrolyseeren, waardoor ontleding optreedt.

D. en H. *Talrijk* zijn de stoffen, waarvoor reinheidszin, zucht naar schoonheid of ook wel ijdelheid een bleeking vragen; ik noem U o. a. oliën, vetten, vetzuren, zeepen, suiker, glucose, schellak, hars, tarweaardappel- en roggemeel, vezels (verwerkt en niet verwerkt, zooals wol, katoen, linnen, jute, cocos, zijde en kunstzijde) stroo, menschelijk haar, leder, caseïne, dextrine, tabak, hout, riet, sponzen, papier, ivoor, lijm, gelatine, tot zelfs oude haringen<sup>33)</sup> toe. Groot is de keuze, in oxydatieve, reductieve, en physische bleekmiddelen, welke laatste ik weer in adsorbeerende en complementair werkende zou willen verdeelen.

<sup>33)</sup> O. Lünig, Z. angew. Chem. 1924, 428.



Een doelmatige toepassing van dit steeds groeiende getal bleekmiddelen, d. w. z. een dusdanige toepassing, dat alleen de onreinheid verwijderd of vernietigd wordt zonder aantasting van het materiaal zelve, waarin deze zich bevindt, is vaak heel moeilijk.

In een systematische behandeling van bereiding en toepassing der bleekmiddelen, alsmede van de gebruikelijke apparatuur in de moderne bleektechniek, hoop ik gelegenheid te hebben U hierop te wijzen en hoop ik tevens zoodoende in bescheiden mate te mogen bijdragen, tot de voor den ingenieur zoo noodzakelijke interpretatie van de theorie in de praktijk.

### BOEKAANKONDIGINGEN.

541.3 : 662.61(022)

Dr. Ing. Heinrich Menzel, Die Theorie der Verbrennung, Die stöchiometrischen und thermochemischen Grundlagen der Verbrennungs- und Vergasungs-Vorgänge; 21 Abb., 120 S., Theod. Steinkopff, Dresden u. Leipzig, 1924; geh. Mk. 8.—

Zooals de schrijver in zijn inleidend woord zegt, beoogt hij met dit werkje zoowel den ingenieur als den chemicus te bereiken. Hij verstaat daarbij onder ingenieur blijkbaar een op een of ander technicum opgeleide, die wel op de hoogte is van de technische warmteleer, maar niet van de fysisch-chemische problemen die zich bij de verbrandingen voordoen. Voor zoover dat in het beknopte bestek mogelijk is, is de schrijver er zeer bevredigend in geslaagd de noodige thermodynamische betrekkingen af te leiden en te gebruiken. Op bevattelijke wijze, door vele uitgewerkte voorbeelden toegelicht worden behandeld: het chemisme der verbrandingen, de bereikbare temperatuur, het nuttig effect, de gasevenwichten, de theorie en praktijk der generatorgas- watergas- en menggasprocessen. Er zijn wel eenige kleine opmerkingen te maken. Zoo is de algemeene opvatting, dat bij de directe verbranding van kool met lucht uitsluitend  $\text{CO}_2$  gevormd zou worden (blz. 108), na de onderzoekingen van Kullgren wel aan twijfel onderhevig. De wel zeer makkelijk tot het doel voerende, maar in wezen foutieve afleiding van de evenwichtsconstante uit de wet der chemische massawerking wordt gegeven zonder op de zwakheden van die afleiding te wijzen. Ook lijkt het me niet wenschelijk, de warmte als energie als een product van de capaciteitsfactor soortelijke warmte en de intensiteitsfactor temperatuurverschil op te vatten (blz. 33). De niet-constantheid van de s.w. bij de aan deze opvatting ten grondslag liggende verschillende temperaturen maakt, dat slechts na integratie der betreffende producten een scherpe waarde voor de warmte-energie verkregen zou worden. Het product van entropieverschil en abs. temperatuur mist dit bezwaar.

In het algemeen is dit boekje door zijn overzichtelijkheid en duidelijkheid zeker aan te bevelen. De prijs is vrij hoog.

J. W. Terwen.

\* \* \*

H. E. Boeke-W. Eitel, Grundlagen der physikalisch-chemischen Petrographie, 2e Auflage; Bornträger, Berlin; Prijs f 13.50.

In dit boek van ruim 550 pagina's vindt men niet alleen de graphische voorstellingen en eene elementaire behandeling en afleiding van de eigenschappen van unaire, binaire, ternaire en hoogere stelsels, maar ook eene uitgebreide toepassing op vele voorbeelden, in hoofdzaak ontleend aan de studie van mineralen en hun mengsels. De beschouwde stelsels zijn toegelicht door 285 duidelijke en overzichtelijke figuren en tafels, en de bijgevoegde literatuuropgaven maken het opzoeken der oorspronkelijke verhandelingen gemakkelijk.

Ofschoon dit boek volgens den titel voor de studie der petrographie is bestemd, zal toch ieder die zich met de phasenleer in het algemeen bezig houdt, met belangstelling kennis nemen, niet alleen van het vele, dat op dit uitgebreide gebied reeds met behulp van de phasenleer is bereikt, maar ook van de vorming, verwerking, metamorfose, enz. der mineralen in het algemeen.

F. A. H. Schreinemakers.

\* \* \*

667.6 : 75023(022)

Maurice Boigey, La Science des Couleurs et l'Art du Peintre, Paris, Librairie Félix Alcan, 1923, 174 p., 10 fr.

„Être peintre c'est être un peu Dieu”.

Maurice Boigey heeft gewild, dat zijn boek een trait d'union zou worden tusschen de Wetenschap en de Kunst. Zijn doel was, om zoowel de schilders als degenen, die zich voor de schilderkunst interesseeren, de wetten der schilderkunst te leeren begrijpen. Hij is er in geslaagd heldere, betrekkelijk elementaire uiteenzettingen te geven over de inwerking der kleuren op ons netvlies, het gebruik van de kleuren en hun contrastwerking, het meer brillante effect van naast elkaar geplaatste kleuren t.o.v. de van te voren vermengde, etc. etc. Enkele hoofdstukken, o.a. dat over „La couleur des milieux et des objets”, waarin het mysterieuze gekleurde schemerdonker der cathedralen behandeld wordt en dat over „Les impressions rétinienes durables” zijn zeer de moeite van 't lezen waard; vooral voor hen, die in 't kleurenspeel belang stellen. Hun kan ik het aanraden. Misschien ook geeft het boek den faunen en halfgoden iets, maar de Goden zelf zullen het wel kunnen missen.

Ada Prins.

### CHEMISCHE KRINGEN.

*Delftsche Chemische Kring.* Op Dinsdag 7 April sprak ir. J. F. Carrière over „Oppervlakteverschijnselen”, naar aanleiding zijner publicaties in het Rec. trav. chim. [43, 283 (1924); 44, 121 (1925)] en in het Chem. Weekblad [20, 206, 256 (1923)].

Het gedrag van neutrale olie en oliezuur en van hun mengsels ten opzichte van water wordt besproken. Het gecompliceerde gedrag van ruwe olie op water moet *niet* worden toegescheven aan hydrolyse, zooals dikwijls aangenomen wordt. Verder wordt de oppervlaktestructuur van zeepoplossingen behandeld. Deze bestaat uit *vetzuurmoeculen*, gericht volgens de theoriën van Langmuir en Harkins. Enkele waarnemingen worden besproken om deze stelling te bewijzen. Gewezen wordt op de overeenkomst welke bestaat tusschen de oppervlakteverschijnselen van zeepoplossingen en van vetzuuroplossingen in water. De waarnemingen van E. E. Walker, L. Lascaray en P. Lecomte du Noüy kunnen worden verklaard met genoemde hypothese. Hun gecompliceerde en deels tegenstrijdige theoriën zijn daarvoor niet noodig en zijn zelfs zeer aanvechtbaar.

De bedoeling is bovenstaande beschouwingen over eenigen tijd in het Recueil te publiceren.

Aangenomen zijn als gewoon lid: ir. B. B. C. Felix en als buitengewoon lid: Dipl. Ing. E. Th. Gelber.

### PERSONALIA, ENZ.

In den ouderdom van 59 jaren is overleden de Heer E. H. Ekker, scheik. ing., hoofd-inspecteur van den arbeid in het vierde district.

\* \* \*

Aan de Universiteit van Amsterdam zijn bevorderd tot apotheker Mejuffrouw L. R. J. Bouwman en de Heer C. J. Blok.

\* \* \*

Aan de Universiteit van Amsterdam is geslaagd voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde (hoofdvak: fysische scheikunde, bijvakken: wiskunde en natuurkunde) de Heer W. C. de Liefde.

\* \* \*

Aan de Universiteit te Utrecht zijn geslaagd voor het doctoraal examen wis- en natuurkunde (hoofdvak: scheikunde) de Heeren J. Buining en R. S. Dantuma.

\* \* \*

Aan de Universiteit te Leiden is geslaagd voor het doctoraal examen wis- en natuurkunde (pharmacie met toxicologie) de Heer P. F. van Senus.

\* \* \*

Aan de Universiteit te Utrecht is geslaagd voor het candidaats-examen wis- en natuurkunde F de Heer W. Bosch en voor het candidaats-examen wis- en natuurkunde K de Heer J. H. A. A. Markens.

\* \* \*

Tot tijdelijk leeraar in de scheikunde aan het stedelijk gymnasium te Utrecht is benoemd de Heer F. Th. van Voorst, chem. doct.

\* \* \*

Bij Kon. besluit van 4 April is, met ingang van den 1<sup>sten</sup> dier maand benoemd tot scheikundige bij den dienst der Rijkslandbouwproefstations Mej. Dr. B. J. Holwerda, thans tijdelijk als zoodanig werkzaam te Hoorn.

\* \* \*

Ir. J. C. Meuwissen is benoemd tot scheikundig ingenieur in tijdelijken dienst aan de gasfabriek te Utrecht.

\* \* \*

Ir. F. Beijerinck is benoemd tot scheikundige aan de suikerfabriek „Karang Anom” te Soerakarta.

\* \* \*

Ir. J. R. H. van Nouhuys is benoemd tot scheikundig ingenieur aan de Zuivelfabriek en Koelhuis „Normandia” te Sneek.

\* \* \*

Ir. H. D. Muller is benoemd tot scheikundige bij de N. V. Nederl. Kunstzijdefabriek te Arnhem— $\square$  de.

\* \* \*

Aan het Gereformeerd gymnasium te Amsterdam vacceert met 1 Sept. a.s. de betrekking van leeraar (leerares) in de scheikunde. Sollicitaties worden ingewacht bij den secretaris van het curatorium Prof. Dr. F. W. Grosheide, Amsteldijk 83.

\* \* \*

Aan het Rotterdamsch Lyceum wordt tegen 1 September a.s. gevraagd voor de afd. H.B.S.: 5-j. c. met litt.-econ. afd. een leeraar in de scheikunde ( $\pm$  16 uur). Salaris volgens rijksregeling 1e klasse. Brieven (geen stukken) zoo spoedig mogelijk aan den Rector, W. de Withstraat 27.

\* \* \*

In het Natuurkundig Colloquium (Bosscha-Leeszaal) te Leiden zal Vrijdagavond 17 April Dr. F. W. Aston een voordracht houden.

\* \* \*

*De Jaarlijksche Vergadering der Chemical Society te Londen op 26 Maart 1925.* Het Bestuur der Chemical Society te Londen noodigt in de laatste jaren ter gelegenheid harer jaarlijksche vergadering in Maart telkens eenige vooraanstaande vakgenooten uit het buitenland als gasten uit. Zoo had zij dit jaar een aantal Deensche en Nederlandsche hoogleeraren, zoodat een vertegenwoordiger van de Nederlandsche Chemische Vereeniging en van de Vereeniging voor de Nederlandsche Chemische Industrie genoodigd naar Londen te komen en, als hare gasten, de Algemeene Vergadering en het daarop volgend feestmaal in de groote zaal van het Victoria-Hotel bij te wonen.

Van de genoodigden uit Nederland waren verschenen: Prof. Backer (Groningen), Prof. Ernst Cohen (Utrecht), Prof. Holleman (Bloemendaal) en Prof. ter Meulen (Delft).

Het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging had Prof. Cohen verzocht de Vereeniging te vertegenwoordigen.

Na afloop der vergadering, die in de lokaliteiten der Chemical Society in Burlington House was gehouden (de Voorzitter, Prof. Wynne, gaf er een interessant overzicht over het aandeel, dat de verschillende Engelsche Universiteiten en Hoogeschoolen hebben gehad in hetgeen op wetenschappelijk gebied in Engeland wordt voortgebracht, daaraan vastknoopende menige belangrijke opmerking, die voor de toekomst van groote beteekenis moet

worden geacht), vereenigden de leden der Chemical Society zich met hunne gasten aan den bovengenoemden maaltijd, waaraan 240 personen deelnamen, waaronder een zestigtal dames.

Op de lijst der toasten stond o.m. een toast vermeld van Prof. F. G. Donnan, C. B. E., D. Sc., F. R. S., Foreign Secretary: "The Guests", coupled with the names of Professor Ernst Cohen, of Utrecht University, representing the Nederlandsche Chemische Vereeniging, and J. H. Hunter Gray, Esq. K.C.M.A., welke toast door den vertegenwoordiger onzer vereeniging werd beantwoord.

Voegt men aan het boven meedeelde toe, dat het Bestuur der Chemical Society zoowel als hare leden alles hebben gedaan om het verblijf te Londen voor de Nederlandsche gasten zoo aangenaam en interessant mogelijk te doen zijn, dan past ook hier een woord van welgemeenden dank aan allen, die tot de inderdaad schitterende ontvangst hebben meegewerkt.

\* \* \*

*Institut International de Chimie Solvay.* Uitgaande van deze instelling vindt te Brussel van 16 tot 24 April a.s. de tweede „Conseil de Chimie” plaats in de Fondation Universitaire, rue d'Egmont, 13.

Leden van het Comité scientifique permanent zijn: Sir W. Pope, président, The Chemical Laboratory, Cambridge, England; E. Briner, professeur à la Faculté des Sciences, Genève; O. Dony-Hénault, secrétaire, professeur à l'Université de Bruxelles; J. Duclaux, de l'Institut Pasteur, 34, rue du Bac, Paris; F. M. Jaeger, professeur à l'Université de Groningue, Hollande; A. Job, professeur au Conservatoire des Arts et Métiers, 18, avenue d'Orléans, Paris; J. Perrin, membre de l'Institut, professeur à la Faculté des Sciences, 6, rue du Val-de-Grâce, à Paris; F. Swarts, professeur à l'Université de Gand, 37, boulevard du Parc, Gand.

Uitgenoodigd zijn verder voor deze bijeenkomst: H. E. Armstrong, F. R. S., Professeur, 55, Granville Park, Lewisham, Londres; E. F. Armstrong, F. R. S., Greenbank, Latchford, Warrington, England; G. Barger, F. R. S., Medical School, Université d'Edimbourg, England; W. Barlow, F. R. S., Elm House, Stanmore, Middl, England; A. Berthoud, professeur à l'Université de Neuchâtel, Suisse; J. Böeseken, professeur à la Technische Hoogeschool, Delft, Hollande; W. L. Bragg, F. R. S., professeur à l'Université de Manchester, England; F. G. Donnan, F. R. S., professeur à University College, Gower Street, London; W. C.; Sir W. B. Hardy, F. R. S., Université de Cambridge, England; T. M. Lowry, F. R. S., professeur à l'Université de Cambridge 54, Batemanstreet; Ch. Mauquin, professeur à la Sorbonne, 1, rue Victor Cousin, Paris; Ch. Moureu, membre de l'Institut, professeur au Collège de France, Paris; E. K. Rideal, Université de Cambridge, England; H. Staudinger, professeur à l'Université de Zurich, Hadlaubstrasse, 81; M. Tiffeneau, Hôpital Boucicaut, 78, rue de la Convention, Paris; H. von Euler, professeur à l'Högskola, Stockholm, Suède.

Aan de beraadslagingen nemen ook deel de volgende hoogleeraren der Université libre de Bruxelles: G. Chavanne, membre de la Commission administrative, 82, rue Berckmans; J. Timmermans, 45, avenue van Becelaere, Boitsfort; H. Wuyts, secrétaire adjoint du premier Conseil de Chimie, 65, rue de Gravelines; E. Saerens, assistant à la Faculté des Sciences, 51, rue des Echevins; en de oud-medewerker van Ernest Solvay: E. Herzen, docteur en Sciences physiques et mathématiques, 72, rue de Neuchâtel, Bruxelles.

De volgende onderwerpen zijn aan de orde gesteld: Anorganische en organische Katalyse; Activeering van Moleculen; mogelijke constitutie-veranderingen daarbij.

Het Comité de Publication du 2e Conseil wordt gevormd door de Heeren Chavanne, Dony, Saerens, Timmermans, Wuyts en een nog te benoemen lid; de Commission Administrative (43, rue des Champs-Elysées) bestaat uit de Heeren Paul Heger, Armand Solvay, Georges Chavanne en Charles Lefebure, secrétaire.

\* \* \*

*De Westertoren en de wetenschap.* Uit Amsterdam schrijft men de „N. R. Ct.”: Binnenkort zal de Westertoren voor een bijzonder doel van wetenschappelijke aard worden gebruikt. In den toren zal namelijk een toestel worden opgericht voor de werkers van het Natuurkundig laboratorium onzer Universiteit. Dat toestel heeft ten doel een vaste ijkcentrale te worden voor de wetenschappelijke wereld, die zich bezig houdt met de vooral in onze dagen zoo belangrijk geworden meting van drukinvloeden op verschillende plaatsen. Men heeft het in dit opzicht al heel ver gebracht, maar de geleerden blijven zoeken naar de volmaaktheid van hun waarnemingen. Ze zijn nu zoover, dat op de verschillende wetenschappelijke laboratoria der wereld, die natuurlijk de verkregen successen tegen elkaar uitwisselen, een

grote zekerheid is verkregen bij het vaststellen der drukkingen, maar hun ontbreekt nu nog een vaste gelijke maatstaf bij de meting.

Om dit voor iedereen begrijpelijk te maken, behoeven wij er slechts aan te herinneren, dat voor het bepalen van de lengtemaat en van het gewicht een vaste norm bestaat, die te Parijs zorgvuldig bewaard, we zouden haast zeggen verpleegd wordt. Die Parijsche maat is de maat voor de geheele wereld en alle maten worden daaraan getoetst. Ook bij de meting van drukkingen is een dergelijke vaste ijkmaat noodig en die komt nu door bemiddeling van het Van der Waalsfonds in den Westertoren tot stand. B. en W. van Amsterdam hebben den toren daarvoor afgestaan, het hoogste gebouw der stad, omdat de kwikbuizen, die zullen worden opgetrokken, een enorme lengte moeten hebben wil men zelfs met behulp van een differentiaal-methode, een druk van 5000 en meer atmosferen met voldoende nauwkeurigheid kunnen constateeren.

Een idee van de getallen, waarover het hier gaat, kan men zich vormen, wanneer men bedenkt, dat de tegenwoordige assistent van het fonds in staat is geweest drukverschillen van een honderdduizendste zelfs bij zulk een hoogen druk te meten.

Het gebouw zal er niet onder lijden; en dient alleen ter beschutting van de toestellen, die daarin komen te staan.

Bijzonderheden over deze wetenschappelijke onderneming kan iedere belangstellende vernemen, die ze bij het bestuur van het Van der Waalsfonds, Plantage Middellaan 6, aanvraagt. Men kan dan meteen van zijn belangstelling doen blijken door het verlenen van een bijdrage ineens of voor een beperkt aantal jaren. Het fonds heeft namelijk sedert 1898, toen het werd gesticht, nog nooit eenig beroep op financieelen steun van buiten behoeven te doen; voor de nieuwe onderneming, die de stad Amsterdam in dit opzicht tot centraal ijkkantoor voor de geheele wereld zal maken, is evenwel krachtige steun noodig. Het bestuur van het fonds bestaat thans uit: dr. H. Kamerlingh Onnes, oud-hoogleraar te Leiden, en de professoren dr. W. H. Julius te Utrecht, dr. Ernst Cohen te Utrecht, dr. Ph. Kohnstamm te Amsterdam, dr. P. Zeeman te Amsterdam en dr. J. D. van der Waals Jr. te Amsterdam, secretaris.

Reeds hebben een aantal groote industrieelen, voor wier zakenbedrijf deze wetenschap van groot belang is, hun medewerking toegezegd.

\* \* \*

*Archiefordering.* De „Mededeelingen No. 5” van het *Nederlandsch Instituut voor Documentatie en Registratuur* bevatten een beschouwing over de „Ordering in de administratie” door Ir. F. Donker Duyvis. Na een waarschuwend woord tegen overnormalisatie en oversystematisatie in de bedrijfsorganisatie, behandelt schrijver de grondslagen van de normalisatie in de archiefordering. Vervolgens wordt uiteenzetting gegeven van de analyse van een document, d.w.z. het samenstel van factoren, dat een document naar zijn vorm, inhoud en naar de betrokken personen bepaalt, wordt systematisch ontleed. In de archiefordering, waarbij schr. hoofdoordeening, nevenordeening en onderordeening onderscheidt, geldt nu de stelregel, dat slechts één der door de analyse verkregen factoren dienst kan doen als basis voor de ontwikkeling van een ordeening. Het gelijktijdig gebruik van meer factoren voor zulk een basis is volstrekt te verwerpen. Vervolgens wordt in het geschrift uiteengezet, dat de onderwerp-ordeening het meest in aanmerking komt om als hoofdoordeening te dienen. Bij de verschillende wijzen van ordeening volgens het onderwerp, verdient de systematische rangschikking het meest aanbeveling. De systematiek is daarbij voor normalisatie vatbaar. Ten einde een groote starheid in de systematiek ten gevolge van normalisatie te voorkomen, is een stelsel van „ego-centrische groepeerings” uitgedacht, waardoor het mogelijk wordt de genormaliseerde systematiek aan de bijzondere eischen van het bedrijf aan te passen. Een en ander is in de verhandeling met voorbeelden toegelicht.

\* \* \*

*Congrès de chimie industrielle.* Het vijfde congres zal 27 September a.s. te Parijs worden geopend. Aan de brandstoffen en de metallurgie zullen twee dagen zijn gewijd. Het congres wordt geëindigd met bezoeken aan Grenoble, aan de „Exposition Internationale de la houille blanche et du tourisme” en verscheidene fabrieken.

Het adres van het secretariaat is: 49 Rue des Mathurins, Parijs (8e).

## TER BESPREKING ONTVANGEN BOEKEN.

S. H. North and J. B. Garbe, *Low Temperature Distillation, Home Oil Supply and the Utilization of „Waste” Coal*; Pitman & Sons, London, 1925; 216 blz.

F. Buret, *Le champignon, poison ou aliments*; Vigot, Paris, 1925; 228 blz.

American Society for Testing Materials, *Proceedings of the 27th Annual Meeting; Part I: Committee Reports, New and Revised Tentative Standards, List of Standards and Tentative Standards; Part II: Technical Papers*; A. S. T. M., Philadelphia, 1924; 1173 en 1133 blz.

## CORRESPONDENTIE, ENZ.

Hun, die zich schriftelijk wenden tot den hoofdredacteur (of de redactie in 't algemeen), wordt verzocht porto in te sluiten voor het antwoord per brief of wel voor de opzending naar den drukker of voor de inwinning van informaties.

\* \* \*

Men wordt verzocht tusschen 11 en 19 April niets aan de redacties van het Chem. Weekblad en het Rec. trav. chim. te zenden.

\* \* \*

B. te L. De brochure van Ir. F. Donker Duyvis over „Ordering in de administratie” is verkrijgbaar bij het secretariaat van het Nederl. Instituut voor Documentatie en Registratuur, 's Gravenhage, Carel van Bylantlaan 30.

S. te A. Wij kunnen U aanbevelen: „Lux”, fototijdschrift, waarin opgenomen het „Geïllustreerd Weekblad voor fotografie” en het „Fotografisch Maandschrift” onder redactie van J. R. A. Schouten, Dr. L. Th. Reicher en Weijert van Zanen. De 36ste jaargang is bezig te vcrschijnen.

C. te A. Gaarne ontvangt de hoofdredacteur het porto van alle U ter bespreking gezonden boeken.

W. te 's G. Het porto voor de ter bespreking ontvangen boeken gelieve U aan den hoofdredacteur te zenden.

W. te 's G. en anderen. Door de boeken te wegen kunt gij gemakkelijk het porto berekenen.

K. te A. Wend U voor de eischen van het *analystexamen* en het programma, enz. tot Dr. J. P. Wuite, Amsterdam, G. Terborgstraat 9. Zie ook Chem. Weekblad blz. 137.

d. L. te St. L. Zie voor het *patent-Haas* (Chemie en Industrie blz. 58); D. R. P. 219354 en B. O. S. 5336 (A. D. 1911). Het eerste is in Duitschland van kracht sedert 26 Aug. 1909 (18 jaar lang), het tweede sedert Maart (of Dec.) 1911 (16 jaar lang). Twee andere Deutsche octrooien van Haas op het gebied van trommeldrogers zijn: 254527 (sedert 14 Oct. 1911) en 261997 (sedert 19 Maart 1912), maar die gaan over andere bijzonderheden.

R. te A. Het is niet alleen onmogelijk met aanvragers van „Ter bespreking ontvangen boeken” in correspondentie te treden, doch ook met hen, die een boek aanvragen, dat niet in die rubriek wordt vermeld. Is de aanvraag vergezeld van den naam en het adres van den uitgever, dan wordt dezen een recensie-exemplaar verzocht. Komt dit aan, dan wordt het op de bekende wijze in het Weekblad vermeld en kan men zich voor de bespreking aanmelden.

## INGEZONDEN.

*Bezinning gewenscht.*

Het jaar 1925 is, met betrekking tot het benzol, in dubbel opzicht een belangrijk jaar te noemen.

In de eerste plaats is het juist 100 jaar geleden sinds Michael Faraday deze stof als een olieachtig product ontdekte in de producten der koolteerdestillatie. Hoe weinig zal deze geleerde toen hebben vermoed, welk een belangrijke rol de nieuwgeborene voorbestemd was te gaan vervullen in de techniek der menscheijke samenleving en nog minder, welk een struikelblok zij zou worden in de ontwikkeling van een belangrijk deel der structuurchemie tot wetenschap.

Ook hierom is het jaar 1925 belangrijk, omdat het eerste licht in de theoretische beschouwingen omtrent de structuur der raadselachtige stof juist 60 jaar geleden werd ontstoken door August Kekulé.

Het is in het bestek van een tijdschriftartikel ondoenlijk, om een enigszins volledig overzicht te geven van de veelzijdige praktische toepassingen, die de honderden benzolderivaten hebben gevonden in de afgelopen eeuw en evenmin wil ik mij thans verdiepen in een mogelijke toekomstige uitbreiding daarvan.

Wanneer ik echter tracht mij een samenvattend oordeel omtrent de resultaten van het benzolonderzoek te vormen, dan is het dit, dat de practijk de theorie over het hoofd gegroeid is. De chemie der aromatische verbindingen is een bij uitstek technische wetenschap geworden; de geweldige hoeveelheid verricht experimenteerwerk heeft de oplossing der theoretische problemen nauwelijks merkbaar nader tot het doel gebracht.

Hoe moeten wij dit doel omschrijven? M.i. als een alles omvattende, in onderdeelen overeenstemmende, logische verklaring van alle eigenschappen, zoowel van benzol zelf als van al zijn derivaten, in hun meest uiteenlopende chemische en fysieke gedragingen.

Dat dit doel nog niet bereikt is, bewijzen de talloze ongerijmdheden, tegenstrijdigheden en conflicten; dat het spoedig bereikt zal zijn, geloof ik evenmin. Met het oog op de overstelpende hoeveelheid experimenteerwerk, die daartoe wordt vereischt, den omvang der ingeslopen verwarring en de inertie van de menselijke overtuiging meen ik voor den opbouw van een exact wetenschappelijk systeem wel de komende eeuw te moeten reserveren.

Zonder twijfel zullen de chemici hunne beschouwingen hebben op te bouwen in overeenstemming met de physica. De eerste pogingen daartoe beginnen zich reeds af te tekenen. De groote vlucht, die deze wetenschap in de laatste jaren heeft genomen, doet voorzien, dat zich ook voor de theoretische chemie een nieuw tijdperk bezig is te openen. Maar toch zullen wij, bij het zoeken naar onze chemische verklaringen, het hulpmiddel van structuurformules niet kunnen ontbeeren en mogen wij als axioma aannemen, dat voor elke goed gedefinieerde verbinding a priori een juiste streepjesformule mogelijk en denkbaar is. Van des te meer belang is het, dat wij van de juistheid van onze grondformule overtuigd kunnen zijn.

Zoolang echter het groote conflict tusschen physica en chemie [de onhoudbaarheid der Kekulé-Thiele-theorie op grond van de cijfers der magnetische draaiing<sup>1)</sup>] blijft bestaan, dient men in zijn waardeering van de structuurchemie der aromatische lichamen, als wetenschappelijk systeem, het noodige voorbehoud in acht te nemen.

Erkennende, dat de uitkomsten der physica, met hare absolute bewijzen, op directe waarneming en wiskundige berekening berustend, onaantastbare waarheden zijn, mag men voorshands in het geheele systeem van structuurformules, waarbij elk bewijs op veelal dubbelzinnige argumenten steunt en altijd op een evenmin als juist bewezen voorafgaande formule, niet anders zien dan een, zij het ook hoogst verdienstelijk, systeem van intellectuele speculatie, hetwelk echter bij de omverwerping van het uitgangspunt (nl. de structuur van het tetra-hydro-chinon) als een kaartenhuis ineenstort.

Om de organische chemie tot wetenschap te stempelen moeten hoog noodig de fundamenteen worden herzien en de vele tegenstrijdigheden opgehelderd, een arbeid, die, wat urgentie betreft, m.i. den voorrang verdient boven het steeds maar bereiden van nieuwe verbindingen, wier structuur toch weer twijfelachtig is.

Hoe kan onze, zich met reuzenschreden uitbreidende, kennis omtrent de structuur der atomen ooit met vrucht ter verklaring der chemische verschijnselen worden aangewend, als wij, gezien het zoeven gememoreerde conflict, reden hebben om te veronderstellen, dat de symbolen, waarmee wij gewoon zijn te werken, niet met de werkelijkheid strooken?

De waarde van een theorie omtrent de structuur der aromatische verbindingen zal, in het stadium waarin de physica zich bezig is te ontplooiën, niet meer alleen afgemeten worden naar hare bruikbaarheid als werkhypothese voor de synthese van nieuwe verbindingen, maar meer en meer naar het inzicht, dat zij ons vermag te schenken in den werkelijken toestand van het chemisch molecule en het verloop der chemische processen.

Vooruitgang in het exacte chemisch denken is pas te verwachten indien zich allengs baanbreekt een drang naar kennis omtrent de chemische werkelijkheidswaarden, wanneer men gaat inzien, dat al onze „bewijzen“, die slechts middels analogieargumenten steunen op een onbetrouwbaar uitgangspunt, ons nooit verder kunnen brengen dan de aanname van minstens even twijfelachtige formules in de analoge gevallen.

Er is reden om het oude systeem te herzien en hoe eerder die

<sup>1)</sup> Zie: J. Chem. Soc. 85, 1419 (1904) en Smiles, The relation between chemical constitution and some physical properties, bid. 488 (1910).

reuzentaak ondernomen wordt des te beter. De chemie heeft in de eerste plaats behoefte aan absolute bewijzen. Liever dan in zichzelf-bedriegende tevredenheid voort te gaan, dient men een blik terug te werpen op den 60 jaren geleden ingeslagen weg en te onderzoeken of de toen genomen richting wel de juiste is geweest, al leek zij toen ook de eenigst mogelijke.

Men mag echter niet riskeeren, dat ten tweeden male het fundament op onzekeren bodem wordt gelegd: de structuur van het tetra-hydro-chinon moet onomstootelijk worden vastgesteld. Men mag geen genoegen nemen met het teekenen op papier (d. w. z. in het platte vlak) van eenige moleculen van een of andere stof, in een voor het gewenschte doel meest geschikt stand, terwijl men vervolgens zijn wetenschappelijk geweten in slaap wiegt met de naïeve hoop, dat die moleculen in dat platte vlak hun wederzijdsche atomen zullen afsplitsen, als moleculen verbonden. De werkelijkheid spot met zulke reacties-op-papier, die men met den wetenschappelijk getinten naam van „condensaties“ bestempelt.

Bij een hernieuwd onderzoek zal men zich niet de beperkingen hebben te getroosten, die de Kekulé-theorie ons oplegde, volgens welke er bijv. slechts 2 dihydrobenzolen<sup>2)</sup> en slechts 3 structuurisomere hexamethyleen-dicarbonzuren<sup>3)</sup> mogelijk zijn. Deze getallen zullen wij mogen vermeerderen tot respectievelijk 3 en 4.

Op de theorie van Thiele zullen wij verstandig doen niet al te veel te vertrouwen wanneer het cyclische verbindingen geldt, gezien de omstandigheid, dat, (men denke ook aan het reeds genoemde conflict), herhaaldelijk bevestiging uitbleef wanneer deze, in diverse gevallen, mocht worden verwacht, o.a. de synthese van cyclo-octa-tetraëen<sup>4)</sup>, de mislukking van de synthese van het cyclo-butadiëen<sup>5)</sup>, de geringe exaltatie der moleculaire refractie bij het cyclo-pentadiëen geconstateerd<sup>6)</sup> en de geheel andere eigenschappen van het fulveen, die de theorie zou doen verwachten<sup>7)</sup>.

Al deze tegenstrijdigheden wijzen er onmiskenbaar op, dat ernstige twijfel aan de juistheid van de 60 jaren geleden opgestelde grondformule gerechtvaardigd is.

Bij het ingaan der tweede eeuw is het gewenscht zich eens ernstig te bezinnen, in welke richting het onderzoek verder dient te worden geleid.

's-Gravenhage, Maart 1925.

C. W. A. LELY.

#### VRAAG EN AANBOD.

**De opneming in deze rubriek geschiedt gratis. Bij elk antwoord dient echter porto voor doorzending aan aanbieder of aanvrager te worden ingesloten. Correspondentie over elk tijdschrift, boek, enz. op een afzonderlijk stukje papier te plaatsen en te richten tot den hoofdredacteur.**

##### Ter overneming aangeboden:

Bakhuis Roozeboom, Heterog. Gleichgewichte, Heft I (1903), geb., Heft II, Teil 2 (1918), Heft II, Teil 3 (1918), Heft III, Teil I (1911), Heft III, Teil 2 (1913).

Wi. Ostwald, Grundl. d. anorgan. Chem. 4. Aufl. (1919), geb. Behrens-Kley, Mikrochem. Analyse, I (1921), II (1921), beide geb.

Tables Annuelles III (1912), uitg. 1914, geb.

Chem. Weekblad 1920, 1921, 1922 en 1923.

Rec. trav. chim. 1920, 1921, 1922 en 1923.

Winkler-Brunck, Massanalyse, 1920, geb.

Cannizzaro, Historische Notizen und Betracht. Atomtheorie.

##### Ter overneming gevraagd:

Bakhuis Roozeboom, Heterogene Gleichgewichte, Heft II, Teil 1.

Zij, die nummers van Chem. Weekblad en Rec. trav. chim. wenschen te ontvangen, ter completeering van jaargangen, gelieven zich te wenden tot den hoofdredacteur.

**Men wordt dringend verzocht bericht te zenden, zodra de plaatsing in deze rubriek door een ontvangen aanbieding of aanvraag niet meer noodig is.**

<sup>2)</sup> Prof. Dr. J. Böeseken, Koolwaterstoffen I, 287 (1915).

<sup>3)</sup> Von Baeyer, Ann. 258, 172 (1890).

<sup>4)</sup> Prof. Dr. J. Böeseken, Op. cit. I, 298 en 299 (1915).

<sup>5)</sup> Op. cit. blz. 274, 3e alinea.

<sup>6)</sup> Op. cit. blz. 277, voorlaatste alinea.

<sup>7)</sup> Op. cit. blz. 279.