

CHEMISCH WEEKBLAD

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

Hoofredacteur: Dr. W. P. JORISSEN, Leiden, Zoeterwoudsche Singel 18,
(part. adres: Hooge Rijnijk 15, telefoon 1449, postrekening 3569).

Redactie-Commissie: Dr. A. Bloemen, Dr. G. de Bruin, Dr. C. A. Lobry de Bruyn, Dr. G. C. A. van Dorp
en Dr. J. W. Terwen.

N.V. D. B. CENTEN's Uitgevers-Maatschappij, Amsterdam C., O.Z. Voorburgwal 115, telefoon 48695,
postrekening 39514.

INHOUD: Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Algemeene Vergadering te Dordrecht. — Plaatsingen in werkverschaffing door bemiddeling van de Commissie voor tewerkstelling en crisisfonds. — Prof. Dr. Ir. J. Böseken, Over den sterischen bouw en den spanningstoestand van enkele ringvormige verbindingen. — Dr. A. P. J. Hoogeveen, De taak van den scheikundige bij den luchtbeschermingsdienst. — Dr. J. J. van Laar, Een kleine rectificatie. — Dr. Ir. S. H. Bertram, De elaidineering van oliezuur en de cis-trans-isomerie. — Boek-aankondigingen. — Chemische kringen. — Personalialia, enz. — Aangeboden betrekkingen, werk, subsidies, enz. — Beroepsuitoefening en toekomstmogelijkheden van physici, chemici en biologen. — Volontairsplaatsen. — Gevraagde betrekkingen — Sectie voor bedrijfschemie. — Correspondentie, enz. — Vraag en aanbod. — Dr. J. Ruttink, Ingezonden.

MEDEDEELINGEN VAN HET ALGEMEEN BESTUUR DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

Nieuwe leden.

De in het Chemisch Weekblad van 1 Februari 1936 onder 89—92 genoemde candidaat-leden zijn thans aangenomen als gewone of buitengewone leden.

Candidaat-lid:

117: Wegerif (Mejuffrouw L.), chem. cand., den Haag, van Hoornbeekstraat 48; voorgesteld door Drs. J. M. Stevels te Leiden en Drs. G. C. A. Schuit, den Haag.

Veranderingen aan te brengen in de ledenlijst.

Blz. 25: Bär (Ir. A. L. S.), i. i., Kendal, Java (N. O.-I.), p. a. den Heer H. J. R. Bär.

„ 33: Commijs (Ir. B. C.), Amsterdam-Z., Roerstraat 49II.

„ 47: Horst (Mej. Dr. Ir. M. G. ter), Delft, Oranje Plantage 36.

„ 59: Mets (Ir. C. F.), Bandoeng, Java (N. O.-I.), Bandastraat 2, kap. Art. K. N. I. L., scheik. Pyrotechn. Werkplaatsen.

„ 68: Ris (Mej. Ir. C.), Amsterdam-Z., Anth. v. Dijkstraat 5.

„ 80: Voet (Dr. Andr.), Amsterdam-Z., Sloestraat 6 huis.

Dr. G. J. VAN MEURS, *Secretaris-penningm.*,
Burgem. de Raadsingel 23f, Dordrecht,
giro 7680; telef. (huis) 3867, (lab.) 5231.

Kort verslag van het behandelde in de vergadering van den Raad van Overleg, 21 Maart 1936 te Utrecht gehouden.

Aanwezig zijn vertegenwoordigers van 14 van de 15 *Afdeelingen* (Kringen), van alle (6) *Secties*, van 7 *Commissies*, als bedoeld in art. 51 H.R., voorts de *Hoofredacteur*, 7 leden van het *Algemeen Bestuur* en 5 *oud-Voorzitters*.

De Voorzitter opent om half drie de vergadering en doet eenige mededeelingen, o.m. over het aantal aanvragen van gereduceerde contributie en over de werkverschaffing voor werkloze chemici (Zie Chemisch Weekblad, blz. 179).

Daarna licht hij het bestuursvoorstel tot vestiging te 's-Gravenhage (in het gebouw van den Octrooiraad) van een bureau, waarin de administraties van den Secretaris, den Penningmeester en de commissie T. en C. zullen worden samengebracht, uitvoerig toe. Dit voorstel is een direct gevolg van het feit, dat de tegenwoordige Secretaris-Penningmeester tegen 1 September a.s. ont-

heffing uit de functie van Secretaris heeft verzocht. Door de vergadering worden verschillende inlichtingen gevraagd, die door den Voorzitter worden gegeven. Alle aanwezigen kunnen zich met het voorstel vereenigen, alleen de afgevaardigde van één *Afdeeling* onthoudt zich van een oordeel. De vergadering gaat tevens accoord met het voorstel, het lid van het Algemeen Bestuur Dr. T. van der Linden voor de functie van Secretaris aan de Algemeene Vergadering voor te dragen. De tegenwoordige Secretaris-penningmeester zal dan tot einde 1937 de functie van penningmeester blijven waarnemen.

Nu komen in bespreking de werkwijze en de samenstelling van den Raad van Overleg, waarover uitvoerig van gedachten wordt gewisseld. Het resultaat daarvan is, dat geen van de aanwezigen de tegenwoordige samenstelling van den R. v. O. wil behouden, terwijl over de vraag, of een gereorganiseerde Raad van Overleg, evenals tot dusver, slechts een adviseerend karakter zal dragen, dan wel of men hem ook wetgevende bevoegdheid zal verleen — eventueel met een recht van veto, toe te kennen aan de Algemeene Vergadering — de meeningen verdeeld zijn. Bij een proefstemming, waarbij iedere aanwezige één persoonlijke stem uitbrengt, blijken evenveel leden vóór als tegen uitbreiding der bevoegdheid van den R. v. O. te zijn. Het Algemeen Bestuur zal met de naar voren gebrachte denkbeelden rekening houden en in de a.s. Decembergadering met een concreet voorstel komen.

Bij de rondvraag voeren nog enkele leden het woord, waarna de Voorzitter om 6 uur de vergadering sluit.

78ste ALGEMEENE VERGADERING op 15, 16 en 17 April a.s. te DORDRECHT.

Programma in de aflevering van 21 Maart.

Agenda van de Huishoudelijke Vergadering in de aflevering van 28 Maart.

Leden, die deze vergadering geheel of gedeeltelijk wenschen bij te wonen, maar de aanmeldingsbriefkaart, in de aflevering van 21 Maart liggende, nog niet hebben ingezonden, wordt verzocht dit **nog heden** te doen, bij voorkeur als expressebestelling.

Ook niet-leden van de Ned. Chem. Ver., die als bezoekers van de **Voedingsmiddelconferentie** aan den lunch en/of den boottocht op 17 April a.s. willen deelnemen, wordt dringend verzocht zich ten spoedigste bij Ir. A. W. van Seters, Stooplaan 36 te Dordrecht aan te melden.

Plaatsingen in werkverschaffing door bemiddeling der Commissie voor Tewerkstelling en Crisisfonds.

Voor werkloze chemici, die over eenige jaren ervaring na hun laatste examen beschikken, worden werkobjecten van technische strekking gezocht. Over organisatie en voorwaarden zie men het Chem. Weekblad van 21 Maart 1936, pag. 179.

Het werk kan beloond worden met f 1.300 à f 1.700 per jaar.

Aan vereenigingen en industrieelen, die in het algemeen bereid zouden zijn een chemicus onder nader te omschrijven voorwaarden te laten werken, wordt verzocht, zich aan de Commissie T. & C. voorloopig bekend te maken, terwijl ook werkloze chemici, afgestudeerd aan Universiteit of Hoogeschool, die meenen voor deze plaatsingen in aanmerking te kunnen komen, schriftelijk bericht kunnen inzenden aan het Bureau van genoemde Commissie, gevestigd Keizersgracht 732, te Amsterdam-C.

547.5

OVER DEN STERISCHEN BOUW EN DEN
SPANNINGSTOESTAND VAN ENKELE
RINGVORMIGE VERBINDINGEN ¹⁾)

door

J. BÖESEKEN.

Wanneer wij de talloze organische verbindingen overzien, dan valt het op, hoeveel daaronder zijn, die een cyclische structuur bezitten. Onwillekeurig rijst daarbij op het beeld van een der grootste chemici van de vorige eeuw, August Kekulé, die door een geniale gedachte de constitutie van de aromatische verbindingen heeft opgehelderd. Hij heeft daarbij niet alleen den stoot gegeven tot de ontdekking van de overstelpende menigte van benzeenderivaten, maar hij heeft daarbij den grond gelegd voor meer grijpbare voorstellingen der molekulen, die ten slotte in de hypothese van Van 't Hoff tot volle ontwikkeling zijn gekomen.

Naast de aromatische verbindingen bleken ook andere een ringvormige structuur te hebben, zooals de laktonen der γ -hydroxyzuren en een aantal zuuranhydriden; later bleken cyclische koolwaterstoffen met verzadigd karakter in de Russische petroleum voor te komen en vond men, dat vele onverzadigde koolwaterstoffen uit ringen van koolstofatomen waren opgebouwd.

Bij de nadere studie bleek een voorkeur voor het vormen van ringen uit vijf of zes koolstofatomen te bestaan en het is bekend, dat v. Baeyer ²⁾) dit op elegante wijze heeft verklaard, door te steunen op de grondhypothese van Van 't Hoff, dat het C-atoom in het zwaartepunt van een regelmatige tetraeder moet gedacht worden, terwijl de affiniteiten naar de hoekpunten zijn gericht, aldus een hoek van ongeveer $129\frac{1}{2}^\circ$ vormende.

Zoo wel bij de kleinere als bij de grootere ringen, indien de atomen allen in eenzelfde vlak worden gedacht, moet een verbuiging der affiniteitsrichtingen intreden, waardoor de vorming bemoeilijkt wordt en in de ringen, als zij eenmaal gevormd zijn, moet een spanning heerschen. Dit is de zoogenaamde spanningstheorie van v. Baeyer.

Het is merkwaardig, dat niet werd overwogen, waarom de O- en N-houdende ringen dezelfde voorkeur voor de getallen 5 en 6 bleken te bezitten, terwijl niet kon verwacht worden, dat de hoek tusschen de affiniteits-richtingen dezer atomen $109\frac{1}{2}^\circ$ zoude zijn; wij weten, dat eerst onlangs door de studie der dipoolmomenten een hoek van die grootte voor den dag is gekomen.

v. Baeyer nam aan, dat de atomen van den ring in één vlak gelegen zijn; bij de dubbele binding en den driering is dit noodzakelijk. Inderdaad zijn door de bepaling van de verbrandingswarmte van onverzadigde verbindingen en van stoffen met drie-ringen bedragen vastgesteld, die een spanning aantoonen.

Bij vier- en hoogere ringen is het niet meer nood-

zakelijk, dat alle atomen in hetzelfde vlak liggen. Door Sachse ³⁾) is uitvoerig betoogd, dat in den vlakken vier- en vijftring, tegenover andere mogelijke structuren, de geringste afbuiging der affiniteiten intreedt en dus ook de geringste spanning zal heerschen. Bij den vier-ring is deze spanning zeker nog positief; bij den vijftring ten naastebij = 0.

Bij de ringen met meer dan vijf atomen behoeft geen spanning te zijn, indien aangenomen wordt, dat de ring-atomen niet meer in hetzelfde vlak gelegen zijn, de hoeken van $109^\circ 28'$ kunnen dan behouden blijven. Sachse toonde aan, dat er twee toestanden van den zes-ring mogelijk zijn; de eerste met de zes atomen drie aan drie afwisselend in twee evenwijdige vlakken, de tweede met vier der atomen in één vlak.

Ook de hoogere ringen kunnen, zooals gemakkelijk is in te zien, op analoge wijze in spanningsvrije toestand komen. De beschouwingen van Sachse vonden geen ingang, omdat het aantal stereo-isomere derivaten veel grooter zou moeten zijn, dan inderdaad was gevonden.

Ashan ⁴⁾) maakte er opmerkzaam op, dat indien wij deze ringen bewegelijk aannemen, aan dit bezwaar kon worden ontkomen en Bredt ⁵⁾) maakte van de plooibaarheid van den zesring gebruik, om in een fraaie verhandeling de configuratie van de kamferderivaten uiteen te zetten, die dan in overeenstemming is met het ontbreken van isomeren, die bij den vlakken zesring mogelijk moeten zijn.

De tijd was echter nog niet rijp.

Eerst veel later is men op de beschouwingen van Sachse teruggekomen. Mohr ⁶⁾) heeft in een uitvoerige verhandeling de waarschijnlijkheid dezer hypothese betoogd en uiteengezet, dat tengevolge van de draaibaarheid der groepen om de enkelvoudige bindingen in oplossing en in gastoestand, alle mogelijke standen der ringvormende atomen zullen worden ingenomen. Verder heeft hij bij de gecondenseerde verzadigde ringsystemen met twee gemeenschappelijke koolstofatomen het bestaan van twee isomeren, bijv. het cis- en trans-dekahydronaphtaleen voorspeld en de beteekenis van deze beschouwingen voor de structuur van de kamferderivaten en voor den bouw van de diamant uiteengezet.

Het eerste experimenteele bewijs is gegeven door de boorzuurmethode toe te passen op de cyclohexaandiolen 1-2 ⁷⁾). Hierbij werd gevonden, dat het cis-cyclohexaandiol 1-2 niet een verhooging van het geleidingsvermogen van het boorzuur teweegbracht, terwijl het cis-cyclopentaandiol 1-2, dit in zeer sterke mate deed. Daaruit volgt, dat de beide hydroxylgroepen sterk uiteenwijken hetgeen alleen mogelijk is, indien de C-atomen van den ring niet allen in eenzelfde vlak gelegen zijn.

Even later werd gevonden ⁸⁾), dat dit cis-diol toch vrij gemakkelijk een cyclische acetonverbinding gaf,

³⁾ Ber. 23, 1363 (1890); Z. physik. Chem. 10, 203 (1892), 11, 185 (1893).

⁴⁾ Chemie der alicyclischen Verbindungen, 1905, p. 327—333 (spec. 331).

⁵⁾ „Studie über die räumliche Configuration des Kamphers und einigen seiner wichtigsten Derivate“, Festschrift Adolf Wüllner gewidmet 13 Juni 1905.

⁶⁾ J. prakt. Chem. N.F. 98, 315 (1918).

⁷⁾ J. Böeseken en J. v. Giffen, Rec. trav. chim. 39, 183 (1920).

⁸⁾ J. Böeseken et H. G. Derr, Rec. trav. chim. 40, 519 (1921); zie ook: Proefschrift Chr. v. Loon, Delft, 1919, p. 57—59.

²⁾ Rede uitgesproken voor den Chemischen Kring te Amsterdam op 14 Febr. '36.

¹⁾ Ber. 18, 2277 (1885).

hetgeen alleen mogelijk is, indien de beide hydroxylgroepen *van tijd tot tijd* met de beide aangrenzende C-atomen in éénzelfde vlak komen te liggen. Dit laatste nu is alleen mogelijk door den ring *bewegelijk* te denken. De opvatting van Sachse-Mohr verkreeg daardoor den eersten experimenteelen grondslag.

De studie van P. Hermans⁹⁾ over de evenwichten



bevestigden, door de ligging van dit evenwicht, dat de evenwichtsstand der beide OH-groepen ongunstig is. Hiermede kon ik de hypothese van Mohr aanvullen met de stelling: De in voortdurende beweging zijnde moleculen (Mohr) nemen meestentijds een stand in, die bij deze cis-diolen door hun gedrag tegenover boorzuur en tegenover aceton kan worden bepaald. Deze bewegingen hebben dus het karakter van oscillaties.

Natuurlijk moet deze stelling voor alle vloeibare en gasvormige molekulen gelden, zoover zij groepen bevatten, die hen een bevoorrechte positie doen opzoeken.

Door Derx¹⁰⁾ is het boorzuur en acetonderzoek uitgestrekt over de cycloheptaandiolen 1-2; hierbij werd gevonden, dat zowel het cis- als het trans-isomeer een positieven invloed uitoefende op het geleidingsvermogen van het boorzuur en dat zij beiden een cyclische acetonverbinding gaven.

De afzondering van deze beide acetonverbindingen was het eerste experimenteële bewijs van Mohr's voorspelling over de cis-trans-isomerie bij de bicyclische systemen (l.c.⁹⁾) (zie p. 341, noot 2).

De oorzaak van den ongunstigen stand der hydroxylgroepen in het cyclohexaandiol 1-2 is door mij gezocht in de onderlinge afstooting dezer groepen, in aansluiting met hetgeen bij alle α -glycolen met open keten is gevonden, die bijna nooit een positieven invloed op het geleidingsvermogen uitoefenen en waarbij deze groepen door de vrije draaibaarheid ver uiteen kunnen gaan liggen.

Het is dus op het eerste gezicht onverwacht, dat zij bij de cycloheptaandiolen, ondanks de wederzijdsche afstooting, toch gunstig liggen.

Bij de beschouwing der atoommodellen wordt het echter duidelijk, dat bij gunstigen stand der cis- en trans-diolen (hetgeen bij den zevenring voor het trans-diol, wegens de grootere bewegingsvrijheid dan bij den zesring, mogelijk is) het geheele molecuul een zeer evenwichtigen, symmetrischen stand inneemt. Zelfs zijn bij het cis-diol twee van zulke standen mogelijk.

Het feit van de niet onaanzienlijke verhooging van het geleidingsvermogen van het boorzuur, dat, na de vele onderzoeken een onfeilbaar bewijs is geworden van den gunstigen stand, stelt ons derhalve in staat om over den bevoorrechten stand van den zevenring in zijn geheel te worden ingelicht.

Het zijn deze standen, die de brugvorming vergemakkelijken en het is zeker niet toevallig, dat wij in een aantal alcaloiden voorbeelden van zulke combinaties van 5-, 6- en 7-ring aantreffen.

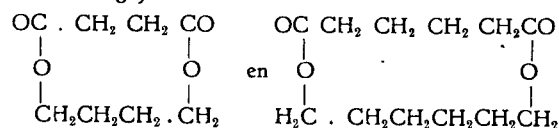
Wat nu de cis-trans-isomerie bij de dekalinen betreft weten wij, dat deze, meer in het bijzonder door

Mohr aangegeven consequentie van de hypothese van Sachse, door de fraaie en uitvoerige onderzoeken van W. Hüchel¹¹⁾ op schitterende wijze bevestigd is, en later door anderen is aangevuld met heterogene bicyclische verbindingen, zooals de hydrochinolinen en isochinolinen¹²⁾ en de naphtodioxanen¹³⁾.

Er is dus geen twijfel meer of de zes- en zevenringen zijn geen vlakke ringen; geheel in overeenstemming daarmee is het feit, dat een surplus bij de verbrandingswaarde dezer ringen niet gevonden is.

Dat ook veel grootere ringen zonder bezwaar kunnen ontstaan, is door de bekende onderzoeken van Ruciska¹⁴⁾ over de cyclische ketonen bewezen.

Wij hebben onlangs bij de katalytische reductie van de esters van barnsteenzuur en adipinezuur als nevenproduct cyclische esters van deze zuren met de gevormde glycolen:



resp. met 10 en 14 atomen gevonden, die zonder ontleding in vacuum kunnen worden gedestilleerd.

Hoewel dus de spanningloosheid der hoogere ringen moet worden aangenomen, blijft het feit, dat zij „moeilijk” ontstaan. Men kan dit eigenlijk niet zeggen van de onverzadigde verbindingen, hoewel hierbij de grootste spanning is te overwinnen.

Vraagt men zich af, waarvan de snelheid der ringsluiting afhankelijk is, dan moeten twee factoren in aanmerking genomen worden:

1e. De spanning, die bij de ringsluiting moet worden overwonnen, welke vermindert van de dubbele binding tot den vijfring en dan = 0 wordt.

2e. De kans van de ontmoeting der groepen waar-tusschen de ringsluiting plaats vindt.

Met het oog op de ligging der groepen in de ruimte en de voortdurende bewegingen der molekuuldeelen, zal deze kans bij de sluiting van de dubbele binding het gunstigst zijn, om snel af te nemen met de toename van het aantal atomen van den ring. Deze kans is bij de grootere ringen zoo klein, dat de snelheid hunner vorming wel uiterst gering is. Wij komen er bij onze energetische beschouwingen nader op terug; wij willen hier alleen nog wijzen op de straks genoemde vorming der cyclische ketonen¹⁴⁾, waaruit volgt, dat hier een sterische oorzaak moet zijn, waarom de 13—18-atomige ringen iets minder moeilijk gevormd worden dan die met 8—13 atomen.

Bij de chemische methoden, die gebezigd zijn, om iets over den toestand der ringsystemen te leeren kennen, blijft het bezwaar, dat bij de reactie, door de inwerking der andere molekulen iets kan gewijzigd worden in de ligging der groepen. Het is dus veilig de chemische techniek door een physische aan te vullen.

In de laatste jaren is dit dan ook op vrij groote schaal gedaan; ik wil hierbij een overzicht geven van hetgeen in Delft op dat gebied is verricht. Wij hebben ons gewend tot de studie der dipoolmomenten,

¹¹⁾ o.a. Ann. 441, 1 (1925); 451, 9 (1926).

¹²⁾ Haefer, Helv. Chim. Acta 6, 785 (1923); 9, 814 (1926); Hüchel en Stempf, Ann. 453, 163 (1927).

¹³⁾ J. Am. Chem. Soc. 55, 1284 (1933).

¹⁴⁾ Zie o.a. Helv. Chim. Acta 9, 230 (1926) en v.v.

⁹⁾ Rec. trav. chim. 40, 526 (1921); 42, 1104 (1923) en verder P. H. Hermans, Z. physik. Chem. 113, 337 (1925).

¹⁰⁾ H. G. Derx, Rec. trav. chim. 41, 312 (1922).

hoewel deze methode een beperkt gebied bestrijkt en met groote omzichtigheid moet worden gehanteerd. Verzadigde koolwaterstoffen vallen in 't algemeen buiten dit gebied van onderzoek, omdat zij geen dipoolmoment hebben; men is aangewezen op door polaire groepen gesubstitueerde ringen en op heterocyclische verbindingen met polaire atomen in den ring.

Door P. Cohen Henriquez¹⁵⁾ is een toestel geconstrueerd, dat hem in staat heeft gesteld met nauwkeurigheid de dipoolmomenten van zeer geringe hoeveelheden stof te bepalen.

Er bestaat op dit gebied reeds een zeer omvangrijke literatuur, wij kunnen uit het daaruit reeds bekende materiaal enkele nieuwe gevolgtrekkingen maken.

Zoo is gevonden, dat de hoogsmeltende 1.4 dihalogeenderivaten van het cyclohexaan een dipoolmoment = 0 bezitten¹⁶⁾, terwijl de laagsmeltende 1.4 dijoodverbinding een dipoolmoment = 2.4 D (1 D = 1×10^{-10} e.s.e.) heeft; daaruit is vroeger reeds het besluit getrokken, dat de eerste trans-isomeren zijn.

Nu wij weten, dat de cyclohexaanring niet vlak is, kunnen wij de structuur nog nader preciseren en besluiten, dat deze beide inderdaad de trans-isomeren zijn en daarenboven de zes atomen drie aan drie in twee evenwijdige vlakken liggen. (Deze stand is door ons de „stoelstand” van den zesring genoemd.)

Aangezien de hoogsmeltende halogeenvverbindingen samenhangen met de hoogsmeltende chinieten, moeten ook deze trans-isomeren zijn, hetgeen indertijd wel door v. Baeyer was aangenomen met het oog op hun hoge smeltpunten, maar nimmer exact bewezen was.

Indien het cyclohexaandion-1.4 inderdaad het dipoolmoment = 1.6 heeft¹⁷⁾ is de bevoorrechte positie *niet* de stoelstand maar een der configuraties behorende bij den bedstand (vier C-atomen in één vlak).

Het paraldehyde of trimethyl-2.4.6-trioxaan-1.3.5 heeft een dipoolmoment = 1.93¹⁸⁾. Hieruit volgt, dat in deze heterocyclische verbinding de zes atomen niet in hetzelfde vlak kunnen liggen. Vergelijken wij dit met het dipoolmoment van de diaethylaether = 1.1, dan zien wij, dat de drie momenten der zuurstofatomen elkander niet tegen kunnen werken en de bevoorrechte positie vermoedelijk een stoelstand is, met de drie zuurstofatomen in hetzelfde vlak (fig. 1).

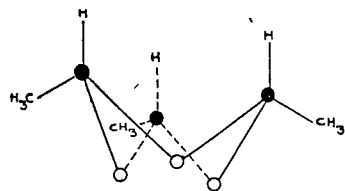


Fig. 1.

Terloops merk ik op, dat het metaldehyde geen stereoisomeer is van het paraldehyde, daar het moleculair gewicht minstens tweemaal zoo groot is (niet gepubliceerde waarnemingen), hetgeen in overeenstemming is met zijn uiterst geringe dampspanning.

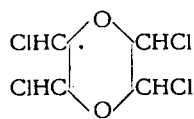
¹⁵⁾ Proefschrift Delft, 1935, waar ook andere literatuur te vinden is.

¹⁶⁾ O. Hassel, Z. Electrochem. 37, 540 (1931).

¹⁷⁾ A. Eide en O. Hassel, Stereochemie Freudenberg, p. 287 en 292.

De heer Cohen Henriquez¹⁵⁾ heeft zich meer in het bijzonder bezig gehouden met de studie van het dioxaan en zijn derivaten. Wat het eerste aangaat, heeft hij een dipoolmoment = 0,3 D gevonden, hetgeen overeenkomt met het bedrag, dat andere onderzoekers hebben gevonden. Daar er geen reden is om een vlakke figuur aan te nemen, blijkt de bevoorrechte positie een bedstand te zijn, die niet ver van den stoelstand af ligt. Bij hogere T schijnt deze in den stoelstand over te gaan, daar in gastoestand dit moment = 0 is.

Drie van de vijf mogelijke 2.3.5.6-tetrachloor-



Smp.	D
61°—64°	1.85
99°—101°	1.05
143°—144°	0

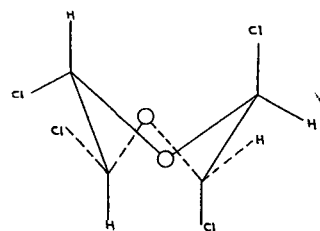
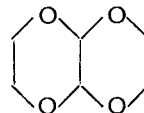


Fig. 2.

dioxanen hebben bovenstaande dipoolmomenten: hieruit volgt met zekerheid, dat het hoogsmeltende dioxaan het cis-trans-cis'-trans'-isomeer is en dat de bevoorrechte configuratie de stoelstand is (zie figuur 2).

Van het hexachloordioxaan kon de samenstelling niet langs chemischen weg worden gevonden²⁰⁾. Aangezien het dipoolmoment = 0 is, moet de samenstelling volkomen symmetrisch zijn, d.w.z. het is het 2.2.3(cis)5.5.6(trans)hexachloordioxaan in den stoelstand.

Zeër belangwekkend was het onderzoek der beide isomere naphtodioxanen²⁰⁾.



naphtodioxanen cis en trans

Smp.	D
111°	1.90
136°	0.72

Teneinde de betekenis van deze dipoolwaarden te doorzien, is door P. Cohen Henriquez een sterische analyse der beide isomeren verricht, waarbij aan de hand van de mogelijke standen der aetherische zuurstofatomen de grootte der dipoolmomenten zijn ge-

Sterische analyse.

Isomeer	Stand der ringen	Te verwachten Dipoolmoment	Gevonden D
cis	bed-bed bed-stoel stoel-stoel	groot niet-groot " "	Voor het isomeer met Smp 110° = 1.90;
trans	bed-stoel bed-stoel stoel-stoel	" klein 0	Voor het isomeer met Smp 136° = 0.72.

¹⁸⁾ O. Hassel en E. Naeshagen, Z. physik. Chem. (B) 6, 152 (1929); O. Hassel en Uhl, Ibid. (B) 8, 187 (1930).

²⁰⁾ Proefschrift F. Tellegen, Delft, 1934.

schat. Hierbij is rekening gehouden met de mogelijkheid, dat de beide ringen zoowel in den stoel- als in den bedstand kunnen voorkomen.

Daar de ringen, welken stand zij ook innemen, bewegelijk moeten gedacht worden en de beide naphtodioxanen niet door langdurige verhitting in elkander overgevoerd kunnen worden, staan zij zeker in de verhouding van cis-trans-isomeren.

Vinden wij dus voor het eene de cis-configuratie, dan is het andere het trans-isomeer en omgekeerd.

Nu liggen de beide gevonden dipoolmomenten ver van 0 af, één hunner is derhalve zeker *niet* het trans-isomeer met de beide ringen in den stoelstand.

Het gevonden dipoolmoment voor het laagsmeltende naphtodioxaan = 1.90 is groot; dit is derhalve zeer waarschijnlijk het cis-isomeer met de beide ringen in den bedstand. Het hoogsmeltende dioxaan moet dan het trans-isomeer zijn en daar het dipoolmoment = 0.72 zeker niet relatief klein is, staan de beide ringen zeer waarschijnlijk ook in den bedstand.

Overwegen wij de groote moeilijkheden, die zouden moeten overwonnen worden om dit resultaat langs zuiver chemischen weg te bereiken, terwijl enkele milligrammen der naphtodioxanen voldoende waren om de dipoolmomenten te bepalen, dan is het belang van deze methode in dit geval onmiskenbaar.

Ik vestig verder de aandacht op het dipoolmoment = 1.40 voor de dimethyleenaether van pyrocatechol.

Indien men de bekende atoomafstanden invult en uit het eveneens bekende dipoolmoment van de aliphatisch-aromatische aether het dipoolmoment berekent onder aanname, dat de zuurstofhoudende ring vlak zou zijn, dan zou men een dipoolmoment = 0.6 vinden, waarbij de hoeken tusschen de zuurstof-valenties dan = 130° zouden zijn.

Uit het veel grootere dipoolmoment volgt, dat de aliphatische ring niet vlak is. Nu weten wij (zie later), dat de benzeenring wel vlak is en de aangrenzende atomen in het vlak van den benzeenring gelegen zijn, daaruit kan dan vervolgens besloten worden, dat de beide methyleengroepen zich aan dezelfde zijde boven (of beneden) dit vlak bevinden, de aliphatische ring dus een min of meer geforceerde bedstand inneemt. De hoeken tusschen de zuurstof-valenties zijn dan kleiner dan 130° .

Wij keeren nu terug tot de alicyclische verbindingen en willen de aandacht vestigen op enkele onderzoeken, die het doel hadden na te gaan of er zich al of niet een continuïteit in de verandering der eigenschappen vertoonde bij een regelmatige toename van het aantal C-atomen in den ring.

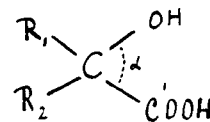
Wij hebben daartoe de boorzuur-methode gekozen.

Er was aan een vrij uitgebreid materiaal gevonden, dat de tweemaal gesubstitueerde glycolzuren $R_1R_2COHCOOH$ een zeer aanzienlijke verhooging van het geleidingsvermogen van het boorzuur teweegbrachten, welk bedrag daarenboven niet sterk afhankelijk was van den aard en de grootte der groepen R en R_1 . Bij één-molaire oplossingen der glycolzuren, opgelost in 0.5 m H_3BO_3 , varieerde dit tusschen 800—1000 (uitgedrukt in Kohlrausch-Holborn-eenheden $\times 10^{-4}$)²¹⁾.

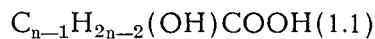
²¹⁾ Rec. trav. chim. 40, 578—582 (1920).

Uit de boorzuuronderzoekingen van de laatste jaren en met name uit die van Vermaas²²⁾, is nu wel met zekerheid gebleken, dat de verhooging van het geleidingsvermogen bijna uitsluitend te wijten is aan de vorming van zeer sterke complexe zuren, die geheel gedissocieerd moeten gedacht worden en dat de hoeveelheden daarvan een maat is van den gunstigen stand van de actieve groepen.

In het geval der α -hydroxyzuren is het dus de hoek α tusschen de hydroxyl en de carboxylgroep, die de vorming van het complexe boorzuur bepaalt.

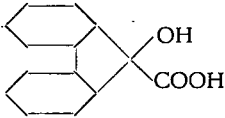


De cyclaan 1.1-hydroxycarbonzuren

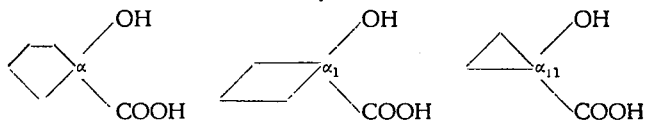


zijn cyclische tweemaal gesubstitueerde α -glycolzuren en kan de invloed van de ringsluiting op de grootte van bovengenoemden hoek α worden nagegaan, door hen met de niet-cyclische verbindingen te vergelijken.

Het resultaat dezer metingen vinden wij in onderstaande tabel²³⁾.

1.1.glycolzuur afgeleid van	$\Delta_{K.Hb} \times 10^{-4}$
cycloheptaan	980
cyclohexaan	960
cyclopentaan	970
cyclobutaan	± 125
cyclopropaan	66
	480

Wij zien hieruit, dat in de verzadigde ringen met vijf en meer koolstofatomen de vermeerdering van het geleidingsvermogen practisch dezelfde waarde heeft en dat deze van dezelfde orde van grootte is als van de niet-cyclische α -glycolzuren. Er treedt door de ringsluiting geen verandering op in den stand der hydroxyl- en carboxylgroep. De hoek tusschen de affiniteiten is onderling gelijk en ook gelijk aan die der niet-cyclische glycolzuren. Door de sluiting van den vijf- en van de grootere ringen heeft derhalve geen verbuiging der affiniteiten plaats, hetgeen een nieuwe aanwijzing is, dat in den zes- en den zevenring de koolstofatomen niet in hetzelfde vlak liggen. Daarentegen vertoonen de hydroxyzuren van den vierring en den driering



gezien de afnemende waarden van de Δ 's een verminderde kans der complexvorming; de hoek α_{11} is dus grooter dan α_1 en deze wederom grooter dan α ; er is dus een steeds toenemende uitbuijing der affini-

²²⁾ Proefschrift Delft, 1932; Rec. trav. chim. 51, 69 en 955 (1932).

²³⁾ Rec. trav. chim. 51, 159 (1932) aangevuld met nieuwe waarnemingen van het cyclobutaan- en het cyclopropaan-1.1-hydroxycarbonzuur.

teiten, die geweten kan worden aan de inbuiging van de affiniteiten, noodig voor de vorming van den ring.

Men mag uit deze sterische onderzoeken niet besluiten tot het bestaan van een ringspanning in de kleinere ringen: het is een *valencie-verschuiving* der substitueerende groepen als gevolg van de valencie-verschuiving in den ring.

Het ware zeker van belang de verbrandingswarmten dezer cyclische glycolzuren te vergelijken met die der niet-cyclische zuren, daar het zeer goed mogelijk is, dat tengevolge van de verplaatsing der substitueerende groepen ten opzichte van elkander de ringspanning verminderd is.

Uit dit onderzoek blijkt, dat de cyclopentaanring zich aansluit bij de plooibare hoogere ringen. Uit den hoek tusschen de valencies = 108° , die iets kleiner is dan de normale hoek ($109^\circ 28'$) zou men kunnen vermoeden, dat het een zwak gespannen ring moet zijn.

Men kan echter uit het bestaan van de kamferderivaten wel inzien, dat de strakheid van dezen ring niet groot kan zijn.

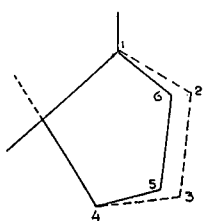


Fig. 3.

Deze toch zijn opgebouwd uit twee vijftringen met drie gemeenschappelijke koolstofatomen, waartusschen zich een zesring in den gefixeerden bed-stand bevindt. Het is duidelijk, dat de 5 C-atomen in geen dezer beide 5-ringen in hetzelfde vlak kunnen liggen, daar de hoeken tusschen de valencies 1.2 en 1.6 en tusschen 4.3 en 4.5 trachten zullen $109^\circ 28'$ te worden; deze beide elkander tegenwerkende omstandigheden zullen een spanning tweeweg brengen.

Wij hebben nu het volgende overwogen: Tenge-

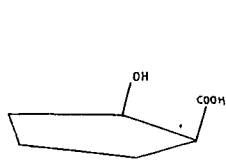


Fig. 4.

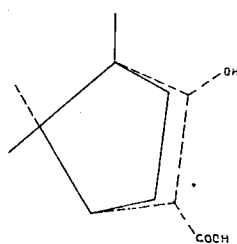


Fig. 5.

volge van deze spanning in het kamfaan zullen de OH- en de COOH-groep van het cis-borneol carbonzuur minder bewegingsvrijheid hebben dan in het plooibaarder eenvoudige cis-cyclopentaanhydroxy-2 carbonzuur-1. De OH- en de COOH-groep zullen in het eerste meer gefixeerd zijn dan in het tweede en dus gunstiger komen te liggen tegenover het boorzuur. Er zal dus door dit kamfaanderivaat een grotere vermeerdering uitgeoefend worden op het geleidingsvermogen van het boorzuur dan door de eenvoudige cyclopentaan-hydroxy-carbonzuren.

Wij merken hierbij op, dat deze zuren β -hydroxyzuren zijn en dat de niet-cyclische β -hydroxyzuren geen positieven invloed uitoefenen op het boorzuur.

Het resultaat van het onderzoek is als volgt ²⁴⁾:

Hydroxycarbonzuur: Cmol in $\frac{1}{2}$ m H_3BO_3	$\Delta K.Hb. \times 10^{-4}$
Kamfaan-cis.2.3	42.4
" trans 2.3	—
Cyclopentaan cis. 1.2 . .	7.7
" trans "	—
Methyl cyclopentaan cis 1.2	7.2
" trans "	—

Er is geen twijfel aan de grootere soepelheid van den vijftring in de cyclopentaan-hydroxy-carbonzuren, dan in het borneol carbonzuur. De hoek van $109^\circ 28'$ mag derhalve niet volkomen onveranderlijk gedacht worden. Kleine wijzigingen van enkele graden zal zij kunnen ondergaan, zonder dat dit aanleiding geeft tot groote spanningen.

Overigens is het duidelijk, dat deze wijzigingen klein zijn, daar de trans-isomeren geen vermeerdering tweewegbrengen, evenmin als alle onderzochte niet-cyclische β -hydroxyzuren.

De cis-zuren vormen gemakkelijk cyclische aceton-verbindingen, de trans niet, waarvan door ons gebruik gemaakt is om het bij de synthese verkregen mengsel der beide isomere cyclopentaan-hydroxy-carbonzuren te scheiden, daar de cyclische aceton-verbindingen gemakkelijk vluchtig zijn.

Wij merken op, dat de toepassing van de boorzuren en de aceton-methode op deze zuren het bewijs van hun cis-trans-structuur gegeven heeft. De beide isomere borneol carbonzuren worden wél met de nu vastgestelde configuratie in de literatuur aangeduid: dit berust echter uitsluitend op het zwakke argument hunner smeltpunten, aan het hoogsmeltende werd de transconfiguratie toegekend, hetgeen nu gebleken is juist te zijn.

De structuur van de benzeenkern.

Mijn eerste boorzuur-onderzoekingen hadden ten doel, de structuur van de benzeenkern te bestudeeren, de betrekkelijk aanzienlijke vermeerdering van het geleidingsvermogen, uitgeoefend door alle ortho-dihydroxy-verbindingen en het uitblijven van eenigen invloed bij alle andere diphenolen, gaf mij de overtuiging, dat de benzeenkern vlak en strak moest zijn en dat ook de aanliggende atomen in het vlak van de benzeenkern werden gedwongen ²⁵⁾.

Deze overtuiging werd in hooge mate versterkt door het gedrag van alle ortho-hydroxy-carbonzuren, die, ofschoon zij β -hydroxyzuren zijn, toch een enorme verhooging van het geleidingsvermogen bewerkten ²⁵⁾.

Het is onmiddellijk in te zien, dat indien de OH- en de COOH-groep in het vlak van den ring een blijvende plaats hebben, terwijl de hoeken α ongeveer 120° bedragen, het vormen van een in dit geval bijna vlakken zesring met een boorzuur molecuul, bij uitstek gemakkelijk moet zijn en dat het-

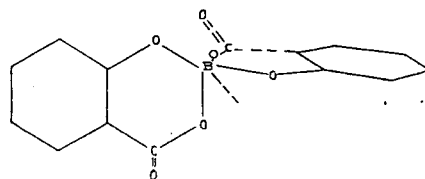
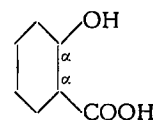


Fig. 6.

²⁴⁾ Rec. trav. chim. 52, 881 (1933).

²⁵⁾ Rec. trav. chim. 40, 553—567 (1921).

zelfde geldt voor het aanleggen van den tweeden ring (fig. 6).

Dit borodisalicylzuur was het eerste voorbeeld van een in de optische antipoden splitsbare verbinding met het boriumatoom als centrum der asymmetrie ²⁶⁾.

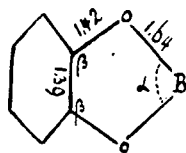
De zeer gunstige ligging van de hydroxylgroepen in de diphenolen deed ons verwachten, dat zij ook zeer gemakkelijk een cyclische acetonverbinding zouden geven. Dit gelukte ons aanvankelijk niet en werd aan den bijzonderen aard der phenolische hydroxylgroep toegeschreven.

Door Slooff ²⁷⁾ is nu dit afwijkend gedrag verklaard. Hij vond, dat het zeer goed gelukte, indien men een overmaat van een zeer sterk wateronttrekkende stof toevoegde, zooals P_2O_5 . Hij toonde evenwel aan, dat het evenwicht:

pyrocatechol + aceton $\rightleftharpoons$ cyclische aether + H_2O bijna geheel naar links lag. Men kan deze cyclische aethers zeer goed bereiden met weinig katalysator als men het water voortdurend aan het evenwicht onttrekt (nog niet gepubliceerd onderzoek van Van der Spek).

Dit wil derhalve zeggen, dat de hydroxylgroepen toch onverwacht ongunstig voor het aceton liggen en hierin schuilt de tegenstelling met het boorzuur, waarmee de ringsluiting gemakkelijk intreedt.

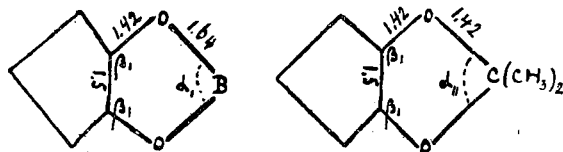
Doordat, sedert de tegenstelling bekend was, de atoomafstanden langs verschillende wegen zijn bepaald, kon Slooff er een verklaring voor geven.



De hoeken β zijn minstens 120° , terwijl de valencies aan den benzeenring niet soepel zijn. Uit de in de figuren aangegeven atoomafstanden in Å kan afgeleid worden, dat de hoek α in het complexe boraat (de valenciehoek aan de $O = 110^\circ$) 121° bedraagt en in de cyclische aceton-aether 164° , waaruit de buitengewoon veel ongunstiger kans van de vorming van de aceton-verbinding volgt.

De ongunstige ligging van het aceton-pyrocatechol-evenwicht is mede een bewijs van de strakheid van den benzeenring en van zijn naaste omgeving.

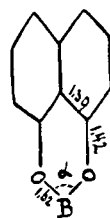
Vergelijken wij nu de overeenkomstige aceton en boorzuurverbindingen bij een gunstig α -glycol., bijv. bij het cis-cyclopentaandiol 1-2, dan vinden wij als



$\beta' = 109^\circ 28'$ wordt aangenomen, voor de hoeken α_1 en α_{11} de waarden 96° en 117° .

De beide hoeken liggen niet ver van den evenwichtshoek af en wel ter weerszij, vandaar het parallellisme bij de alifatische diolen. Wij merken hierbij nog op, dat een kleine uitwijking van de

hydroxylgroepen uit het vlak der beide aanliggende C-atomen de vorming van de complexe boorzuurverbinding iets begunstigen zal. Wij zien uit de berekende hoeken voor de ortho-diphenolen, dat deze voor het boorzuur gunstig is; de waarde van de verhooging van het geleidingsvermogen berekend voor molaire oplossingen op 0.5 m H_3BO_3 en uitgedrukt in K.Hb-eenheden $\times 10^{-4}$ zijn:



Diphenol	Δ
Pyrocatechol	10.1
Pyrogallol	11.4
Hydroxyhydrochinol.	6.4
Dihydroxynaphtaleen 1.2	20.8
" " 2.3	34.0
Dihydroxynaphtaleen 1.8	$\pm 1000. -$ ²⁸⁾

Bij het dihydroxynaphtaleendiol 1.8 kunnen wij den hoek α voor de boorzuurvorming uit de bekende atoomafstanden berekenen; deze is 96° , daarenboven worden de vijf atomen van den zesring in hetzelfde vlak vastgehouden. De kans voor vorming van den zesring is dus ook gunstig; dit weerspiegelt zich in een bijzonder hoog bedrag van de vermeerdering van het geleidingsvermogen; het is van dezelfde orde van grootte als dat van de aromatische ortho-hydroxylzuren en van de alifatische α -hydroxylzuren.

Deze onderzoeken zijn van sterischen aard, men krijgt geen antwoord op de vraag naar een eventuele spanning in de ringen.

Ten einde hiervan iets te weten te komen, moeten kinetische onderzoeken en wel bij minstens twee temperaturen verricht worden, omdat hieruit door toepassing van de bekende vergelijking van Arrhenius (in geïntegreerde vorm) energie-grootheden voor den dag komen. Is k_t de reactie-constante bij een bepaalde temperatuur, dan is

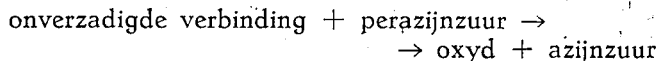
$$\log k_t = -\frac{E}{2.303 RT} + B.$$

De E kan nu in calorieën per gr. mol. uitgedrukt worden en geeft dan de hoeveelheid energie aan die de molekulen boven hun gemiddelde energie moeten bezitten om te kunnen reageren; men noemt haar dikwijls het energie-increment.

De beteekenis van de grootheid B is langen tijd duister geweest. Eerst de beschouwingen van Scheffer ³⁰⁾ hebben doen zien, dat deze grootheid samen moet hangen met entropie-verschillen, het min of meer waarschijnlijke van een reactie, afhangelende van den aard der botsing, de plaats van de botsing, van de ligging van de groepen ten opzichte van de reactieve deelen der molekulen, enz. enz.

Voor ons doel was het noodig een reactie te vinden, die in een bereikbaar temperatuurgebied met meetbare snelheid verliep en waarbij ringvormige molekulen met volkomen analoge niet-ringvormige ten opzichte van eenzelfde agens in hetzelfde oplosmiddel konden worden vergeleken.

Er werd daarvoor de reactie:



²⁸⁾ Nog niet gepubliceerde waarnemingen.

³⁰⁾ Proc. Akad. Wetenschappen Amsterdam 19, 878; 21, 1134, 1143 (1910-1913); 25, 592 (1916) en F. E. C. Scheffer en W. F. Brandsma, Rec. trav. chim. 45, 522 (1926)

²⁶⁾ Dissertatie J. Meulenhoff; Delft, 1924.

²⁷⁾ Dissertatie G. Slooff, Delft 1935; Rec. trav. chim. 54, 995 (1935).

Koolwaterstof	$K_{25} \times 10^3$	Koolwaterstof	$K_{25} \times 10^3$	Koolwaterstof	$K_{25} \times 10^3$
etheen	0.19				
propeen	4.2	styreen	11.2		
penteen-1	4.3	$C_6H_5CH_2CH:CH_2$	1.94		
hexeen-1	4.9				
as. dimethyletheen	92	$C_6H_5CH:CHCH_3$	46	cyclobuteen	20.4
penteen-2	94	$(C_6H_5)_2C:CH_2$	48	cyclopenteen	195
hexeen-2	99	$C_6H_5CH:CHC_6H_5$	5.1	cyclohexeen	129
hexeen-3	129			1-methylcyclopenteen	2200
trimethyletheen	980	$(C_6H_5)_2C:CHC_6H_5$	5.8		

in azijnzure oplossing gekozen, omdat zij aan de straks genoemde eischen voldeed ³¹⁾.

Eerst werd de oxydatie-snelheid van een aantal alkenen onderzocht; een deel van het resultaat hiervan geven wij in bovenstaande tabellen.

Wat hierbij opvalt, is de zeer groote toename van de reactiesnelheid bij het achtereenvolgens invoeren van alkylgroepen aan de dubbele binding, vrijwel onafhankelijk of deze invoering aan dezelfde zijde of ter weerszijde van de dubbele binding geschiedt. De oxydatiesnelheid bij het tetramethyletheen was zóó groot, dat ze niet nauwkeurig gemeten kon worden.

Bij het invoeren van phenylgroepen is de verandering van de snelheid onregelmatiger, met uitzondering van het styreen is zij minder geprononceerd, wij gaan er hier niet dieper op in.

De cyclische onverzadigde koolwaterstoffen moeten vergeleken worden met de tweemaal gesubstitueerde niet-cyclische alkenen; er valt dan direct op, dat de oxidatiesnelheid van het cyclohexeen gelijk is aan die van het hexeen-3, die van het cyclopenteen en van het 1-methylcyclopenteen zijn belangrijk grooter dan die van penteen-2 en van trimethyletheen, echter is die van het cyclobuteen veel *kleiner* dan van het analoge buteen; dit resultaat lijkt verwarrend. Door nu de snelheid bij een tweede temperatuur te bepalen en de E- en B-waarden uit de bovengegeven vergelijking van Arrhenius te berekenen, werd de gezochte opheldering bereikt. Wij verzamelen deze waarden in onderstaande tabellen.

Koolwaterstof	E	B	Koolwaterstof	E	B
penteen-1	17600	10.5			
hexeen-1	17400	10.4			
as. dimethyletheen	15600	10.4	cyclobuteen	13800	8.4
penteen-2	15600	10.4	cyclopenteen	14000	9.6
hexeen-2	15300	10.2			
hexeen-3	15500	10.4	cyclohexeen	15600	10.4
trimethyletheen	14000	10.3	methylcyclopenteen	13550	10.6

Nu is E het energie-verschil tusschen de molekulen in den reactieven toestand (de tusschentoestand van Scheffer) en hun gemiddelde energie, terwijl B het desbetreffende entropie-verschil is, dat ik nu maar korthedshalve de trefkans zal noemen.

³¹⁾ J. Stuurman, Proefschrift, Delft, 1936; z. o. J. Böeseken en J. Stuurman, Proc. Akad. Wetenschappen Amsterdam 39, 1-9 (1936).

Wij zien in de eerste plaats, dat de snelheidsvermeerdering in de niet-cyclische alkenen, door de substitutie aan de dubbele binding, vrijwel uitsluitend door de vermindering van den (negatieven) E-factor teweeggebracht wordt; B blijft gelijk.

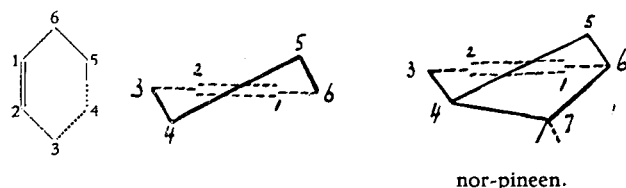
Plastisch uitgedrukt wil dit hier zeggen, dat de opening van de dubbele binding door perazijnzuur in azijnzure oplossing onder vorming van het cyclische oxyde door de substitutie steeds minder arbeid kost, de trefkans blijft hetzelfde.

Wenden wij ons tot de cyclenen, dan zien wij, dat bij het cyclohexeen dezelfde waarden worden aangetroffen als bij het hexeen-3, dat daarentegen bij de kleinere cyclenen de E sterk gedaald is.

Het cyclohexeen is dus tegenover het perazijnzuur volkomen gelijk aan de niet-cyclische koolwaterstof, ook wat de B-waarde betreft.

Er is dus door de ringsluiting niet de minste energetische of sterische verandering ingetreden, hetgeen wel niet anders verklaard kan worden, dan door aan het molecuul een volkomen spanningsvrije configuratie toe te kennen.

Voeren wij door invullen van de bekende atoomafstanden en de eveneens bekende hoeken tusschen de valencies een sterische analyse uit ³¹⁾, dan is een bijna spanningsvrije toestand alleen te verwachten,



indien het C-atoom 5 evenver boven het vlak der C-atomen 6.1.2.3 ligt, als het C-atoom 4 er onder. De bevoorrechte positie van deze eenvoudige cyclische koolwaterstof is derhalve asymmetrisch; het zal wel niet mogelijk zijn, dit molecuul ooit in optisch actieven toestand te verkrijgen, daar wij bij den vijftring gezien hebben, dat in de bijna spanningsvrije molekulen een zekere plooibaarheid moet worden aangenomen. Het zal echter zeker de moeite waard zijn om te onderzoeken of het cis-4.5-dicarbonzuur in optisch actieven toestand kan worden vastgehouden.

Wij vestigen hier de aandacht op de configuratie van het nor-pineen, dat van het cyclohexeen alleen verschilt door de gedimethyleerde brug tusschen de C-atomen 4 en 6; de vierring 4.5.6.7 zal zeker bijna vlak zijn, zijn vorming zal door den bijzonderen stand van de C-atomen 4 en 5 in den cyclohexeen-ring

vergemakkelijkt worden. Het pineen sluit zich direct hierbij aan, men heeft in de horizontale projectie achter C-atoom 1 slechts de methylgroep te denken in het vlak van de C-atomen 6.1.2.3.

Door de 4-ringsluiting is de cyclohexeenring gestabiliseerd en het is daardoor vanzelf sprekend, dat het actieve pineen niet gemakkelijk in zijn optische antipode is over te voeren.

Zoo heeft deze studie tot gevolg de kennis van de configuratie van het belangrijkste terpeen.

Bij de cyclopenten en het cyclobuteen is de E-waarde belangrijk kleiner dan bij de vergelijkbare niet-cyclische alkenen, hetgeen wel niet anders kan verklaard worden, dan te aanvaarden, dat het openen van de dubbele binding door het perazijnzuur, onder vorming van het oxyde, minder energie kost.

Vermoedelijk ligt het daaraan, dat de energiedrempel in den reactieven toestand lager is.

Uit de sterische analyse dezer kleinere cyclenen blijkt, dat een spanning te verwachten is en deze weerspiegelt zich in het kleiner worden van het energie-increment. Deze getallen mogen echter niet beschouwd worden als een maat voor de ringspanning, daar hierin ook energie-factoren verborgen liggen, die betrekking hebben op de cycleenoxiden in staat van wording.

Bij het cyclobuteen kwam nu nog iets anders voor den dag, n.l. een sterke vermindering van den B-term, waardoor ondanks de verlaging van den energiedrempel toch de reactie langzamer verliep dan bij het open alkeen. De „trekkanen” wordt bij dit zeker zeer gespannen molecuul plotseling lager. Daar de betekenis van den B-term niet geheel te doorzien is en vermoedelijk vrij ingewikkeld is, kan voor dit geval de oorzaak niet opgegeven worden. Mogelijk houdt het verband met den afstand der onverzadigde C-atomen, of met de geringere kans van de vorming van het cyclobuteenoxiede, hetgeen een combinatie is van een vier- en een driering. Het is in ieder geval belangrijk en bewijst de doeltreffendheid van de beschouwingen van Scheffer, waardoor een helder licht geworpen wordt op de innerlijke oorzaken van de wijzigingen van de reactiesnelheden door doelbewuste keuze van reagerende molekulen.

Leerzaam is de vergelijking van de beide tetrahydronapthalenen 1.2 en 2.3:

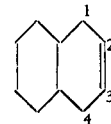
	$K_{25} \times 10^3$	E	B
	240	12700	8.7
	37	18200	11.9

De reactiesnelheden bij één temperatuur zouden zeker niet doen vermoeden, dat hier zulke extreme toestanden heerschen.

Bij het 1.2-isomeer vinden wij een zeer lagen drempel en ook een lage B-waarde. Bij de sterische analyse, rekening houdende met de spanning van den benzeen-kern, die de aangrenzende C-atomen van den gehydeerden ring in het vlak van den kern houdt, ontwikkelt zich in den tweeden ring een gewrongen toestand, waarvan de spanning de oxydatie-reactie

sterk zal bevorderen; diezelfde spanning schijnt echter, *evenals bij het cyclobuteen*, de trekkanen te verminderen.

Het 2.3-isomeer biedt ons een geheel tegenovergesteld beeld, hier is de drempel zeer hoog, zelfs nog hooger dan bij eenmaal gesubstitueerde alkenen. Bij de sterische analyse blijkt, dat indien wij aannemen, dat de beide C-atomen 2 en 3 op denzelfden afstand boven het vlak van den benzeenring liggen, waarin ook de C-atomen 1 en 2 liggen, (de alicyclische ring dus in den gefixeerden bedstand verkeert) zoodat de hoeken bij 1 en 4 tennaastenbij 109° bedragen, er geen spanning in het molecuul is. Elke verandering, ook een *verzadiging van de dubbele binding*, brengt een meer gespannen toestand teweeg. Het is dus niet verwonderlijk, dat de oxydatie onder vorming van het oxyde hier een sterken energetischen tegenstand ontmoet. Daarentegen is de „trekkanen” buitengewoon gunstig; het is prematuur om zonder vele andere gevallen hierover bespiegelingen te openen; wellicht is de symmetrische bouw van dit ongetwijfeld zeer rustige molecuul van invloed.



Uit dit energetisch onderzoek kunnen wij wel belangrijke besluiten trekken over het al of niet aanwezig zijn van een spanning in bepaalde ringen en over de configuratie der ringen, de energie, noodig voor het *sluiten* van den ring, vinden wij niet; deze zal gevonden kunnen worden door een ringsluitings-reactie bij verschillende temperaturen te onderzoeken en haar te vergelijken met een gelijke chemische reactie, waarbij geen ringsluiting plaats vindt.

Bij een ringsluitingsreactie hebben wij te overwegen, wat de betekenis van de E- en de B-waarde is; wij kunnen deze beide in twee factoren splitsen, waarbij de ééne verband houdt met de reactie zelf en de andere met het sluiten van den ring.

Op het sluiten van den ring zijn wederom twee omstandigheden van invloed; ten eerste moeten de betreffende groepen in de voor de ringsluiting meest gunstige positie worden gebracht, ten tweede moet dan nog de spanning worden overwonnen.

Het eerste deel van deze energie zal bij het toenemen van het aantal atomen van den ring, steeds grooter worden; het tweede deel zal afnemen van de vorming der dubbele binding tot die van den vijfkring en dan constant blijven.

Bij de B-waarde komt, behalve de gewone „trekkanen” van de reactie nu nog een factor, deze zal vermoedelijk steeds negatief zijn en de negatieve waarde zal met het toenemen van het aantal atomen zeer sterk toenemen (tenzij er een omstandigheid is, waardoor bij bepaalde grootere ringen er weer een vergemakkelijking intreedt). Noemen wij E_1 en B_1 de waarden voor de gekozen reactie zonder ringsluiting. E_{n1} , E_{n2} en B_n de boven aangegeven deel-factoren, dan ziet de vergelijking van Arrhenius-Scheffer er aldus uit:

$$\ln K = - \frac{E_1 + E_{n1} + E_{n2}}{RT} + B_1 - B_n$$

Als voorbeeld zou men kunnen kiezen de vorming der laktonen uit de hydroxyzuren.

*) Als tweede factor treedt hier de éézijdige conjugatie van de alicyclische dubbele binding met den phenylkern op, die bij het styreen ook een rol speelt, hierin werden voor E en B resp. 13900 en 8.3 gevonden.

E_1 en B_1 stellen dan de factoren voor behorende bij een gewone esterificatie reactie van een alcoholische met een zure groep in een hydroxyzuur, terwijl de andere factoren verband houden met de ring-sluiting. Hieruit ziet men hoe moeilijk het zal zijn een geschikte reactie te vinden om de ringspanning langs den directen weg te leeren kennen.

Pogingen om dat te bereiken door de vorming van cyclische ketonen uit de zouten van twee basische zuren te bestudeeren, moeten falen, omdat het invoeren van de metaalzouten het probleem zeker veel ingewikkelder maakt, daar aan de eigenlijke ring-sluiting het breken van den metaalhoudenden ring voorafgaat.

Voorloopig schijnt mij den door ons in Delft gevolgden weg de meeste kans op succes te waarborgen en al hebben wij nog geen exacte maten bereikt, zoo hoop ik toch, dat Gij uit het boven gegeven, uiteraard fragmentarisch, overzicht den indruk hebt gekregen, dat wij wel iets over den sterischen bouw van een aantal ringvormige molekulen en over hun spanningen hebben leeren kennen. Hoe meer wij daarvan te weten komen, des te sterker raken wij er van doordrongen, hoe geniaal de conceptie van Van 't Hoff was, om het koolstofatoom te denken in het zwaartepunt van een regelmatige tetraeder met de affiniteiten gericht naar de hoekpunten. De hoek van $109^{\circ}28'$ tusschen de valenties blijkt de fundamentele grootheid te zijn, die den bouw der organische molekulen beheerscht.

Delft, Laboratorium voor Organische Scheikunde der Technische Hoogeschool, Februari 1936.

355.58 : 54 DE TAAK VAN DEN SCHEIKUNDIGE BIJ DEN LUCHTBESCHERMINGSDIENST

door

A. P. J. HOOGEVEEN.

In de vergadering van den Rotterdamschen Chem. Kring op 27 Januari j.l. had ik het genoegen mijn meening over de taak van den scheikundige bij den luchtbeschermingsdienst in enkele groote lijnen uiteen te zetten. Nu uit de publicaties in het Chem. Weekblad van de laatste weken blijkt, dat de belangstelling voor dit vraagstuk ook bij vele andere leden groeiende is, lijkt het mij gewenscht, dit gedeelte van mijn lezing hier wat uitvoeriger weer te geven, waarbij ik tegelijk voldoe aan het verzoek van Dr. Mattaar om denkbeelden in deze richting kenbaar te maken.

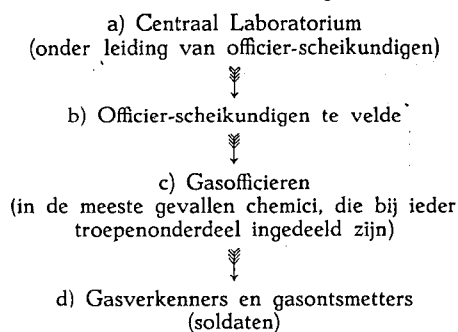
De kennis, die de meeste intellectueelen van de luchtbescherming bezitten, is miniem en het zal in de eerste plaats nodig zijn in dit algemeen tekort te voorzien. Een jaarlijksche of tweejaarlijksche cursus aan de Universiteiten en Hoogescholen is hiervoor het aangewezen middel. Na de algemeene onderwerpen kunnen voor de verschillende faculteiten vaktechnische onderdeelen uitvoeriger behandeld worden. Voor chemici en apothekers denken we hierbij aan een practischen cursus met chemische strijdmiddelen. Voor gebrek aan belangstelling behoeft geen vrees te bestaan, want enkele in Universitair verband gehouden lezingen hadden een zeer groot succes.

Men verkrijgt hierbij het voordeel, dat op de eerste plaats de jongeren, die meer tijd en gelegenheid hebben zich actief met het luchtbeschermingsvraagstuk bezig te houden, behoorlijk op de hoogte gesteld worden. De Ned. Chem. Vereeniging zou hiervoor het initiatief kunnen nemen, of zich beperken tot het gedeelte, dat meer op haar terrein gelegen is. De taak van den scheikundige beslaat echter een onderdeel van de luchtbescherming, dat niet voldoende verzorgd kan worden, zonder kennis van het geheel, zoodat toch vooraf de algemeene organisatie en haar werkwijze onderwezen dient te worden. Weliswaar kan men hetzelfde trachten te bereiken met een luchtbeschermings-sectie, maar deze werkt op een meer beperkte schaal en in kleineren kring, terwijl de hulp van allen noodig is.

Het werk van den scheikundige bij den luchtbeschermingsdienst gelijkt het meest op dat van den officier-scheikundige en den gasofficier bij het leger. Deze hebben in het algemeen tot taak:

1. het uitbrengen van adviezen op chemisch gebied,
2. de controle op het gasbeschermingsmaterieel,
3. het aantoonen van chemische strijdmiddelen,
4. het leiding geven bij de bestrijding van de chemische gevaren.

Hiertoe zijn zij ingedeeld in een afzonderlijke organisatie, die er schematisch als volgt uitziet:



Vergelijken wij hiermede het werk bij de burgerorganisatie, dan blijkt, dat de onder 1. genoemde adviezen ook daar noodig zijn. De dagelijksche ondervinding leert, dat er honderden Nederlanders zijn, die het op prijs stellen een oordeel te ontvangen over eventuele gasbescherming in hun huis, die vragen stellen over het bewaren van chloorkalk, zwavellever, natriumhydroxyde en andere ontsmettingsmiddelen, die nauwkeurig zouden willen weten, hoe zij hun fabrieken, machines en instrumenten na besmetting kunnen zuiveren. Vele anderen laten deze vragen achterwege, omdat zij niet weten tot wie zij zich wenden kunnen. Bestaat er echter bij iederen luchtbeschermingsdienst een chemisch adviseur, dan komen de vragen vanzelf.

Ook het onder 2 genoemde punt behoeft weinig toelichting. Verschillende gemeentebesturen en officieele instellingen, zooals reinigings- en ontsmettingsdiensten, gasfabrieken, brandweercorpsen en politie, gaan over tot het aankopen van gasmaskers en andere hulpmiddelen. De controle op de desinfectie na het gebruik van gasmaskers, op het opbergen en onderhouden van verschillende voorwerpen, enz., maakt deskundig toezicht zeer wenschelijk. Vooral de behandeling van rubberonderdeelen en -verbindingsstukken vragen de bijzondere aandacht.

Hiertoe behoort echter niet het *keuren* van de gas-maskers en andere materialen als zoodanig. Het onderzoek naar de deugdelijkheid van absorbentia in gasfilterbussen, waarover nu al bijna oneenigheid tusschen chemici en apothekers ontstaan is, valt er geheel buiten. Het, zoowel aan particulieren als aan officieele instanties, afgeleverde materiaal is *gekeurd of behoort tot een door den Minister van Defensie voor den verkoop goedgekeurd model*. Binnenkort wordt deze geheele materie door een aanvulling van de Warenwet gerègeld, maar reeds nu worden praktisch alle beschermingsartikelen door de leveranciers ter keuring aangeboden. Dergelijke onderzoeken zijn trouwens bij de chemische diensten van luchtbeschermingsafdeelingen, die zonder groote uitgaven en met belangelooze medewerking van de deskundigen moeten arbeiden, ten eenen male uitgesloten. Hiervoor is een met speciale instrumenten uitgerust laboratorium onmisbaar.

De in 3 en 4 aangewezen taak wordt in de met a tot en met d genoemde indeeling nader aangeduid. Gasverkenner zijn personen, die moeten vaststellen, of oorlogsgassen gebruikt zijn, of zij tot de persistente verbindingen behooren en of zij het geheele lichaam kunnen aantasten (blaartrekkende stoffen). De hulpmiddelen, die deze personen ten dienste staan, zijn zeer primitief en de neus blijft voorloopig nog verreweg de beste indicator.

Als leden van deze afdeeling komen apothekers-assistenten, analisten, drogisten en laboratorium-bedienden in aanmerking. De ontsmettingsploeg heeft tot taak, de besmette voorwerpen, huizen, terreinen, enz., zoo snel mogelijk te reinigen. Scheikundigen zijn de aangewezen hoofden voor dezen tak van dienst. De opleiding en oefening van deze personen is een zuiver chemische taak.

Het aantoonen van chemische strijdmiddelen is echter niet altijd even eenvoudig en in vele gevallen zullen hierbij verschillende chemische reacties uitgevoerd moeten worden. Ook de keuring van ontsmette terreinen vraagt eenige verdergaande chemische behandelingen. Deze worden daarom bij het leger aan de officier-scheikundigen overgelaten. Deze hebben hun bivak opgeslagen achter het front, in bestaande laboratoria (H.B.S., fabrieken), of voeren een eenvoudig veldlaboratorium met zich mede.

De onderzoeken blijven ook nu nog tamelijk oppervlakkig en bestaan in hoofdzaak uit reageerbuisproefjes en extracties van zandmonsters. Bij den burger-luchtbeschermingsdienst dient deze taak door apothekers te worden overgenomen. Apotheken zijn in iedere plaats over de verschillende wijken verspreid, waardoor een snelle behandeling van de vraagstukken gewaarborgd is. De in iedere apotheek aanwezige voorraad chemicaliën behoeft slechts enkele aanvullingen voor speciale kleurreacties.

Geven ook deze proeven geen voldoende resultaat, dan volgt bij het leger opzending naar het Centraal-laboratorium, dat waarschijnlijk in een onzer Universiteits-laboratoria gevestigd zal zijn en waar over alle mogelijke chemicaliën en apparaten beschikt kan worden. Dit C.L. is op het oogenblik gedacht als het centrum, waar ook de burger-luchtbescherming op aangewezen is. De hulp, die het zal kunnen verleen, is van verschillende omstandigheden afhankelijk en de vraag is gewettigd of in groote steden, waar zoo iets mogelijk is, een eigen C.L., desnoods op be-

scheiden schaal, niet gesticht dient te worden. Dit zou in overleg met de plaatselijke autoriteiten door de chemici en apothekers gezamenlijk moeten worden vastgesteld. Hoe de regeling ook moge zijn, voor het direct contact tusschen het hoofd van den luchtbeschermingsdienst en het C.L. moet een chemicus worden aangewezen.

Ik ben er van overtuigd, dat het bovenstaande, tot vele op- en aanmerkingen aanleiding kan geven. Ik hoop er echter in geslaagd te zijn aan te toonen, dat er voor de Ned. Chem. Vereeniging en voor ieder lid afzonderlijk, op het terrein van de luchtbescherming nog een belangrijke taak is weggelegd.

Hembrug, 23 Maart 1935.

EEN KLEINE RECTIFICATIE

door

J. J. VAN LAAR.

In het Chemisch Weekblad van 7 Maart komt in het 2e stuk van den Heer van Tongeren over Quantitatieve Spectraalanalyse (op pag. 155) een tabelletje voor met de kookpunten van 6 elementen. Dit tabelletje trok mijne bijzondere opmerkzaamheid.

Slechts twee kookpunten zijn juist, n.l. die van *zink* en *cadmium*. Dat van Zn is 907° (v. T. geeft afgerond 900°); dat van Cd is 767° (v. T. afgerond 770°).

Maar dat van kwik lijkt naar niets. Sinds een eeuw is dit vrij nauwkeurig bekend, als zijnde in de buurt van 357° (exact volgens de laatste bepalingen 356.71°). De tabel geeft 325° aan. Gemeten op een hoogen Alpentop of ergens in de Hooge Tatra?

Voor de „geschiedenis” der genoemde en volgende kookpunten raadplege men mijn pas verschenen boek ¹⁾, pag. 119—132.

Wat *scandium* betreft, zoo is de laatste opgave $\pm 2400^{\circ}$ (v. T. 2500°). Wij zullen daarover niet strijden. (Zie l.c. pag. 119).

En nu *koper*. Het kookpunt daarvan is thans nauwkeurig bekend, n.l. 2369° (Ruff and Kenschak; l.c. pag. 124—125). v. T. geeft 2300° (de oude, te lage Greenwood'sche waarde 2305°).

Eindelijk *lood*. Daarvan is het kookpunt thans op ongeveer 1730° (l.c. pag. 130—132) vastgesteld.

De tabel geeft 1340° op, d.i. *bijna 400° te laag*. Aan zóó lager wal is lood nog nooit geraakt! De *laagste* waarde, ooit gemeten, was die van Greenwood, n.l. 1525° , toch nog 200° *hooger* dan die van v. T.

Ziehier de geheele loodgeschiedenis; nauwkeuriger na te lezen op de geciteerde plaats.

a. Voorspel. Greenwood 1525° ; Ruff und Bergdahl 1555° . Gemiddeld 1540° .

b. Tien jaren later. v. Wartenberg 1630° ; Johnston 1640° ; Hildebrand 1615° ; Ingold 1611° . Gemiddeld 1625° . Wij zijn dus reeds een honderd graden hoogerop gekomen.

c. Laatste bedrijf. De ontkenning. Egerton (1923) 1701° ; Rodebush and Dixon (1925) 1732° en

¹⁾ Die Thermodynamik einheitlicher Stoffe und binärer Gemische, mit Anwendungen auf verschiedene physikalisch-chemische Probleme. P. Noordhoff, N. V., Groningen, Batavia.

1721 (twee proevenreeksen); Leitgebel (1931) 1740. Gemiddelde der laatste drie 1730° C. (=abs. 2000°).

Zooals men ziet, hoort de waarde 1340°, niet eens in een Museum van antiquiteiten, maar in een van praehistorische fossielen thuis.

Tavel sur Clarens, Maart 1936.

DE ELAYDINEERING VAN OLIEZUUR EN DE CIS-TRANS-ISOMERIE

door

S. H. BERTRAM.

De door mij gegeven verklaringen der verschijnselen¹⁾ worden door den heer Stuurman²⁾ onjuist genoemd.

Hiervoor worden twee gronden aangevoerd:

Ten eerste zouden er 4 gevallen mogelijk zijn. Bij aandachtige lezing zou de heer S. hebben kunnen zien, dat wij steeds de vierde mogelijkheid ook in onze beschouwing hebben betrokken, echter hebben duidelijk gemaakt, dat deze vierde mogelijkheid als onmogelijkheid dient beschouwd te worden. Wij zijn het niet met den heer S. eens, dat het verschijnsel dwingend uit een verklaring zou moeten volgen. Voor een bewijs geldt dit zeer zeker, voor een mogelijke verklaring echter niet; deze behoeft alleen in overeenstemming met de feiten te zijn.

Ten tweede worden eenige voorbeelden gegeven van cis-trans-isomerie, waarbij de omzetting tot een ander bedrag dan 66 % verloopt. Wij hebben nergens beweerd, dat onze verklaring op alle cis-trans-verschijnselen past, slechts duidelijk gemaakt, dat zij een inzicht in de reactie van oliezuur-elaidinezuur met bijv. selenium kan geven. Overigens konden wij aantonen, dat in deze reactie het selenium niet als katalysator in den zin van contact-katalysator dient beschouwd te worden, doch dat men hier eenvoudig met volg-reacties te maken heeft. En juist deze ontbreken in de gegeven voorbeelden.

Onder een verklaring van een verschijnsel behoort te worden verstaan het terugbrengen tot begrijpelijker oorzaken. Zoo lang een verklaring geheel in overeenstemming met de gevonden verschijnselen is, moeten wij deze accepteren, totdat feiten zijn geconstateerd, welke er mede in strijd zijn of tot een betere verklaring gevonden is. Wij constateeren dus slechts, dat de heer S. geen feiten in tegenspraak met onze verklaring heeft gevonden en in gebreke is gebleven een betere verklaring te geven.

's-Gravenhage, Laboratorium der N.V. Nederl. Research-Centrale, 30 Maart 1936.

BOEKAANKONDIGINGEN.

54(076)

N. J. A. Taverne, Repetitieboekje voor het eindexamen H.B.S. 5-j. c.B. W. E. J. Tjeenk Willink, Zwolle, 1936, 112 pp., 14 × 20 cm, ing. f 1.25.

Dit boekje is het eerste, dat kort en zakelijk, zonder overdreven franje, de hoofdzaken van de elementaire

scheikunde voor het eindexamen H.B.S. 5-jarigen cursus B duidelijk en overzichtelijk weergeeft.

Van zeer groot nut zijn de eindexamenvragen en -vraagstukken, die telkens zijn opgegeven bij het onderwerp, waarop zij betrekking hebben. Bovendien is de stof zoo bewerkt en gerangschikt, dat de kandidaten gedwongen worden het vroeger-geleerde telkens weer in toepassing te brengen, hetgeen voor de meesten juist zoo moeilijk is. De hoofdstukken over oxydatie en reductie, oxyden, zuren, basen en zouten zijn hiervan treffende voorbeelden. Een en ander sluit volmaakt aan bij de nieuwe minimum-eischen voor het examen.

Eenige zetfouten zullen bij een herdruk dienen te verdwijnen; intusschen zijn „errata” verschenen en bijgevoegd. Bij den titel van het boekje dient vermeld te worden, dat het een repetitieboekje voor de *scheikunde* is, hoewel de naam van den schrijver dit wel doet veronderstellen.

Wij wenschen de eindexamencandidaten veel succes met dit voortreffelijk repetitieboekje.

A. M. van Deventer.

* * *

541.182.4(022)

William Clayton, The Theory of Emulsions and their Technical Treatment, 3e druk, J. & A. Churchill Ltd., London, 1935, 458 pp., 25 × 15 cm, 25/—.

Het onderhavige mooie werk is de 3e druk van het zeer bekende boek van Clayton: „The theory of emulsions and emulsification”, verschenen 1923, hetwelk slechts 160 blz. telde, doch toen ook reeds een standaardwerkje was. Het is nu dus onder een nieuwen titel uitgekomen. Dit is de eenige aanmerking, die op dit rijk gedocumenteerde en uitstekend, ook wat uitgave betreft, uitgevoerde boek is te maken.

De oude indeeling is ongeveer aangehouden; de hoofdstukken dragen de volgende opschriften: I. Dilute emulsions as oil hydrosols; II. The air-liquid interface; III. Adsorption at liquid/liquid interfaces; IV. Emulsifying agents; V. Properties of emulsions; VI. Theories of emulsions; VII. Dual emulsions and the inversion of phases; VIII. Emulsions in biological investigations; IX. Miscellaneous emulsions; X. The preparation of emulsions-basic principals; XI. Technical operations; XII. De-emulsification; XIII. Physical measurements in emulsions. Appendix: The separation of technical emulsions, particularly crude oil-field emulsions.

In plaats van het 3 blz. bevattende zaak- en naamregister van den 1sten druk, beslaat dit er nu 16. Bovendien bevat het boek enorm veel naar octrooi- en tijdschriftliteratuur verwijzende voetnoten (volledigheid behoort in deze materie tot de onmogelijkheden). De prijs is zeker niet te hoog.

E. T. Leemans.

* * *

541.515(022)

Free Radicals, A General Discussion. London, W. C. 1, 13 South Square, Gray's Inn, The Faraday Society, 1933, 248 pp., 15 × 25 cm, ingen. 12/6.

Voor de 59e „General Discussion”, ditmaal gewijd aan het thema „vrije radicalen”, waren een dertigtal verhandelingen ingezonden, betrekking hebbende op vrije radicalen enerzijds van „langen”, anderzijds van korten bestaansduur.

Van den inhoud van dit belangrijke werk noemen wij in de eerste plaats de inleiding, gehouden door Lowry, over „vrije radicalen en ionen als factoren bij chemische verandering”, en verder de mededeelingen over radicalen met driewaardige koolstof (K. Ziegler); een nieuwe klasse v. r. (A. Schönberg); het magnetisme van v. r. (S. Sugden); zwavelmonoxyde (H. Cordes en P. W. Schenk); zuurstofmoleculen (W. Steiner); de theorie der organische v. r. (E. Hüchel); v. r. en de photochemie van oplosingen (J. Franck en E. Rabinowitsch); additiereacties

¹⁾ Chem. Weekblad 33, 3 (1936).

²⁾ Chem. Weekblad 33, 201 (1936).

van waterstof en zuurstof bij lage temperatuur (K. H. Geib en P. Harteck); waterstof- en zuurstofatomen en het vrije hydroxyl (P. Harteck); v. r. bij de thermische ontleding en verbranding van koolwaterstoffen (W. A. Bone); de ontleding van organische verbindingen (F. O. Rice); de thermische katalytische ontleding van methaan (L. Belchetz); het gebruik van vrij methyl en aethyl bij de chemische synthese en de isolatie van deze radicalen (M. Polanyi c.s.); de ontleding van hexaan, cyclohexaan en benzeen door middel van positieve stralen (R. Conrad); v. r. bij electrische ontladingen (W. D. Harkins; E. J. B. Willey).

Ongeveer 150 personen, meerendeels specialisten op het betreffende gebied, waren tegenwoordig, onder wie, behalve velen der reeds genoemden, Bonhoeffer, Hinshelwood, Ingold, Lennard Jones, Mecke, Travers en de vroeger in Duitschland, thans in Engeland werkende geleerden Arndt, L. en A. Farkas, Freundlich, P. Harteck, Paneth, Polanyi en Weissberger.

C. Groeneveld.

* * *

537.52(022)

R. Seeliger, Einführung in die Physik der Gasentladungen. Leipzig, J. A. Barth, 1934, 563 pp., 17 × 24 cm, geb. RM. 48; ingen. RM. 46.—

De deskundige schrijver heeft ongetwijfeld velen aan zich verplicht door de voordrachten, door hem gehouden op zijn colleges, in de Electrotechnische Vereeniging te Berlijn en voor het Siemensconcern, te boek te stellen.

Het resulteerende werk is eenigszins te beschouwen als een leerboek, in zooverre, dat het niet zoozeer op encyclopaedische volledigheid aanspraak maakt dan wel een kritische selectie van het belangrijkste materiaal geeft; en wel in hoofdzaak een leerboek voor de theorie, daar het aan de technische toepassingen slechts weinig aandacht schenkt.

Na eenige inleidende hoofdstukken worden de algemeene eigenschappen der zelfstandige ontladingen behandeld; vervolgens komen de Townsend-, „glim“- en boogontladingsen ter sprake.

Een hoofdstuk over de theorie der „raumladungsbeschwerter Entladungsformen“ besluit het werk, dat stellig door elkeen, die zich min of meer volledig met het gebied der gasontladingsen heeft bezig te houden, dikwijls ter hand genomen zal worden, naast het — in opzet geheel afwijkende — boek van Darrow „Electrical Phenomena in Gases“.

C. Groeneveld.

* * *

546.11.02 + 546.212.02(022)

H. Mark, Das schwere Wasser. Leipzig en Weenen, F. Deuticke, 1934, 32 pp., 14 × 21 cm, ingen. RM. 1.20.

Een reeds eenigen tijd geleden (in den loop van 1934) verschenen werkje, dat, op populaire wijze, na eenige inleidende paragrafen, achtereenvolgens aandacht wijdt aan de ontdekking van het deuterium en het „zware“ water, resp. hun bereiding en eigenschappen. Het geeft tot besluit een hoofdstukje, waarin gewezen wordt op de beteekenis van het „zware“ water voor de physica, chemie en biologie.

Een literatuuropgave op auteursnamen, die 112 titels telt, is opgenomen.

C. Groeneveld.

* * *

615.3(022)

A. Astruc, Traité de pharmacie galénique, derde druk, 2 delen, Editions médicales N. Maloine, Paris, 1935, 1552 pp., met talrijke afbeeldingen, fr. 180.—

Men vraagt zich af, of het wel nodig is voor dit boek een aanbeveling te schrijven; een boek over galenische pharmacie, dat zich in de loop der jaren een blijvende plaats heeft weten te veroveren en door de gebruikers algemeen gewaardeerd wordt.

Het getal boeken over galenische pharmacie is waarlijk niet groot te noemen; reeds daarom beantwoordt het aan een behoefte.

Het werk is zeer breed opgezet, zodat het in de regel antwoord geeft op nagenoeg alle moeilijkheden en weinig vragen onbeantwoord laat.

Het eerste deel is algemeen gehouden, het behandelt de verschillende galenische geneesmiddelvormen uit algemeen standpunt, waarbij de bereidingswijze als leidraad heeft gediend; het tweede deel treedt in bijzonderheden, het geeft een pharmacodynamische indeling en houdt uit de aard der zaak rekening met de inhoud van de Fransche Codex. Voorschriften en bereidingswijzen worden steeds uitvoerig besproken, terwijl mede aan de grondstof aandacht wordt geschonken. Het werk is op de hoogte van zijn tijd gebracht, aan nagenoeg alle richtingen der pharmacotherapie wordt aandacht gewijd, zodat mede de opotherapie, de serotherapie, als ook de vaccine ter sprake komen. Sterilisatie en desinfectie worden in afzonderlijke hoofdstukken behandeld.

Bij het lezen van dit boek krijgt men eerbied voor de belezenheid van den auteur en de wijze, waarop hij het zo uitgebreide gebied weet te beheersen en voor anderen weet te verduidelijken.

Het is een handboek en als zodanig ongetwijfeld aan te bevelen, als leerboek lijkt het mij wel wat al te machtig, ook al kan de aanstaande apotheker er heel wat uit leren.

Het is niet twijfelachtig, of ook deze derde druk zal zijn weg weer vinden.

W. C. de Graaff.

* * *

669:620.1(022)

H. S. van Klooster, Inleiding tot de metaalkunde. Het Kompas, Antwerpen; De Spieghel, Amsterdam, 1935, 181 pp., 13 × 21 cm, 63 afb., f 2.50, geb. f 3.20.

In de eerste hoofdstukken wordt beschreven op welke wijze men metalen en legeringen onderzoekt: de thermische, macro- en microscopische, röntgenografische, fysieke en mechanische methoden, waaraan dikwijls enkele titels van handboeken toegevoegd zijn. Daarop volgen de algemeene chemische en fysieke eigenschappen. In de tweede helft worden verschillende belangrijke legeringen besproken, ook de „speciale stalen“, aan de hand van phasendiagrammen.

Op dezelfde wijze behandelt de schrijver dit gebied voor Amerikaanse studenten van de verschillende ingenieursafdelingen. Aan den niet-wetenschappelijk ontwikkelde vakman, voor wien dit boekje bestemd is, zal veel voorbijgaan, daar de bespreking van de phasenregel, waarop het zeer belangrijke tweede deel van het boek berust, o.i. te beknopt is. Voor den uitgever is het te hopen, dat we het geestelijk kunnen van den Nederlands sprekenden vakman onderschatten.

De chemicus, die belangstelling voor de metaalkunde heeft, kan hier in kort bestek enige belangrijke gegevens vinden; degene, die er meer van wil weten, dient in het oog te houden, dat dit boekje slechts als inleiding bedoeld is.

H. J. Edelman

* * *

535(022)

Sir William Bragg, Die Welt des Lichtes, Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1935, 220 pp., 14 × 23 cm, RM. 5.—, geb. 6.60.

Het bekende werk van Bragg, „The Universe of Light“, komt thans ook in Duitse vertaling voor. Het is een boek, dat zich vnl. richt tot niet-vakmensen, en is dus juist voor chemici zeer aan te bevelen. Merkwaardig is, dat de schrijver nagenoeg nergens de klassieke basis der lichttheorieën verlaat, zoodat de moderne quantentheorieën hier geen plaats vinden. Dit is van weinig belang voor den lezer, die zich op dit gebied wenscht te oriënteren; hij vindt in dit werk een schat van experi-

menteele gegevens, van proeven en theorieën van Huygens tot Wilson toe.

Achtereenvolgens wordt het ontstaan van kleuren behandeld (ook bloemenkleuren), het polarisatieverschijnsel van het licht; het licht van de zon en de ster, de röntgenstraling, enz.; tot slot komt een hoofdstuk voor over corpusculaire lichttheorieën. Behalve 110 afbeeldingen en 26 tabellen illustreren ook eenige gekleurde platen den tekst.

G. Elsen.

* * *

544(022)

Cuvelier, Kwalitatieve analytische chemie. N.V. De Spieghel, Amsterdam, 1935, 218 pp., 13 × 21 cm, f 2.10.

Dit werkje is volgens den schrijver bedoeld als „hoogere vulgarisatie” van het onderzoek naar kationen in waterige oplossing. De voorafgaande theorie van zuren, basen en zouten gaat dan ook niet boven de H.B.S.-kennis uit, een uitzondering maakt hierop alleen de berekening der P_H van een carbonaatoplossing. In dit eerste gedeelte vallen verder vooral de handige tabellen op, de reacties der voornaamste kationen met hydroxyden, carbonaten en sulfiden vermeldende.

Hoofdstuk II behandelt de reacties op de verschillende kationen, gerangschikt volgens het periodiek systeem van von Antropoff; duidelijk komt schrijvers studieverblijf aan de analytische laboratoria te Delft en Utrecht tot uiting, in de opneming van druppel- en microreacties. Hierna volgt de eigenlijke analysegang, berustend op het H_2S -systeem van Noyes, waaraan schrijver blijkens zijn „besluit” de voorkeur geeft, op grond van zijn met behulp van de laatste-jaars-studenten aan de Gentsche Universiteit genomen proeven. De door Prof. N. Schoorl uitgewerkte microchemische analyse volgens het principe van de electrolytische metaalverdringing en de Na_2S -methode, worden in de laatste paragrafen nog in het kort behandeld en de in eerstgenoemde methode toegepaste afzonderlijke afscheiding der alkaligroep en van elementen als arseen, kwik en ijzer speciaal voor elken analysegang aanbevolen. Tevens worden de belangrijke voordeelen verbonden aan het afcentrifugeeren van neerslagen (een ook uit de microchemie overgenomen werkwijze) boven het affiltreeren duidelijk in het licht gesteld.

Voor de beginners in de analytische chemie moet dit Vlaamsch-Nederlandsche werkje — mede om zijn inzicht in de hoofdstroomingen op het gebied van den analysegang, dat het ons biedt — als een goede aanwinst worden beschouwd, die het latere gebruik, met kennis van zaken, van de uitgebreidere buitenlandsche werken op dit terrein, zeer zal vergemakkelijken!

J. Th. Uges.

* * *

577.16 C : 612.392.01 (022)

M. van Eekelen, Over opname, verbruik en uitscheiding van vitamine-C door de mens. Diss. Utrecht, 27 Januari 1936, 74 blz. Schotanus en Jens, Utrecht.

Blijkens de inleiding stelt dit proefschrift zich ten doel, profiteerend van de thans mogelijke chemisch-quantitatieve bepalingen, ons inzicht te verruimen over de stofwisseling van vitamine-C bij den mensch. Tevens worden daarbij diagnostische methoden uitgewerkt voor het vroegtijdig herkennen van een tekort, en worden getalwaarden gegeven over de noodige dagelijksche vitamine-doses. De hoofdstukken behandelen achtereenvolgens het voorkomen van scheurbuik in Nederland, ontdekking en chemische bepaling van vitamine-C, vitamine-C-gehalte van voedingsmiddelen en rantsoenen, -bepaling in bloed en urine, de dagelijks noodige hoeveelheden vitamine-C en het aantoonen van vitamine-C-gebrek. Eene samenvatting in twee talen en een literatuur-overzicht van 130 items besluiten het werk.

A. H. Belinfante.

* * *

536.63 + 541.127 (022)

R. Doczekal V.D.I. en H. Pitsch, Absolute thermische Daten und Gleichgewichtskonstante. Anleitung, Tabellen und Nomogramme zur praktischen Durchführung von Berechnungen. Julius Springer, Wien, 1935, 69 pp., 3 kaarten, RM. 6.60.

Dit werkje beoogt alle gegevens samen te brengen, die de literatuur bevat over soortelijke warmte en daarmee verband houdende grootheden van eenige veel gebruikte gassen; zij zijn onderling vergeleken en door berekening gecontroleerd.

Na een beschouwing over de soortelijke warmte, waarvoor het warmtetheorema van Nernst als uitgangspunt dient, volgen tabellen voor de gassen H_2 , O_2 , N_2 , CO , H_2O , CO_2 , CH_4 en C_6H_6 , ook voor koolstof.

Verder bevat het tabellen en diagrammen over de waarde van de evenwichtsconstante en den dissociatiegraad voor verschillende drukkingen en temperaturen, behorende bij evenwichten tusschen genoemde gassen.

J. Drop.

* * *

541.65 : 541.135 : 535 (022)

G. Kortüm, Das optische Verhalten gelöster Electrolyte, Ferd. Enke, Stuttgart, 1936, 106 pp., 13 fig., 24 × 16 cm, ingen. RM. 8.20.

Na een inleiding over de theorie van Debye en Hückel betreffende de oplossingen van electrolyten in zijn eenvoudigste vorm geeft de schrijver een kort overzicht van de verschillende problemen, welke zich voordoen bij meer geconcentreerde oplossingen. Hij is hierbij uiterst kritisch en laat zien, dat de huidige stand van de theorie nog verre van bevredigend is.

Daarna gaat hij over tot zijn eigenlijke hoofdthema, n.l. het optisch gedrag van electrolyten. Een groot deel van dit werkje wordt in beslag genomen door de bespreking van de onderzoekingen, welke op het gebied der refractometrie zijn gepubliceerd. Hoewel hij tot de conclusie komt, dat in het algemeen de deformatievoorstellen van Fajans en Joos het refractometrisch gedrag van de ionen, zoowel in dampvorm, als ook in het kristalrooster en in oplossing, schijnen te bepalen, kan de schrijver verschillende uitzonderingsgevallen opsommen.

Na de bespreking van de lichtabsorptie door oplossingen, komt hij tot het resultaat, dat noch de theorie van Debye en Hückel, noch de voorstellingen over de polariseerbaarheid en de deformerende werking der ionen voldoende zijn, om het optisch gedrag van opgeloste electrolyten volledig te verklaren, een resultaat dat, gezien de onvolmaaktheid der theorie, niemand verwondering zal baren. De schrijver wil nu deze afwijkingen op rekening schuiven van zogenaamde „individuele ioneneigenschappen”, waarover hij zich echter nader maar zeer vaag uitlaat.

Een paar kleine hoofdstukjes over de fluorescentieverschijnselen, de optische draaiing en het Raman-effect van electrolytoplossingen besluiten dit werkje.

J. M. Stevels.

CHEMISCHE KRINGEN.

Chemische Kring Breda. De eerstvolgende vergadering is bepaald op Dinsdag 7 April des avonds te 20 uur in Hotel de Schuur, Breda. Dr. Ir. P. H. Hermans zal dan spreken over: „Antieke en moderne radicaalchemie”.

* * *

Utrechtsche Chemische Kring. In de vergadering van 9 April, die om 8 uur precies gehouden wordt in de kleine collegezaal van het Pharmaceutisch Laboratorium, Catharijnesingel 60, spreekt Prof. Dr. H. A. Kramers (Leiden) over „Magnetisme en lage temperaturen”. Verder zal besproken worden welk bedrijf de Kring in de maand Mei zal bezoeken.

PERSONALIA, ENZ.

Bij Kon. besluit van 23 Maart is aan Prof. Dr. L. van Itallie, op zijn verzoek, eervol ontslag verleend als hoogleeraar aan de Universiteit te Leiden met dankbetuiging voor de belangrijke in deze betrekking bewezen diensten.

* * *

Aan de Universiteit van Amsterdam is (met lof) bevorderd tot doctor in de wis- en natuurkunde, op proefschrift „Het systeem $\text{CO}_2\text{—H}_2\text{O}$ ”, de heer H. W. Herreijers, geboren te Amsterdam.

* * *

Aan de Universiteit te Groningen is geslaagd voor het doctoraal-examen wis- en natuurkunde, hoofdvak pharmacie, mejuffrouw J. J. M. Vegter.

* * *

Aan de Universiteit te Leiden is geslaagd voor het doctoraal-examen wis- en natuurkunde, hoofdvak pharmacie, mejuffrouw C. D. Geluk.

* * *

Aan de Universiteit te Leiden zijn geslaagd voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde L mejuffrouw G. A. J. Leffers en de heer W. Bertels.

* * *

Aan de Universiteit te Utrecht zijn geslaagd: voor het doctoraal-examen wis- en natuurkunde, hoofdvak chemie, de heeren G. Boschieter, D. Korver en H. Kunst (met lof); voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde F mejuffrouw N. Meilink; voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde L de heeren A. Stuurman en J. K. A. van der Woude.

* * *

Prof. Dr. I. M. Kolthoff (Minneapolis) zal in het begin van Juni, op uitnodiging van de Tsjechische regeering, een reeks voordrachten te Praag houden.

* * *

In de gewone vergadering der leden van het Bataafsch Genootschap der Proefondervindelijke Wijsbegeerte te Rotterdam, Beurssteeg 4, spreekt op Maandag 6 April 1936, te 20 uur, Dr. Ir. S. H. Bertram over „De waschwerking van zeepen (in het bijzonder der geëlaïneerde vetzuren).”

* * *

Binnenkort verschijnt bij The Mac Millan Co (New-York): Quantitative Inorganic Chemistry door Prof. Dr. I. M. Kolthoff en Dr. E. B. Sandell.

* * *

Nederl. Congres voor openbare gezondheidsregeling. Dit congres zal waarschijnlijk op 2 en 3 October van dit jaar bijeenkomen. In de commissie van de Sectie voor technische hygiëne is benoemd Dr. C. A. Lobry de Bruyn, die namens de Nederl. Chem. Vereeniging lid is van het Bestuur van het Congres.

* * *

Wij ontvingen van Philips' Gloeilampenfabrieken een prospectus van een natriumlampje voor optische onderzoeken, dat op het lichtnet kan worden aangesloten en 15-maal sterker licht geeft dan de gewone gasvlam met keukenzout.

* * *

Advisory Committee on Management. Sinds eenige dagen is tot stand gekomen het Advisory Committee on Management. Het Nederlandsch Instituut voor Efficiency is in deze organisatie vertegenwoordigd door zijn vice-voorzitter, Prof. Th. Limperg Jr. Inlichtingen verstrekt het Nederl. Inst. v. Efficiency, Willem Witsenplein, 's-Gravenhage.

De samenstelling van dezen Raad moet als een belangrijke stap op het terrein van de sociale vraagstukken van het management-probleem beschouwd worden. Sedert de opheffing n.l. van het International Management Institute te Genève zijn er onderhandelingen gevoerd tusschen het Comité International d'Organisation Scientifique C.I.O.S. en het I.L.O. (International Labour Office) over de instelling van een lichaam voor de behandeling van de sociale vraagstukken uit de management-problemen. Het resultaat was, dat het I.L.O. een afdeling zou vormen voor deze vraagstukken en dat een advies-commissie zou worden ingesteld ter voorlichting van het I.L.O. Deze advies-commissie is thans tot stand gekomen onder den naam van „Advising Committee on Management”.

Aangeboden betrekkingen, werk, subsidies, enz. **)

In een der oostelijke provinciën wordt gevraagd voor een chemisch bedrijf een chemicus voor analytisch en preparatief werk. Aanvangssalaris f100 tot f125 per maand. Zie verder de advertentie in No. 13.

* * *

De firma Pieter Schoen & Zoon, Verffabriek, Zaandam, vraagt voor één harer buitenlandsche relaties, een technisch-verfchemicus, om na eenigen tijd praktijk in de fabriek Zaandam naar het buitenland te worden uitgezonden. Chemici met fabriekspraktijk genieten de voorkeur. Brieven met opschrift „Privé Directie” aan het kantoor te Zaandam.

Beroepsuitoefening en toekomstmogelijkheden van physici, chemici en biologen.

Onder dezen titel is deel III verschenen van het „Rapport van de Commissie ter bestudeering van de toenemende bevolking van Universiteiten en Hoogescholen en de werkgelegenheid voor academisch gevormden”.

Dit gedeelte van het rapport (uitgave J. B. Wolters, Groningen, Batavia), groot 74 blz., is verkrijgbaar bij den boekhandel voor f0.90. De lezing zij allen, die chemie studeeren of van plan zijn met de studie der chemie te beginnen, ten zeerste aanbevolen.

VOLONTAIRSPLAATSEN DOOR BEMIDDELING DER COMMISSIE VOOR TEWERKSTELLING EN CRISISFONDS.

Zie blz. 197.

Nadere inlichtingen geeft de Commissie T. & C.

Gevraagde betrekkingen *) (plaatsing gratis voor leden).

No. 243. Chem. drs. met goede talenkennis, bekend met geneesmiddelfabricage en bacteriologie, zoekt betrekking.

No. 269. Chem. drs. (scheikunde, natuurkunde, microbiologie), 33 jaar, 7½ jaar werkzaam in de Java-suikerindustrie, zoekt verandering van positie (Indië of Nederland, eventueel ook buitenland).

No. 302. Vr. scheik. ing., diploma Delft 1926, ervaring organisch-synthetisch werk en fabriekslab., onderwijs, zoekt werkring, ook eventueel in meer administratieve richting.

No. 304. Dr. Ir. zoekt werkring; ervaring in research en litteratuur van oxydatie, gas- en stofexplosies, oliën en vetten, gasonderzoek e. a.

No. 329. Duitsche chemicus, Dr. Ing., al jaren in Nederland, vraagt opdracht v. vertalingen van Nederl. manuscripten op chem. of techn. gebied in het Duitsch. Hij neemt ook chem. werkzaamheden op zich, is gespecialiseerd op het gebied van oliën en vetten, lak en verf, lijm en gelatine.

No. 361. Scheik. ing., 35 jaar, 5-jarige veelzijdige ervaring, o. a. als chef van het contrôle-lab., technoloog petrol. fabr., paraffine- en smeeroliefabr., kraakinstallatie, in het bezit van boekhouddiploma, economisch geschoold, zoekt werkring.

Sectie voor bedrijfschemie.

Tijdens de vergadering der Ned. Chem. Vereeniging zal op Vrijdagmorgen 17 April, in het gebouw der M. T. S., Oranjestraat 12 te Dordrecht de volgende bijeenkomst worden gehouden:

9.10--9.50. Ir. A. J. der Weduwen, Chemische strijdmiddelen en onze chemische industrie.

9.50--10.30. Ing. B. van Steenberghe, De dielectriciteitsconstante en haar toepassingsmogelijkheden in de chemische industrie.

10.30--11.00. Ir. W. P. M. M. van Gennip, Het belang van de Nederlandsche Chemische industrie bij de internationale octrooi-positie.

**) Men raadplege ook steeds de advertenties

*) Brieven te richten tot de Chem. Arbeidsbeurs Keizersgracht 732, Amsterdam (met ingesloten porto voor doorzending).

11.00—11.40. Dr. T. Folpmers, Ontharding met behulp van Dusarit.
11.40—12.00. Ing. D. J. W. Kreulen, Over de bepaling van het
aschsmeltpunt van steenkoolasch in reduceerende
atmosfeer.

D. J. W. KREULEN,
Leede 20, Rotterdam Z.

Sectie voor kolloïdchemie en Sectie voor fysische chemie.

Zie blz. 196.

CORRESPONDENTIE, ENZ.

Men wordt *dringend* verzocht de handschriften *geheel pers-
klaar* te zenden, zoodat in de drukproeven alleen *zelfouten* ver-
beterd, behoeven te worden.

Sommige schrijvers verzuimen blijkbaar hun handschriften,
ook indien deze getypt zijn, nog eens door te lezen en brengen
dan in de drukproeven allerlei *veranderingen* aan, die zij reeds
in het handschrift behoorden verbeterd te hebben. Dergelijke
veranderingen zullen den schrijvers in 't vervolg als *extra-
correctie* in rekening worden gebracht.

* * *

Register van jaargang 1935. Dit register wordt tegelijk met
de aflevering van 11 April verzonden.

* * *

De bewerking van het register deed eenige vertraging ontstaan
bij de verzending van de ter bespreking ontvangen boeken. Het
grootste gedeelte is thans echter verzonden.

* * *

Als deel V van het Rapport van de Commissie ter bestudeering
van de toenemende bevolking van universiteiten en hogescholen
en de werkgelegenheid voor academisch gevormden, is thans ook
verschenen: Beroepsuitoefening en toekomstmogelijkheden van
Delftsche ingenieurs en landbouwkundig ingenieurs (141 blz. f 150).

* * *

Overdrukjes. Het aantal der gewenschte overdrukjes geve men
aan op het handschrift boven den titel der verhandeling. Men
ontvangt 25 overdrukjes gratis.

Prijsopgaaf van een grooter aantal, een bedrukt omslag, een
ander formaat en ander papier wordt op verzoek gezonden.

* * *

Nieuwe boeken. Hoewel de Redactie geregeld uit tijdschriften
en bibliographieën de titels van nieuwe boeken verzamelt en ter
recensie aanvraagt (indien de uitgevers hen niet uit eigen be-
weging inzenden), kan toch menig belangrijk boek aan haar aan-
dacht ontsnappen. Medewerking van belangstellenden, door op-
gaaf van titels van nieuwe boeken, onder vermelding van de
uitgevers, zal zeer op prijs worden gesteld.

* * *

Porto voor antwoord of doorzending. Hun, die met de Re-
dactie correspondeeren, wordt verzocht een postzegel voor het
antwoord of de doorzending van de vraag in te sluiten.

Snelle publicatie.

Dat het *Chemisch Weekblad* de gelegenheid
biedt voor het zeer vlug publiceeren van een nieuwe
vondst, is wel algemeen bekend. Een kort artikel,
dat 's Maandags op het Redactie bureau aankomt
en geen figuren bevat, kan in de aflevering van den
eerstvolgenden Zaterdag verschijnen.

Maar ook in het *Recueil des travaux chimiques des
Pays-Bas* kan men een beknopte verhandeling zeer
snel opgenomen zien. Begrijpelijkerwijs moet zij
dan geheel persklaar en in duplo (lieft in triplo)
getypt inkomen. Hoe korter de mededeeling is en
hoe eerder zij na de verschijning eener aflevering
binnenkomt, des te grooter is de kans, dat zij in
de eerstvolgende aflevering wordt opgenomen.

VRAAG EN AANBOD.

Correspondentie wordt over deze rubriek niet gevoerd: de Redactie
zendt alleen brieven door, waarvoor men porto insluit.

Ter overneming gevraagd:

Microscop.
Refractometer.
Trappensnaarschijf.
Archief v. d. Suikerindustrie in Nederl.-Indië, jaarg. 1928 en
volgende jaargangen.
Droogstoof, traject 50° tot 120° C, nauwkeurigheid 1° C.
Polarimeter.

Ter overneming aangeboden:

Chem. Weekblad 1927 t/m. 1930 geb., 1931 t/m. 1933 in afl.
Abegg's Handbuch d. anorg. Chemie, geb., 9 dln., II, 1 en 2;
III, 1, 2 en 3; IV, 1 (I en II), 2 en 3 I (1905—1928).
Gmelin-Kraut's Handbuch d. anorg. Chemie, geb., 11 dln., I, 1,
2 en 3; II, 1 en 2; III, 1 en 2; IV, 1; V, 1, 2 en 3 (1906—
1915).
Z. Untersuch. Nahrungs- und Genussm. 1898—1918 (geb.).
Z. Untersuch. Lebensm. 1919—1935 (geb., behalve 1935).
Ann. fals. 1912—1935 (geb., behalve 1935).
Le Lait, 1928—1935 (geb., behalve 1935).
Z. Ernähr. 1931—1933 (geb.).
Mitt. Lebensm. Hyg. 1925—1935 (geb. behalve 1935).
Tijdschr. Sociale Hygiëne 1921—1933 (geb.).
Chem. Abstracts 1932—1935 (niet geb.).
Ind. Eng. Chem. 1923—1932 (niet geb., bijna compl.).
" " " Anal. Ed. 1929—1935 (niet geb.).
" " " News Ed. 1929—1932 (niet geb.).
J. Am. Chem. Soc. 1923—1932 (niet geb.).
Pharm. Weekblad 1912—1934 (geb., behalve 1935).
Rec. trav. chim. 1920—1933.
Nederl. Tijdschr. Melkhygiëne 1911—1922 (niet geb.).
„Volksvoeding” en „Voeding en Hygiëne” (compl., grootendeels
geb.).
Particulier laboratorium, klein bedrijf.

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

INGEZONDEN.

Mijnheer de Hoofdredacteur,

Naar aanleiding van eenige opmerkingen, die in de laatste
weken in het *Chemisch Weekblad* zijn opgenomen, heeft Dr.
Th. J. F. Matthaar in het *Chem. Weekblad* van 21 dezer een
„Ingezonden” doen plaatsen, waarin hij de wenschelijkheid oppert
van het oprichten van een „luchtbeschermings”-sectie in de Ned.
Chem. Ver.

Het is bekend, hoe eenige maanden geleden in de Ned. Chem.
Ver. een Commissie werd ingesteld, om de mogelijkheid van de
bescherming der burgerbevolking tegen luchtaanvallen in studie
te nemen, staande onder voorzitterschap van Dr. J. Smit. Zou
het niet ongewenscht zijn, een „luchtbeschermings”-sectie in te
stellen, vóórdat deze commissie haar werkzaamheden heeft be-
eindigd en een rapport heeft uitgebracht?

Echter, ook als deze Commissie een rapport uitbrengt, dat
gunstig luidt t.o.v. de mogelijkheid van luchtbescherming, zijn
aan het instellen van een officiële „luchtbeschermings”-sectie
bezwaren verboden.

Bescherming tegen aanvallen uit de lucht is een aangelegen-
heid, die voor velen een politiek tintje draagt. Dat dit niet geheel
ten onrechte is, toont het schrijven van Dr. Matthaar aan, waar
hij — zeer terecht — zegt, dat voor deze bescherming ook mili-
tair-technische kennis noodig is —, dat zij dus óók een militaire
aangelegenheid is.

Zou het in verband hiermede wel juist zijn, als de Ned. Chem.
Ver. als wetenschappelijke organisatie zich ging bezig houden
met problemen, waarin velen — terecht, of ten onrechte — een
semi-politieke aangelegenheid zien?

U beleeft dankend voor de verleende plaatsruimte,

Met de meeste hoogachting,

Uw dw.,
J. RUTTINK.

Delft, 24 Maart 1936.