

CHEMISCH WEEKBLAD

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

Hoofdredacteur: Dr. W. P. JORISSEN, Leiden, Zoeterwoudsche Singel 18,
(part. adres: Hooze Rijnclijk 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. — Sectie voor bedrijfschemie. — Dr. J. M. Bijvoet, Chemische reactie en atoomtheorie. — Dr. Chr. W. Raadsveld, Vergiftige dampen en eenige koolwaterstoffen en alcoholen. I. — Boekaankondiging. — Chemische kringen. — Personalialia, enz. — Aangeboden betrekkingen, werk, subsidies, enz. — Volontairs-plaatsen. — Plaatsingen in werkverschaffing door bemiddeling der Commissie voor Tewerkstelling en Crisisfonds. — Vraag en aanbod. — Dr. Ir. J. J. de Haas, Ingezonden.

MEDEDEELINGEN VAN HET ALGEMEEN BESTUUR DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

In den ouderdom van 50 jaar is te Amersfoort overleden de Heer K. Scheringa, apotheker, lid van de Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Nieuwe leden.

De in het Chemisch Weekblad van 8 Februari 1936 onder 93—96 genoemde candidaat-leden zijn thans aangenomen als gewone of buitengewone leden.

Candidaat-leden:

- 118: Ribas Marques (Dr. Ignacio), Profesor, Facultad de Ciencias, Salamanca (Spanje); voorgesteld door Dr. C. A. Lobry de Bruyn te Amsterdam en Dr. G. J. van Meurs te Dordrecht.
- 119: Hudig (J.), cand. scheik. ing., Delft, Oude Delft 158; voorgesteld door Dr. Ir. F. Ph. A. Tellegen te Delft en Ir. S. A. Posthumus, den Haag.
- 120: Bakker (H.), cand. scheik. ing., Delft, Piet Heinstraat 36; voorgesteld door Prof. Dr. Ir. G. van Iterson Jr. en Mej. Dr. Ir. A. C. Sloep, beiden te Delft.

Veranderingen aan te brengen in de ledenlijst.

- Blz. 25: Bär (Dr. A. L. S.), l. i., Kendal, Java (N. O.-I.).
- „ 29: Bosch (Mej. Ir. A. E. M.), Utrecht, Burg. Reigerstraat 71, scheik. b. d. Keuringsdienst van Waren.
- „ : Bouricius (Ir. R. J.), Batavia-C., Java (N. O.-I.), Tanah Mang Oost 83, leeraar a. d. Prins Hendrik School.
- „ 34: Davis (Ir. F. J. H.), Batavia-C., Java (N. O.-I.), Djoeja-weg 9.
- „ 44: Herreilers (Dr. H. W.), Amsterdam-Z., Wouwermanstraat 40 huis.
- „ 53: Korver (Drs. D.), Woerden.
- „ 54: Krugers Dagneaux (Dr. E. L.), Goes, v. d. Boutstraat 14, scheik.-bact. b. d. Keuringsdienst van Waren.
- „ : Kunst (Drs. H.), Hilversum, Oranjelaan 13.
- „ 61: Neeb (Ir. A. P.), Modjokerto, Java (N. O.-I.), s. f. Gem-polkrep, proeftuinemployé.
- „ 63: Nijholt (Ir. J. A.), Almelo, Groote Straat 118 (tot November a.s.).
- „ 66: Raaff (Drs. J. J.), Rotterdam, Blijdorp, Statenweg 41 h I.
- „ 73: Snepvangers (Mej. Ir. L. W.), Scheveningen, Havenkade 1.
- „ 74: Soels (Drs. P.), Nijmegen, Ubbergseveldweg 69.
- „ 79: Vinkenburg (J.), ap., Utrecht, Amsterdamsche Straatweg 373, „Deli-apotheek“.
- „ 83: Wiesebron (Ir. J. A.), Bandoeng, Java (N. O.-I.), Tji-beunjingplantsoen Noord 10, ing. b. h. Instituut v. Techn. Hygiëne.

Adresveranderingen, enz. van (candidaat-)leden, wier namen nog niet in de ledenlijst zijn opgenomen.

- Blz. 29: Bosschieter (Drs. G.), Rijnsburg, Kerkstraat 24.
- „ 76: Tadema (H. J.), chem. cand., Haarlem, Westergracht 29, p. a. N. J. Kruger.

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

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.

Bezoekers van de Voedingsmiddelconferentie of van een der Sectievergaderingen wordt er aan herinnerd, dat deelneming aan den gemeenschappelijke lunch en/of den boottocht op 17 April a.s. niet mogelijk is zonder voorafgaande aanmelding. Hun, die tot nu toe verzuimden, zich voor een van beide (of beide) op te geven, wordt daarom dringend aangeraden, zich ten spoedigste te wenden tot Ir. A. W. van Seters, Stooplaan 36 te Dordrecht.

Aanvulling van de agenda der Huishoudelijke Vergadering, te houden op Donderdag 16 April 1936.

In overleg met de Redactie van het Recueil stelt het Algemeen Bestuur voor, de artikelen 10 en 11 van het „Reglement voor het Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas“ te vervangen door één artikel van den volgende inhoud:

Art. 10.

De verhandelingen worden in het Fransch, Duitsch of Engelsch opgenomen en kunnen, behalve in een van deze talen, desgewenscht ook in het Nederlandsch worden ingezonden. De Redactie zorgt — voor rekening van de Ned. Chem. Ver. — voor de taalkundige revisie, indien zij die noodig oordeelt, van de in een der genoemde vreemde talen ingezonden en voor de vertaling (in het Fransch, of op verzoek van den schrijver in het Duitsch of Engelsch) van de in het Nederlandsch ingezonden handschriften.

Art. 12 wordt dan art. 11.

Bibliotheek-Commissie.

Verbetering.

De voordracht ter vervulling van een vacature in de Bibliotheek-commissie moet worden omgedraaid en luidt dus:

1. Dr. I. Lifschitz.
2. Dr. J. Strating.

Voordracht tot uitbreiding der commissie.

1. Mej. Ir. Ch. M. van Dijk, den Haag.
2. Mej. Ir. A. M. Douw, den Haag.

Sectie voor bedrijfschemie.

Na afloop der a.s. bijeenkomst op Vrijdagmorgen 17 April zal een huishoudelijke vergadering plaats vinden.

Agenda:

1. Aftreden van den secretaris-penningmeester.
2. Bespreking betreffende de contributieregeling en -heffing.
D. J. W. KREULEN,
Leede 20, Rotterdam Z.

539.15 : 541 27

CHEMISCHE REACTIE EN ATOOM-
THEORIE *)door
J. M. BIJVOET.

Inleiding. Bij een chemische reactie kunnen wij de volgende vragen stellen:

I. Atoom A nadert atoom B. Zullen zij elkaar aantrekken of afstooten? In het laatste geval zal zich geen verbinding AB vormen. De vraag, na te gaan of een atoomcomplex energetisch stabiel is, vergt kennis omtrent den aard der chemische binding. Waaraan ligt het, dat 2 H-atomen zich met elkaar kunnen vereenigen, 2 atomen van een inert gas (althans in den grondtoestand) niet.

II. Indien reactie plaats heeft, tot hoever verloopt zij. Dit hangt, zooals wel bekend, niet alleen van de energetische verhoudingen af; de reactie $N_2 + 3 H_2 = 2 NH_3$ is naar rechts exotherm, toch vormt zich onder de omstandigheden der ammoniakbereiding slechts eenige procenten ammoniak.

III. Hoe snel verloopt een reactie. De snelheid hangt weer van geheel andere omstandigheden af dan die, welke de evenwichtsligging bepalen. H_2 en O_2 zouden zich, wanneer evenwicht bereikt werd, bij gewone temperatuur practisch totaal tot H_2O moeten vereenigen; een knalgas-mengsel kan echter bij gewone temperatuur onbeperkt langen tijd onveranderd blijven.

Ik wil naast elkaar stellen, wat op deze vragen geantwoord kan worden resp. door a) de vóór-Bohr'sche atoom- en molecuultheorie, b) de theorie van Bohr, c) de golfmechanische theorie.

I. Het H_2 -molecule.

§ 1. Ia) *Theorie van Boltzmann.* Deze maakt zich van de binding van twee atomen dit beeld: Een atoom heeft een „gevoelig gebiedje”, bij binding van A met B vallen deze gevoelige gebiedjes over elkaar. De bindingswarmte is de energie-vermindering, die

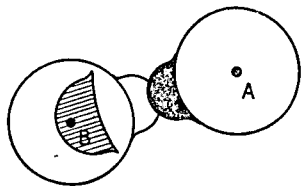


Fig. 1. Atoommodel van Boltzmann (Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie II (1912), fig. 4.

met deze „overlapping” gepaard gaat. Bezwaar: Het energie-verschil tusschen B in, resp. buiten het „empfindliches Bezirk” van A moet uit het experiment (reactiewarmte) overgenomen worden, zonder met andere atomeigenschappen in verband gebracht te kunnen worden. Men brengt de mol.-vorming in beeld, zonder dat dit tot quantitative voorspellingen leidt.

*) Naar een voordracht, gehouden op 18 December 1935 voor het Bataafsch Genootschap der proefondervindelijke wijsbegeerte te Rotterdam in den cursus: „Grepes uit de atoom-physica”.

De gedeelten, welke in den tekst inspringend gedrukt zijn, werden toegevoegd en kunnen overgeslagen worden, zonder dat het verband verloren gaat.

Ib) *Op grond van het atoommodel van Bohr*, dat zulke grootsche resultaten gaf voor de berekening der energieën van b.v. het H-atoom, kon voor een homopolair molecule (b.v. dat van waterstof) geen bevredigend beeld gegeven worden. Men dacht daarbij aan modellen, waarin de twee bindingselectronen zich gelijkwaardig t.o.v. beide kernen gedragen, tusschen of om beide kernen banen beschrijven. Het lukte echter niet op deze wijze tot een model te komen, dat b.v. in overeenstemming is met het diamagnetisme van waterstof, stabiel is, de dissociatie-energie op de juiste waarde doet berekenen, e.d.

Eerst de golfmechanische behandeling van het waterstof-molecule slaagde hierin. Wat de berekening der dissociatie-energie betreft, de doorvoering dezer berekening tot een volkomen overeenstemming tusschen berekende en experimentele waarde dateert eerst uit den laatsten tijd, en daarmede dus tot de quantitative „verklaring” van de homopolaire binding.

Voor hiertoe over te gaan, moge in § 2 echter even herinnerd worden aan de beschrijving, welke de golfmechanica van den bouw van het atoom heeft gegeven.

§ 2. *Het H-atoom in de golfmechanica*¹⁾. Hier wordt het Bohr'sche beeld der concrete electronenbaan (denk aan het H-atoom, een kern waarom zich één electron beweegt) vervangen door een golf-functie ψ , welke zich over de geheele ruimte uitstrekt en welker quadraat de kans aangeeft op de beschouwde plaats het electron aan te treffen. Deze golf-functie wordt bepaald door een differentiaal-vergelijking (Schroedinger-verg.).

Deze legt voor elk punt der ruimte een verband tusschen ψ en haar tweede afgeleiden naar de coördinaten. Dit verband bevat, gelijk van zelf spreekt, de potentieele energie van het electron ter plaatse: de waarschijnlijkheidsverdeling ψ^2 , derhalve de golf-functie ψ , zal toch af moeten hangen van het veld, waarin het electron zich beweegt. De differentiaal-verg. bevat bovendien nog een parameter E en heeft in vele gevallen de eigenaardigheid, slechts voor discrete waarden van dezen parameter een golf-functie te bepalen waaraan physische beteekenis gehecht kan worden. Een electronen-„wolk” toch om de kern eischt, o.a., dat ψ nul wordt in het oneindige. In deze discrete E-waarden heeft men de discrete energie-waarden van het gequantiseerde systeem te zien (welke op deze wijze veel directer te voorschijn komen dan in de Bohr'sche theorie, waar quanten-voorwaarden uit het continuum der klassiek berekende banen achteraf een keuze doen).

De grondtoestand (fig. 2a) van het H-atoom wordt in het model van Bohr gegeven door een cirkelbaan met straal a_0 ($= \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} = 0.528 \text{ \AA}$; h constante van Planck, m massa van het electron, e lading van electron en kern). De Schroedinger-verg. is in het eenvoudige geval van het H-atoom bij uitzondering exact op te lossen, waarbij als expliciete functie der

¹⁾ Voor de stof van §§ 2 en 3 kan men beter verwezen worden naar H. A. Kramers, Chem. Weekblad 27, 406 (1930).

plaats-coördinaten gevonden wordt voor den grondtoestand:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{a_0^{3/2}} e^{-\frac{r}{a_0}} \quad (1)$$

hierin is r de afstand tot den kern, a_0 de juist gegeven constante. De bijbehorende elektronen-dichtheidsverdeling wordt dan gegeven door:

$$\psi^2 = \frac{1}{\pi} \frac{1}{a_0^3} e^{-\frac{2r}{a_0}} \quad (2)$$

en dus de kans het electron te vinden in een bolschil tusschen r en $r + dr$ door:

$$\psi^2 \cdot 4\pi r^2 dr = \frac{4}{a_0^3} r^2 e^{-\frac{2r}{a_0}} dr \quad (3)$$

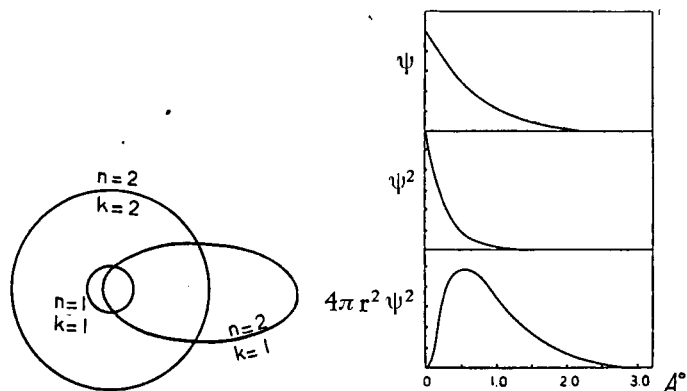


Fig. 2. Atoommodel van Bohr. 1-quantige (1s) cirkelbaan, 2-quantige cirkel-(2s), resp. ellipsbaan-(2p).

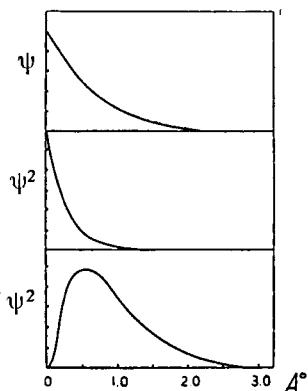


Fig. 3. Golf functie, elektronen-dichtheid en radiale elektronen-verdeling volgens Schroedinger voor den grondtoestand van het H-atoom (r afstand tot de kern).

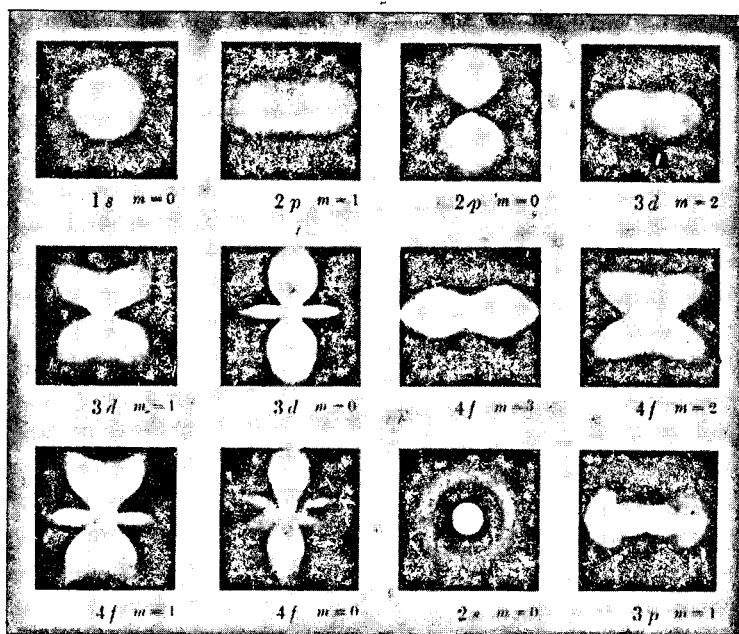


Fig. 4. Ladingsverdeling volgens Schroedinger-theorie in grond- en hogere toestanden van het H-atoom (M. Born, Moderne Physik (1933), fig. 57).

In fig. 3 vindt men deze functies afgebeeld; in fig. 4 ook de dichtheidsfunctie voor een aantal hogere — niet alle bolsymmetrische — energietoestanden van het H-atoom.

In de radiale dichtheidscurve (fig. 3 onder) ligt het maximum bij $r = a_0$ (hetgeen logaritmisch

differentieëren van het rechterlid van verg. (3) direct doet zien). De meest waarschijnlijke afstand electron-kern stemt dus juist overeen met den straal der Bohr'sche baan. Echter is thans de kans het electron elders dan op dezen afstand aan te treffen van nul verschillend.

§ 3. Ic) *Het H_2 -molecule in de golfmechanica.* De Schroedinger-differentiaalverg. voor de golf functie van twee electronen om twee H-kernen, welke vastgehouden gedacht worden op willekeurigen kernafstand r , is gemakkelijk op te schrijven. Voor het H-atoom was ψ een functie van drie coördinaten van het electron en gaf $\psi^2(x, y, z)$ de kans het electron ter plaatse x, y, z aan te treffen. Thans is ψ een functie van de 2×3 coördinaten der beide electronen en geeft $\psi^2(x, y, z, x', y', z')$ de kans op de configuratie, waarin de electronen zich ter plaatse x, y, z en x', y', z' bevinden. Kon men deze Schroedinger verg. oplossen, dan zou men bij elken afstand r , waarop de kernen vastgehouden gedacht worden, de energie E kunnen berekenen (en wel interesseert ons speciaal die der laagst-energetische oplossing, welke slaat op den grondtoestand van het molecule). E uitgezet als functie van r zou dan een curve geven (als een der kurven uit fig. 8), waarvan het minimum den evenwichtstoestand aanwijst. Dit minimum-punt der berekende curve zou dus ons de energie en kernafstand van het normale molecule leeren.

Twee complicaties doen zich hierbij voor, één van fundamenteel physischen, één van mathematischen aard.

De eerstbedoelde omstandigheid, welke met de Schroedinger-verg. het bindingsspel der electronen beheerscht, is, dat van de oplossingen dezer verg. sommige verworpen moeten worden, daar zij blijkbaar in de natuur niet gerealiseerd worden. Men ziet een dergelijk verbod reeds bij den opbouw der atomen in werking: drie electronen om een kern kunnen niet alle in den laagst energetischen bindingstoestand (K-schaal) plaats vinden. Aan de oplossingen der Schroedinger verg. is een bepaalde symmetrie-eisch te stellen (*Pauli-principe*; zij wordt op pag. 225 nader toegelicht). Ook bij de mol.-vorming is dit van het hoogste belang. Zonder deze voorwaarde zou men b.v. bij oplossen der betrokken Schroedinger-verg. vinden, dat 3 H-atomen een stabiel H_3 mol. kunnen vormen, wat in strijd is met de ervaring; bedoelde symmetrie-eisch schakelt deze oplossing uit, analoog aan de verwerping van drie electronen in een K-schaal. In beide gevallen zouden minstens 2 electronen volkomen gelijkwaardig zijn, hetgeen het Pauli-principe verbiedt.

Bij het aanleggen van dezen symmetrie-eisch is het vereischt in de golf functie ook de *electronen-spin* op te nemen. Men ziet direct de noodzaak en invloed dezer toevoeging, wanneer men weer denkt aan den bouw der K-schaal in het atoom; de twee electronen, welke hierin plaats kunnen vinden, komen n.l. wel in *alle* baan-quantengetallen ²⁾ overeen. De tweevoudige bezetting is niettemin niet in strijd met het Pauli-principe, doordat de electronen verschillen in een vierde quantengetal, na welks toevoeging eerst de toestand van het electron volledig beschreven is; dit vierde quantengetal heeft betrekking op de oriëntee-

²⁾ Zoals men weet zijn dit er drie, welke voor de electronen der K-schaal de waarden hebben $n=1, l=0, m=0$.

ring van het eigen-impulsmoment („spin”) van het electron, waarvoor twee instellingen openstaan³⁾. Naderen twee H-atomen elkaar, dan kan dit met parallele of antiparallele instelling hunner electronen-spin. De totale golf functie is hier het product van een spin-factor en een golf functie der (zwaartepunts) coördinaten der electronen; aan deze golf functie nu moet de bedoelde symmetrie-eisch gesteld worden. Andere symmetrie van den spinfactor (parallele resp. antiparallele instelling) moet dan gepaard gaan met een andere (symmetrie der) zwaartepuntsfunctie. In fig. 7 geeft kurve S de E—r-kurve der electronen-verdeeling, welke gebonden is aan antiparalleliteit der spins, kurve A behoort bij gelijke spin-oriëntering. De eerste kurve, met energie-minimum, geeft de vorming van een stabiel molecule; in het geval van kurve II is er op elken afstand afstooting tusschen beide atomen. De spin-oriëntering beheerscht hier dus het energetisch gedrag; niet wegens de directe (zeer geringe) magnetische wisselwerking der spin-momenten, doch doordat — Pauli-principe — met andere spin-instelling een verschil in plaatsverdeling der electronen noodzakelijk verbonden is.

De *mathematische complicatie* is deze, dat de Schroedinger-verg. voor het H₂-mol. niet exact opgelost kan worden — zooals wel die voor het H-atoom —, doch slechts *benaderde oplossingen* aan gegeven kunnen worden.

De tabel op pag. 226 geeft een overzicht der berekende modellen.

§ 4. Benadering volgens storingsmethode.

1. Het ligt voor de hand eerst na te gaan een *electronenverdeling als in twee ongestoorde H-atomen*; dan echter bij berekening der energie voor elke configuratie, naast de atomaire potentieele energie electron—eigen kern, in aanmerking te nemen de „*storingsenergie*” electron—electron, kern—kern en electron—„vreemde” kern.

De atomaire golf functies voor de sfeer van electron 1 om kern A resp. electron 2 om kern B (verg. (1), pag. 223, $\psi(r_{A1})$ resp. $\psi(r_{B2})$) zijn dan voor het molecule (fig. 5) gecombineerd

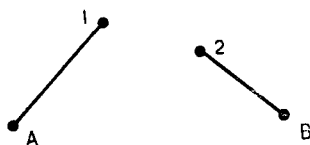


Fig. 5.

tot de golf functie $\psi(r_{A1})\psi(r_{B2})$ of in iets eenvoudiger notatie

$$\psi_A(1)\psi_B(2) \dots \dots \dots (4)$$

Terwijl het direct uit de Schroedinger-verg. voor het complex van de twee H-atomen (waarin elke wisselwerking tusschen beide is weggedacht) volgt, dat dit product een oplossing voorstelt, is het ook gemakkelijk in te zien, dat geen ander resultaat plausibel ware. Men vatte n.l. de electronen-verdeeling in het oog. De waarschijnlijkheid eener bepaalde configuratie (waarin electron 1 zich op afstand r_{A1} van kern A bevindt, electron 2 op afstand r_{B2} van kern B)

— moet dan gelijk zijn aan het product der, onderling onafhankelijk aangenomen, kansen elk der beide electronen op de voorgeschreven plaats aan te treffen. M. a. w. het kwadraat der golf functie voor het molecule moet het product zijn der quadraten der atomaire golf functies:

$$\psi_{H_2}^2 = \psi_A^2(1) \cdot \psi_B^2(2) \dots \dots \dots (5)$$

Men vindt deze energie-term („Coulomb'sche energie”) in kurve I van fig. 7, waaruit het poover resultaat blijkt van deze eerste poging de golf functie te benaderen: energie-minimum berekend 0.4 e. V., experimenteel —4.72 e. V.⁴⁾

2. Bouw de golf functie van het molecule wederom op uit die der niet-gevormde atomen. Neem nu echter in aanmerking, dat er in werkelijkheid electronen-uitwisseling tusschen beide atomen zal plaats hebben, waardoor aequivalent met de verdeling: electron (1) om kern (A) en electron (2) om kern (B) . . . (a) diegene is, waarin electron (2) aan kern (A) is gebonden en electron (1) aan kern (B) (b)

Bij het onder 1 gedachte standpunt komt de electronenconfiguratie 1,2 uit fig. 6-links in twee vormen (fig. 6a en b) voor, naarmate electron 1

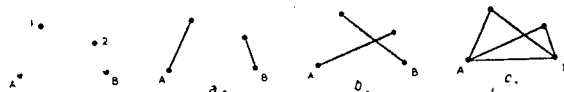


Fig. 6.

dan wel 2 aan kern A gebonden is. De waarschijnlijkheid beider vormen verschilt, immers die van fig. 6a verkrijgt men door ter plaatse 1 de dichtheid af te lezen in de dichtheids-sfeer om A, ter plaatse 2 de dichtheid in de sfeer om B — waarna het product de kans op de configuratie a geeft —, voor den vorm b leest men in 1 de dichtheid af in de sfeer om B, in 2 die der sfeer om A⁵⁾.

Bij het onder 2 ingenomen standpunt verliest de vraag, welk der beide electronen aan A, welk aan B gebonden is, haar zin; de configuraties a en b gaan door uitwisseling („Austausch”) der bindingen in elkaar over en zijn onverbrekkelijk in één toestand versmolten (fig. 6c).

Ware de toestand c eenvoudig op te vatten als een na(ast) elkaar voorkomen van a en b, dan zou het in aanmerking nemen der uitwisseling geen nieuw resultaat geven wanneer, zooals ter berekening der energie het geval is, alle mogelijke electronenconfiguraties samen beschouwd worden. Immers, ook zonder uitwisseling der bindingen doorloopt men de configuraties a en b, wanneer het aan A gebonden en het aan B gebonden electron de geheele ruimte doorlopen.

Het mathematisch apparaat der Schroedinger-

⁴⁾ 1 Electron-Volt = 23060 cal./mol. De exp. dissociatie-spanning bedraagt 4.45 e.V.; deze meet de energie van het mol., dat de nulpuntsenergie der H—H-trilling bevat. Na aftrek dezer nulpuntsenergie vindt men de in den tekst opgegeven waarde van —4.72 e.V. voor de energie van het mol. zonder nulpuntsenergie, d. i. het minimum der potentiaal-kurve.

⁵⁾ Voor de geteekende situatie is dus de waarschijnlijkheid van a grooter dan die van b, daar voor den grondtoestand van het atoom (verg. 2) de waarschijnlijkheid, een electron op een bepaalden afstand van de kern aan te treffen, afneemt met toenemenden afstand.

³⁾ s (spinquantengetal) $\frac{1}{2}$ of $-\frac{1}{2}$.

verg. wijst echter een andere uitwerking voor deze elektronen-uitwisseling aan: Het eischt een superpositie *niet* der *waarschijnlijkheden*

$\psi_A^2(1) \psi_B^2(2) \dots (5)$ behorend bij (a) en

$$\psi_A^2(2) \psi_B^2(1) \dots (5') \quad \text{,,} \quad \text{,,} \quad (b)$$

doch der *golf*functies

$\psi_A(1)\psi_B(2)$. . (4) behorend bij (a) en

$$\psi_A(2) \psi_B(1) \quad \dots \quad (4') \quad \text{,,} \quad \text{,,} \quad (b).$$

De golf functie van het H_2 mol. wordt dan:

$$\psi_{H_2} = \psi_A(1) \psi_B(2) + \psi_A(2) \psi_B(1) \quad . \quad (6)^6$$

Van de Schroedinger-verg. van het H_2 -mol., waarin nog steeds de wisselwerkingstermen verwaarloosd worden, vormt n.l. $\psi_A(1)\psi_B(2)$ zoowel als $\psi_A(2)\psi_B(1)$ een oplossing voor de golffunctie. Dan echter, daar de Schroedinger-verg. van den eersten graad is, ook elke lineaire combinatie dezer beide oplossingen. Hieronder blijkt dan de in (6) gegeven somfunctie, alsmede de verschilfunctie

$$\psi_{H_2} = \psi_A(1) \psi_B(2) - \psi_A(2) \psi_B(1) \quad . \quad . \quad (6')$$

uitverkoren, alreeds hierdoor, dat de beide elektronen er gelijkwaardig in optreden.

De bijbehorende waarschijnlijkheidsfunctie, welke voor elke configuratie uit fig. 6-links of c de waarschijnlijkheid geeft als functie der betrokken electron-kernafstanden, luidt dan:

$$\begin{array}{l} \psi_{H_2}^2 = \psi_A^2(1) \psi_B^2(2) + \psi_A^2(2) \psi_B^2(1) + 2 \psi_A(1) \\ \quad \psi_B(2) \psi_A(2) \psi_B(1) \quad . \quad . \quad . \quad . \end{array} \quad \begin{array}{l} (7) \\ (7') \end{array}$$

De nu verkregen waarschijnlijkheidsverdeling der electronen in het H_2 -mol. verschilt aanzienlijk van die, welke zonder de uitwisseling werd berekend.

Den grooten invloed, welke de laatste term in (7) kan hebben, ziet men duidelijk, wanneer men er aan denkt, dat in het algemeen — voor andere dan de grondtoestanden — ψ_H in de sfeer van teeken wisselt. Dan zou de laatste term van verg. (7) de som nul (of klein) kunnen maken, terwijl de voorgaande quadratische termen aanzienlijk zijn: In den uitwisselings-toestand (fig. 6c) ontbreken dan configuraties, die in elk der gesuperponeerde toestanden (a en b) voorkomen, doordat de gesuperponeerde golf functies elkaar opheffen. Dit demonstreert het groot verschil in uitkomst bij superpositie der golf- resp. der waarschijnlijkheidsfunctie. De mathematische behandeling eischt, gelijk wij zagen, het eerste.

Brengt men nu weer over alle configuraties de storingsenergie, als onder 1, in rekening, dan zal de wijziging in waarschijnlijkheidsverdeling der configuraties tot een andere energie-waarde voeren. Bij den 'Coulomb'schen term onder 1 komt nu een nieuwe term, de „Austausch"-energie. Deze toevoeging doet de energiekurve I van fig. 7 overgaan in S.

Onder Coulomb-energie verstaat men dus het deel der storings-energie, dat behoort bij de onder 1 dus zonder elektronen-uitwisseling, beschouwde dichtheidsverdeling, welke gegeven werd door (5), (5') of de eerste twee termen van (7). De uitwisselingsenergie is de storings-

6) Van een finesse, het benodigd „normeeren” der golf-functie, wordt hier afgezien.

energie, welke behoort bij de door den laatsten term van (7) gegeven configuratieverdeling.

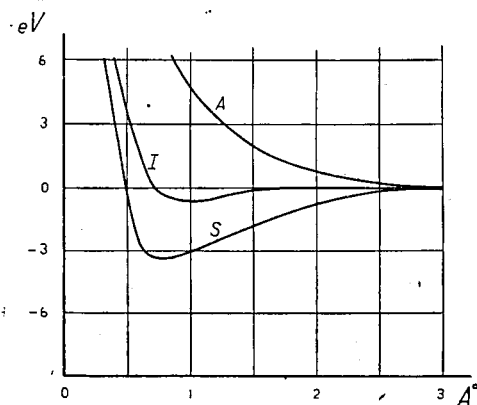


Fig. 7. E-r kurve voor den grondtoestand van het H_2 -molecule in „nulde benadering”.

S: voor symmetrische zwaartepuntsfunctie der electronen.

A: voor anti- " " " "

In I is de Coulomb-term afzonderlijk weergegeven.

(volgens Heitler en London, Z. Physik **44**, 455 (1927), fig. 1).

Golffunctie 6 geeft de E—r-kurve S van fig. 7, 6' de kurve A. Wij zien uit (6) en (6') het verschil in symmetrie, waarop gedomd werd op pag. 223: Bij verwisseling der indices (1) en (2) blijft (6)

$$\psi_A(1)\psi_B(2) + \psi_A(2)\psi_B(1)$$

onveranderd (functie *symmetrisch* in beide elektronen), terwijl (6')

$$\psi_A(1)\psi_B(2) - \psi'_A(2)\psi_B(1)$$

van teken wisselt (*antisymmetrische* functie). Hier is voor de symmetrische functie de uitwisselingsenergie negatief; zij is dus degene, die bij de molecuulvorming behoort.

Het H_2 -molecule nu heeft geen resulterend impulsmoment (waterstof is niet paramagnetisch). De beide electronenspins zijn dus tegengesteld gericht; de spinfunctie is dan antisymmetrisch. De totale golf functie, product van een symmetrische zwaartepunts- en antisymmetrische spinfunctie, dus antisymmetrisch. *Deze antisymmetrie nu voor de totale golf functie eischt het Pauli-principe algemeen.* Ook de alternatieve combinatie van antisymmetrische zwaartepuntsfunctie (6') en symmetrische spinfunctie (gelijgerichte spin-oriëntering) voldoet hier aan⁸⁾. Zij voert tot de afstootende curve A van fig. 7; aan deze toestand komt, al geven zij geen stabiele molecuulvorming aan, in zóóverre fysische betekenis toe, dat een mol. — naar uit het spectrum kan worden afgeleid — uit een aangeslagen toestand in een toestand dezer curve kan terugvallen (waarop dan dissociatie volgt).

Het is geen noodzakelijkheid, dat van de symmetrische en antisymmetrische functie de eerste steeds de lagere energie heeft. Vielen nl. eens — en dit blijkt geenszins onmogelijk — de integralen, welke de uitwisselingsenergie geven, tegengesteld in teken uit, dan zouden de rollen van (6) en (6'), voor wat betreft hun energie-

⁸⁾ Niet daarentegen de combinaties, waarin spin- en zwaartepuntsfuncties hetzelfde symmetrie-karakter hebben. Het verbieden van deze is hier dus de werking van het Pauli-principe.

Tabel I.
Grondtoestand van het H_2 -molecule.

	Bindings- energie (in electron- Volts)	Kernafstand in Å	Parameters		
			s	c	τ
			in den evenwichtstoestand (minimum der E-r kurve)		
<i>Experimenteel</i>	4.72	0.7395			
<i>Berekend</i>					
(1) door opbouw uit de golffuncties der afzonderlijke atomen, zonder electronen-uitwisseling $H_A(1)H_B(2)$	0.4				
(2) idem, met electronen-uitwisseling $H_A(1)H_B(2) + H_A(2)H_B(1)$	3.14	0.80			
(3) uit de golffuncties van de afzonderlijke, tegengesteld geladen, ionen, zonder electr. uitw. $H_A(1,2)H_B$	-3.2				
(4) idem met electronen-uitwisseling $H_A(1,2)H_B + H_AH_B(1,2)$	0.9				
(5) (2) met effectieve kernlading s	3.76	0.76	1.166		
(6) superpositie der golffuncties onder (5) en (4), tusschentoestand atoom- en ionbinding (5) + c(4)	4.00	0.77	1.193	0.256	
(7) (5) met polarisatie: i. p. v. ψ_{1s} als golffunctie voor het H-atoom nu $\psi_{1s} + \tau \psi_{2p_x}$	4.02	0.77	1.19		0.10
(8) aan (7) nog ionenfunctie (4) toegevoegd (7) + c(4)	4.10		1.19	0.176	0.07
(9) invoering van elliptische coördinaten en r_{12} (onderlinge afstand der electr.) in golffunctie	4.722	0.74			

Eenige dezer E-r kurven en minimum-punten zijn nog in fig. 8 uitgezet.

waarde, juist zijn verwisseld; dan ware (6') de stabiele vorm geweest. En daarmee de *gelijk-gerichte spin-oriëntteering*. Hieruit zien we, waarop we verderop terugkomen, dat een *streven naar spin-compensatie* (vorming van electronen-paren) *geen streng algemeene regel* zal behoeven te zijn (zie § 7 B).

In de buurt van het energie-minimum overheerscht de uitwisselings-energie, naar men uit fig. 7 ziet, verre den Coulomb-term; men vindt de dissociatie-energie nu nog slechts ongeveer een derde deel verkeerd (exp. 4.72, berekend 3.14 e.V.). Veel fraaier blijkt dit resultaat, wanneer wij vergelijken, *niet* waargenomen en berekende waarden der dissociatie-energie tot *atomen*, doch die tot protonen en electronen, resp. exp. 31.78 e.V. ($4.72 + 2 \cdot 13.53$ e.V., dit laatste getal zijnde de ionisatiespanning van het H-atoom) en berekend 30.20 e.V. Deze laatste vergelijking moge ter beoordeeling der theoretische praestatie in den grond eerlijker zijn, een chemicus wenscht de berekeningen te toetsen aan haar praktische bruikbaarheid ter berekening van de warmte-effecten met welke hij te maken heeft.

De physici zagen in dit resultaat (1927; methode van Heitler en London, berekening der energie-integralen door Sugiura) reeds het bewijs, dat de fysische behandeling van de moleculevorming principieel was volbracht, in vol vertrouwen, dat het verschil tusschen berekende en waargenomen energie-waarde zou verdwijnen bij nauwkeuriger benadering der oplossing van de Schroedinger vergelijking. Naar wij zullen zien, is dit in de laatste jaren volkomen bereikt.

3 en 4⁹⁾ geven eerst nog de uitkomsten voor ionen-modellen $H_A^-H_B^+$, waarbij dus uitgegaan wordt van verdeling beider electronen om *dezelfde* kern volgens de golffunctie van het vrije ion. Zet men de golffunctie van het H_A^- -ion in ruwste benadering op, n.l.

⁹⁾ De onder 3 en 4^o opgegeven getallen zijn mij verstrekt door den heer M. Biedermann, math. doct. te A'dam; hem dank ik hier ook hartelijk voor hulp op vele andere punten.

als 2 electronen, die, onafhankelijk van elkaar, om kern A met lading e verdeeld zijn, dan is de uitkomst geheel onbruikbaar, n.l. de energie, bij gunstigen afstand van kern B 3.2 e. V. *groot*er dan die van twee losse atomen, zoodat molecuulvorming zou uitblijven. (Door een „effectieve” kernlading s.e i.p.v. e in te voeren, waarbij de waarde van s zoo gunstig mogelijk gekozen wordt — n.l. tot de energie minimaal wordt (zie § 5) — kan dit slechts weinig verbeterd worden). Door uitwisseling tusschen de ionen in aanmerking te nemen (analoog aan den overgang $1 \rightarrow 2$ bij de atoombinding), dus een superpositie der golffuncties behoorend bij $H_A(12)H_B$ en $H_AH_B(12)$, verbetert de uitkomst (thans wordt een binding van 0.9 e.V. berekend), maar blijft veel slechter dan die, bij de atoombinding in overeenkomstige benadering verkregen.

§ 5. Benadering volgens de variatie-methode.

Bij elke golffunctie — niet exacte oplossing der Schroedinger-verg. — die men ter onderzoek opwerpt, kan de energie berekend worden. Bewezen kan nu worden¹⁰⁾, dat de juiste eigenwaarde (de energie behoorende bij de juiste golffunctie) steeds *lager* ligt dan de energie, welke men aldus, bij elke niet-juiste golffunctie, berekent. Men poogt nu, door voorgeslagen functies te vervormen of nieuwe te probeeren, een steeds lagere energie-waarde te vinden, waarbij de golffunctie steeds nader tot haar juiste gestalte wordt gebracht (*variatiemethode*)¹¹⁾. Vervolgen wij onze tabel voor de uitkomsten der betrokken moeizame berekeningen¹²⁾:

¹⁰⁾ Een eenvoudig bewijs hiervoor vindt men o.a. in L. Pauling en E. B. Wilson, *Introduction to Quantum Mechanics* (1935), pag. 180.

¹¹⁾ Bij elke voorgestelde golffunctie kan anderzijds ook een grootheid aangegeven worden, welke zeker *lager* ligt dan de juiste eigenwaarde; Pauling en Wilson, l.c. pag. 189. Praktische toepassing hiervan, ter afgrenzing der energiewaarde ook naar onderen, stuit op de techniek der berekeningen.

¹²⁾ Volgens Pauling en Wilson, l.c., tabel 43—1, pag. 349 en v. Vleck en Sherman, *Review of Modern Physics* (1935), tabel II, pag. 188, waar men ook de literatuur vindt.

5. Invoering van een effectieve kernlading $s \cdot e$ i.p.v. e in de „nulde benadering” van onder 2. Dit knijpt de sfeer samen (in verg. (1) a_0 te vervangen door a_0/s). De waarde van deze variabele effectieve kernlading wordt voor elken afstand zoo gekozen, dat

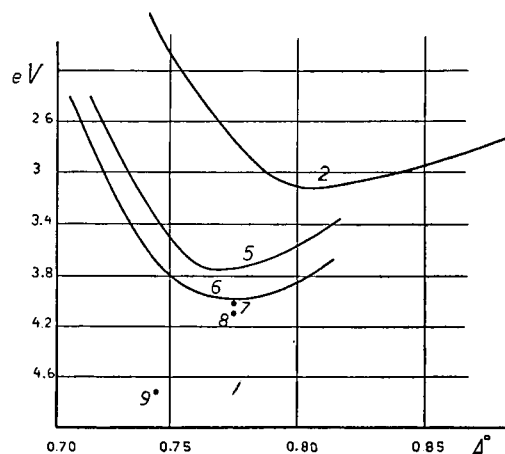


Fig. 8. (Volgens S. Weinbaum, J. Chem. Phys. 1, 593 (1933), fig. 1).

zij de energie zoo klein maakt als haar mogelijk is. In de tabel zijn voor het minimum der $E-r$ -kurve de waarden van E en s opgegeven; men ziet, dat de invoering van s een aanmerkelijke verbetering der berekende energie-waarde medebrengt.

6. Door (2) in variabele verhouding 1 : c te mengen met de ionenfunctie (4) wordt een tusschen-toestand tusschen atoom- en ionbinding verkregen. In gunstige verhouding overheerscht naar men ziet ($c = 0.256$) in den evenwichtstoestand de atomaire golf-functie.

7. Men voert de polarisatie hier in, door den betrokken grond- $1s$ -functie van het H-atoom, waarvan men bij den opbouw der moleculaire golf-functie uitging, nu te vervormen door er een *niet-bolsymmetrische* — $2p_x$ — golf-functie mee te mengen (in variabele verhouding 1 : σ). Dit concentreert de electronen nog meer om de kernverbindinglijn. Men ziet een effect op de berekende energie-waarde gelijkwaardig met dat onder 6 verkregen.

8. Door al deze vervormingen in gunstige mate te combineeren, wordt het resultaat nog iets verbeterd.

9. Deze benadering tenslotte voert een functie van geheel anderen vorm in. Zij onderscheidt zich voorts hierin, dat voor een configuratie de afstand r_{12} beider electronen niet alleen optreedt in de energie, doch gesteld wordt ook haar waarschijnlijkheid te beïnvloeden. In alle voorafgaande golf-functies traden slechts op de afstanden der electronen tot de kernen, wat gelijke waarschijnlijkheid geeft voor de configuraties 12 en 12' (fig. 9), als

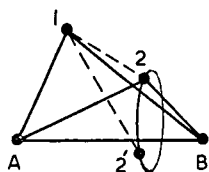


Fig. 9.

2 en 2' liggen op een cirkel om de molecuulas, onafhankelijk dus van den hoek (azimut) tusschen de

twee vlakken door de kernverbindinglijn en de electronen. Achteraf lijkt de bedoelde uitbreiding, welke de waarde der golf-functie afhankelijk stelt ook van r_{12} — wat trouwens reeds ingevoerd was bij de behandeling van het 2-electronen probleem van het He-atoom — dus wel zeer voor de hand te liggen. De hier verkregen overeenstemming met de experimentele waarden van energie en kernafstand is volmaakt.

§ 6. Onder 1 en 2 werd uitgegaan van een toekenning beider electronen ieder aan een *verschillende* kern („atomic orbitals”) $H_A(1) H_B(2)$. Onder 3 en 4 werden beide electronen aan *dezelfde* kern toegewezen („ionic orbitals”) $H_A(1.2) H_B$. Daartusschen staat een opbouw der golf-functies, waarbij men elk der electronen — achtereenvolgens en onafhankelijk van elkaar — ingevangen denkt in het moleculaire veld *beider kernen* („molecular orbitals”) $H_A H_B(1.2)$

Bouwt men de golf-functie van het electron (1) in zulk een „molecular orbital” weer op uit, als ingrediënten, de golf-functies ψ_A en ψ_B van den grondtoestand der atomen, dan komt voor een electron voor de gelijkelijke verdeling om kern A en B de golf-functie $\psi_A(1) + \psi_B(1)$ in aanmerking. (Dit geeft dan de golf-functie van het H_2^+ -molecule met één electron om beide kernen). De golf-functie voor het stelsel beider electronen wordt dan $(\psi_A(1) + \psi_B(1))(\psi_A(2) + \psi_B(2))$. — Deze golf-functie $\psi_{H_2} = (\psi_A(1) + \psi_B(1))(\psi_A(2) + \psi_B(2)) = \psi_A(1)\psi_B(2) + \psi_A(2)\psi_B(1) + \psi_A(1)\psi_A(2) + \psi_B(1)\psi_B(2)$ kan, naar men ziet, ook opgebouwd worden door „menging”, en wel in gelijke verhouding, der atoom- en ion-bindingswijzen 2 en 4. Zij valt dus ook onder 6, doch met $c = 1$ i.p.v. de daar opgegeven optimum mengingscoëfficiënt —.

Men berekende op deze wijze voor het energie-minimum V 3.47 e.V., wat verder nog is aangepast tot 3.6 e.V.

§ 7. Atoom-valentie en electronenspin¹³⁾.

Naar wij zagen, is de attractie van twee H-atomen (kurve S fig. 7) gebonden aan een tegengesteld zijn (compensatie) der spin beider atomen.

De meest naïeve valentie-voorstelling (Heitler-London) postuleert algemeen, dat deze spin-compensatie den achtergrond vormt der valentie bevrediging.

Op pag. 225 zagen wij, dat voor twee electronen het teken hunner uitwisselingsenergie bepaalt of de symmetrische dan wel de anti-symmetrische zwaartepuntsfunctie de stabiele zal zijn, en daarmee de tegengestelde of gelijkgerichte spin-oriëntering. Een nadere beschouwing der betrokken integralen leert, dat de symmetrische zwaartepuntsfunctie in het algemeen de laagst-energetische is als de electronen tot verschillende atomen behooren, de anti-symmetrische daarentegen zoo zij tot hetzelfde atoom behooren. Dit veroorzaakt, dat in het algemeen spin-compensatie plaats heeft bij molecuulvorming. Daarentegen, voortschrijdend in

¹³⁾ Zie o.a. R. de L. Kronig, The Optical Basis of the Theory of Valence (1935).

het periodiek systeem $B \rightarrow C \rightarrow N$ treft men $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ gelijkgerichte spins aan; voortgaande $N \rightarrow O \rightarrow F \rightarrow Ne$ treedt dan weer compensatie $3 \rightarrow 2 \rightarrow 1 \rightarrow 0$ op, doordat bij verdere vulling der L-schaal alleen voor electronen met tegengestelde spin nog plaatsen vacant zijn (zie fig. 10 voor F).

Het oude idee van de vorming van een electronen-paar (Lewis en Langmuir), door een valentie-electron van A en één van B bij de vorming van een eenvoudige homopolaire binding tussen de atomen A en B, wordt hier teruggebracht tot de onderlinge compensatie hunner spin-momenten.

A. Goede uitkomsten geeft dit beeld b.v.:

bij de H_2 -vorming (resulteerend spin-moment 0) uit twee H-atomen (ieder met spin $\frac{1}{2}$);

ter verklaring van de affiniteits-*verzadiging* na binding van twee H-atomen. Immers het H_2 -mol. biedt geen spin-moment ter verdere compensatie;

ter verklaring van het inert karakter der edelgas-atomen (verklaring als zoojuist);

voor de binding van het N-atoom (met drie niet-gecompenseerde spins) tot N_2 (3-voudige binding) of NH_3 , in beide gevallen met resulteerende spin $3 \cdot \frac{1}{2} - 3 \cdot \frac{1}{2} = 0$;

bij de verklaring van de valentie-tegenstelling F: 1-waardig, Cl: 1, 3, 5, of 7-waardig. In het Cl-atoom is n.l. de ontkoppeling der tegengestelde spin-momenten mogelijk, zonder dat dit gepaard gaat met

F.

n=2			
l=0	l=1		
	m=1	0	-1
↑↓	↑↓	↑↓	↑

Cl.

l.	n=3							
	0	1			2			
m.		1	0	-1	2	1	0	-1
	↑↓	↑↓	↑↓	↑				

Fig. 10.

verhooging van het hoofdquantengetal van het electron: In de M-schaal heeft chloor 7 electronen. Daarin is plaats voor 18 electronen, t.w. 9 baanmogelijkheden en dubbele bezetting door de spin (fig. 10). De 7 electronen vinden dus voldoende woonruimte ook wanneer zij zich niet paren. Vereenigen zij zich in 1, 2 of 3 paren — tussen welke toestanden energievverschillen bestaan — dan doet dit de waardigheid met telkens twee eenheden afnemen. In het F-atoom (7 electronen in L-schaal, 8 plaatsen) zijn voor ontkoppeling geen, hier 2-quantige, plaatsen vacant. Evenzoo: O: 2-waardig, tegen S: 2, 4, 6-waardig.

B. Een voorbeeld, waarin de formuleering van Heitler en London *niet* opgaat, biedt het O_2 -molecule, dat twee niet gecompenseerde spins bezit. (In een O-atoom zijn eveneens twee spins niet-gecompenseerd). Bij de mol.-vorming heeft hier dus slechts

gedeeltelijke compensatie der spins tussen de partners plaats.

In de beschouwingen van Heitler en London — welke de binding beziet van uit de ongebonden atomen — is het belangrijk, dat het valentiegetal in verband gebracht wordt met een langs niet-chemischen weg te bepalen grootheid, t.w. de spectroscopische multipliciteit van het atoom. Beiden, valentiegetal en multipliciteit, hangen volgens Heitler en London immers samen met — en worden bepaald door — het spin-moment van het atoom: Het resulteerend spin-moment der electronen zij s . De spin van 2s electronen zijn dan ongecompenseerd, en de valentie volgens H en L dus 2s. De multipliciteit anderzijds, welke gelijk is aan het aantal instellingsmogelijkheden van den spin-vector s in een magnetisch veld, bedraagt $2s + 1$ (ontbondene spin-moment in veld-richting: $s, s-1, \dots, 0, \dots, -(s-1), -s$). Derhalve: valentiegetal = spectroscopische multipliciteit — 1.

§ 8. Naast deze Heitler-London-Slater-Pauling-methode der „valence bonds”, welke wij in § 9 nog voor meer samengestelde atomen zullen nagaan, staat die, welke wij in § 6 reeds voor het H_2 -mol. bespraken, waarin men de electronen ingevangen denkt, achtereenvolgens en zonder onderlinge wisselwerking, door het kerncomplex van het molecule. (Methode der „molecular orbitals” van Hund-Mulliken-Hückel). Deze methode heeft voordeel bij het nagaan o.a. der niet-grondtoestanden, daar zij voor de electronen in het molecule alle opvolgende energieniveau's nagaat (in den grondtoestand neemt dan achtereenvolgens elk electron het laagst-energetische onbezette niveau in).

Als derde methode is te noemen de

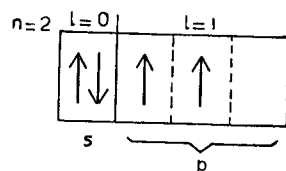
Theorie der gerichte bindingen.

Uitgaande van de atomaire golffuncties is het anderzijds voor vele vragen gewenscht de ruimtelijke oriëntering der electronen-wolken der betrokken valentie-electronen in het oog te vatten („directed valence-bonds”, Pauling-Slater) en zich dus niet tot bol-symmetrisch gedachte eigenfuncties te beperken. (Voor den vorm der ladingswolken, i.c. speciaal der 2p-electronen, zie fig. 4). Hierbij vindt b.v. de geknikte vorm van het H_2O -mol., de pyramidale bouw van het NH_3 -mol. — welke blijken o.a. uit het electrisch moment dezer moleculen — e.d. ook in homopolaire opvatting op eenvoudige wijze verklaring¹⁴⁾: De assen der electronen-wolken van twee p-electronen staan n.l. loodrecht op elkaar (fig. 11). Nu wordt bij binding gestreefd naar een zoo groot mogelijke „overlapping” der golffuncties der zich parende electronen, daar dit met energievermindering blijkt samen te gaan. De beide valentie-electronen van het O-atoom zijn 2p-electronen. Bij binding van twee H-atomen streeft het O-atoom dus naar vorming van een recht-hoekig molecule (de onderlinge afstooting der H-atomen veroorzaakt een afwijking hiervan). De drie valentie-electronen van het N-atoom zijn eveneens 2p-electronen met onderling loodrechte wolk-assen.

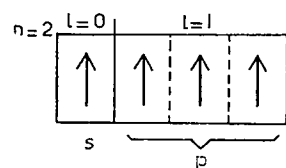
¹⁴⁾ Voor verklaring in heteropolaire opvatting, F. Hund, Z. Physik 31, 81; 32, 1 (1925); A. E. van Arkel en J. H. de Boer, Chemische Binding als electrostatisch verschijnsel (1930) §§ 20 en 21.

wat onmiddellijk tot een pyramidale structuur voor het NH_3 -molecule voert.

De klassieke *tetraëdrische oriëntering der C-bindingen* ten slotte wordt verkregen uit een samenstelling van de vier 2-quantige golffuncties, t.w. één s en drie p-functies. (In den grondtoestand van het C-atoom zijn weliswaar slechts twee electronen ongepaard



echter bij de binding treedt ontkoppeling der s-electronen op:



Bedenkt men — zie fig. 11 —, dat de s-functie

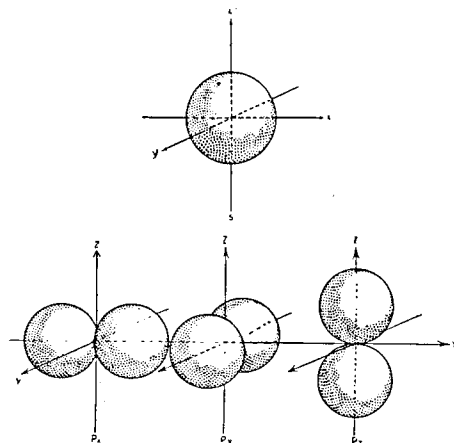


Fig. 11. Hoekafhankelijkheid der ladingsdichtheid in een s en de drie p-toestanden (Pauling en Wilson, *Introduction to Quantum Mechanics* (1935), fig. 21—6).

Ook in fig. 4 ziet men duidelijk de bolsymmetrische ladingsverdeling van den 2s-toestand (onderste rij, derde van links), en de langs de z-as gerichte $2p_z$ -functie (bovenste rij, derde van links). Hier is echter de $2p$ -functie uit bovenste rij tweede van links, samengesteld uit de boven afgebeelde p_x - en p_y -functies.

bol-symmetrisch is, de p-functies resp. langs X, Y en Z-as gericht, dan blijken de functies

$$\psi_{111} = s + p_x + p_y + p_z.$$

$$\psi_{1\bar{1}\bar{1}} = s + p_x - p_y - p_z.$$

$$\psi_{\bar{1}1\bar{1}} = s - p_x + p_y - p_z.$$

$$\psi_{\bar{1}\bar{1}1} = s - p_x - p_y + p_z.$$

een tetraëdrisch stel te vormen, ieder met een sterk maximum in de richting van één der trigonale assen.

Bij de *aromatische ringbinding* kunnen wij nu voor elk C-atoom de s- en twee der p-functies (n.l. die, welke assen in het ringvlak gelegen zijn) samenstellen tot een stel van sterke bindingsfuncties, die hoeken van 120° met elkaar maken. Aan deze drie kunnen de gewone bindingen van een C-atoom met zijn beide buur-atomen en het H-atoom worden toegekend. Het derde p-electron (as $\perp$ ringvlak) van

elk C-atoom is dan datgene, waaraan de mysterieuze oscillerende dubbelbinding moet worden toegeschreven. Over den aard van de golffunctie van dit electron handelt § 9. Hier kan de opmerking worden toegevoegd, dat voor de vraag naar de stabiliteit van een n-ring natuurlijk niet alleen dit laatste electron maatgevend is, maar in allereerste plaats — iets, dat in sommige beschouwingen over het hoofd wordt gezien — de hoek tusschen de in het ringvlak gelegen bindingsfuncties.

§ 9. *Resonantie tusschen verschillende molecuulvormen.* In § 4 zagen wij, bij de electronen-uitwisseling tusschen twee H-atomen, hoe een systeem, dat in twee toestanden van dezelfde energie kan voorkomen, i.c. de twee toestanden (a) en (b) van pag. 224, een *tusschentoestand* aanneemt (superpositie beider golffuncties), welker energie lager is dan die der gesuperponeerde toestanden ieder afzonderlijk. Het resoneeren tusschen de mogelijkheden (a) en (b) verlaagde de energie met den z.g. „Austausch”-term.

In 't algemeen nu geldt, dat wanneer twee bindingsmogelijkheden voor een mol. bestaan van dezelfde atoomligging en (ongeveer) dezelfde energie (electronen-isomerie), het in een tusschentoestand zal voorkomen, welke kleiner energie heeft (meer stabiel, is) dan de alternatieve vormen voor zich. De verbonden energie-verlaging duidt men algemeen met den term „resonantie-energie” aan.

Wel bekend is, dat in vele gevallen een menging van heteropolaire en homopolaire binding het best een bindingstoestand beschrijft. De organische chemie kent voorts reeds lang voorbeelden van moleculen, waarbij één structuurformule geen adequate afbeelding der bindingsverhoudingen geeft; men denke slechts aan den aromatischen ring. De golfmechanica heeft hier *quantitatief* de resonantie tusschen verschillende homopolaire bindingswijzen *geformuleerd en globaal berekend*. Pauling en Wheland¹⁵⁾ vinden b.v., dat de golffunctie van het benzeen verkregen wordt door de golffuncties behorende bij de vijf in fig. 12 geteekende bindingstypen te superponeren

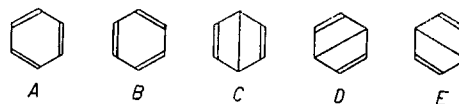


Fig. 12. De vijf onafhankelijke bindingstypen in den benzeenring (Pauling en Wheland, *J. Chem. Phys.* 1, 362 (1933), fig. 1).

De golffuncties behorende bij formules met elkaar kruisende bindingen kunnen uit de golffuncties van A—E, die een volledig onafhankelijk stel vormen, worden samengesteld. Benzeen kan volgens de golfmechanische opvatting slechts worden aangegeven door een structuurformule welke al deze typen versmelt.

in de verhouding $1 : 1 : 0,4341 : 0,4341 : 0,4341$.

$$\psi = \psi_A + \psi_B + 0,4341 (\psi_C + \psi_D + \psi_E).$$

¹⁵⁾ *J. Chem. Phys.* 1, 362 (1933).

Men denke niet, in de groote precisie, waarmede de bij de berekening verkregen coëfficiënten opgegeven plegen te worden, een aanwijzing er voor te kunnen zien, dat de ware golffunctie dan wel zeer precies benaderd zal zijn. Dit toch hangt ervan af, in hoeverre de gesuperponeerde golffuncties in staat zijn de ware golffunctie op te bouwen (verg. de historie van het H_2 -mol. tabel I) en hoe groot de verwaarloozingen zijn, die bij de berekeningen der coëfficiënten noodgedwongen zijn ingevoerd.

De golfmechanische behandelingswijze van het benzeenprobleem heeft dus niet gekozen tusschen de vroeger voorgeslagen structuurmodellen, doch deze samengesteld, waarbij de beide Kékulé-typen A en B de voornaamste plaats verkregen. Berekend werd, dat de energie van type A of B 30.000 cal. verlaagd wordt door de resonantie tusschen beide, die met de verdere bindingstypen brengt vervolgens nogmaals een verlaging van 4 à 5.000 cal. "In a sense it may be said that all structures based on a plane hexagonal arrangement of the atoms — Kékulé, Dewar, Claes etc. — play a part, with the Kékulé structure most important. It is the resonance among these structures which impacts to the molecule its peculiar aromatic properties". (l.c. pag. 365).

Misschien is het niet overbodig op te merken, dat de opbouw en beschrijving der uiteindelijke golf functie met behulp der golf functies van de typen A—E — en in verband daarmee het afzonderen van hun resonantie-energie — overigens geheel kunstmatig is. Wat trouwens precies zoo geldt voor den opbouw van de golf functies van elk dier bindingstypen afzonderlijk uit atomaire golf functies, of ook voor den opbouw van ψ_{H2} uit de atomaire ψ_H 's. Ware toch de juiste oplossing der Schroedinger-verg. in elk dezer gevallen direct aan te geven geweest, dan zou niets er toe geleid hebben hierin bepaalde componenten te onderscheiden.

Als bouwstenen bij den opbouw der golf functie — b.v. van die, welke de zes „aromatische” valentie-electronen zal beschrijven — worden golf functies gekozen, aan elk waarvan, naar wij bij fig. 12 reeds zagen, een bepaalde structuurformule-met-streepjes kan worden toegebracht. Dat dit mogelijk is, komt doordat deze golf functies zoo gekozen zijn (ieder opgebouwd uit atomaire golf functies, electronen-uitwisseling en vereischte antisymmetrie der golf functies in rekening gebracht), dat hunne bindingsverhoudingen zich nauw aansluiten bij die, welke door gewone structuurformules worden uitgedrukt. Welke atomen aan elkaar „gebonden” zijn, ligt bij de opstelling der golf functie besloten in de toekenning der electronenspins (aan verbonden atomen valentie-electronen van tegengestelde spin toegevoegd). Bedoelde aansluiting van een aldus golfmechanisch omschreven toestand aan die, door een gewone structuurformule aangegeven, is dan hierin gelegen, dat — naar berekening leert — ook in de eerste de „gebonden” atomen elkaar aantrekken.

Naar wij zagen bouwt men uit golf functies, die ieder één bindingstoestand representeren, de beste uit hen te verkrijgen golf functie op; dit geschiedt, door te zoeken met welke superpositie-coëfficiënten de energie minimaal wordt. Voor vele moleculen voldoet in dit opzicht reeds één enkele golf functie behoorlijk: dan wordt de bindingstoestand door één structuurformule bevredigend uitgedrukt. Waar de berekening der superpositie-coëfficiënten leert, dat meerdere bindingstypen in de golf functie opgenomen moeten worden, wordt dit bevestigd gevonden doordat men experimenteel een lageren energie-inhoud voor het molecule vindt, dan die, welke, op grond der gebruikelijke additiviteit der bindingsenergiën, bij één

bindingstype verwacht mocht worden. Uitgegaan wordt dus bij deze toetsing van de veronderstelling, dat de energie van een molecule, dat door één enkele bindingsformule kan worden aangegeven, additief met voldoende nauwkeurigheid gevonden wordt uit de energiën van de afzonderlijke bindingen; zoodat alle afwijking tusschen additief berekende en waargenomen energie (de laatste uit verbrandingswarmte bepaald) als „experimenteele resonantie-energie” te duiden is. Pauling en zijn leerlingen hebben dit aan een groot aantal zeer verschillende aromatische en heterocyclische verbindingen nagegaan¹⁶⁾ en kwalitatieve en dikwijls quantitative overeenstemming gevonden tusschen de aldus afgeleide „experimenteele” resonantie-energiën en de zuiver theoretisch berekende waarden. Echter zijn zoowel de aanname der bindingsadditiviteit (sterische termen!) als basis ter bepaling der „experimenteele” resonantie-energie¹⁷⁾, als ook de verwaarloozingen, waarmee in de theoretische berekening de „nulde” benadering nog weer bezwaard moet worden om haar doorvoerbaar te maken¹⁸⁾, terecht scherp bekritiseerd.

Van Pauling's aardige resultaten willen wij noemen zijn stabilisatie der vrije radicalen¹⁹⁾, als triphenylmethyl e.d. Hierbij wordt niet een bijzonder groot „valentieverbruik” der arylgroepen als oorzaak der stabilisatie van het vrije radicaal aangezien, noch in het algemeen sterische invloeden, doch het groot aantal bindingsmogelijkheden, dat in het vrije radicaal in 't spel is en door resonantie de energie verlaagt. Fig. 13 toont in A en B de twee bindingstypen,

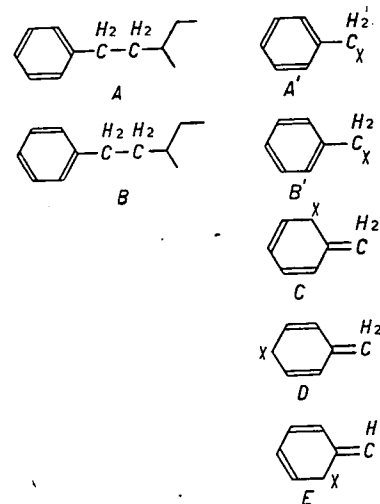


Fig. 13. A B de bindingsmogelijkheden voor de phenylgroep in symmetrisch diphenylæthaan.

A'B'CDE idem in het vrije phenylmethyl-radicaal.

Met een kruisje is het C-atoom aangeduid, waaraan het niet-gepaarde electron toegewezen gedacht wordt.

(Pauling en Wheland l.c., fig. 3).

mogelijk voor het radicaal in geassocieerden toestand; in A'B'CDE blijken er voor het vrije radicaal drie nieuwe bindingsmogelijkheden open te staan, doordat het nu ongepaarde valentie-electron, dat de æthaanbinding tot stand bracht, niet meer alleen op het methylkoolstofatoom is aangewezen.

¹⁶⁾ Reeks artikelen in J. Chem. Phys. van 1933 en '34.

¹⁷⁾ Serber, J. Chem. Phys. 2, 488 (1934).

¹⁸⁾ H. M. James en A. S. Coolidge, J. Chem. Phys. 3, 129 (1935).

¹⁹⁾ L. Pauling en G. W. Wheland, J. Chem. Phys. 1, 362 (1933).

De stabiliteits-opvolging van een groot aantal gesubstitueerde aethanen, verschillend in soort en aantal der ingevoerde arylgroepen, werd juist berekend en zelfs quantitatief de dissociatie-energie van hexaphenylaethaan — de eenige verbinding, waarvoor een experimenteele waarde voor de dissociatie-energie beschikbaar is — getoetst. Experimenteel: 0.5 e.V.; berekend: 0.35 e.V., n.l. 3.65 e.V. voor het doorbreken der aethaanbinding (aan welke hier de *normale* waarde wordt toegekend) + voor ieder der beide radicalen —1.65 e.V. voor de resonantie-energie, verbonden met de vermeerdering van het aantal bindingsmogelijkheden²⁰). Dat de reactie-warmte dezer ongewone splitsing in deze berekening met een fout van slechts een enkele tiende e.V. gevonden wordt, is zeker opmerkelijk.

De golfmechanische energie-berekening — wederom in den sterk vereenvoudigden vorm, in welken nog slechts zij praktisch uitvoerbaar is voor meer ingewikkelde moleculen — is ook uitgebreid tot de atoomcomplexen, welke bij chemische reacties de „actieve tusschentoestanden” vormen, die de reactiesnelheid bepalen (hierover meer onder III). Toetsing dezer ruwe berekeningen aan de experimenteel gevonden waarden der activeeringsenergie gaf in verschillende gevallen goede overeenstemming, welke echter niet bestand bleek tegen verfijning der berekening in een enkel geval, waarin deze werd doorgevoerd (zie onder III).

Een bona fide quantitatieve triomf is tot nu toe alleen de berekening van een allereenvoudigst molecule als het H₂-mol. geworden. Het zoeken in hoe verre meer ingewikkelde moleculen door een sterk benaderende behandelingswijze bevredigend aangepakt kunnen worden, is sedert eenige jaren in interessante ontwikkeling. De moeilijkheid ligt niet, naar wij reeds opmerkten, aan een te kort aan kennis, betreffende de fysische voorschriften, doch aan de rekenkundige bezwaren bij de integratie der Schrodinger-vergelijking. "How, then, can it be said that we have a quantum theory of value? The answer is that to be satisfied one must adopt the mental attitude and procedure of an optimist rather than a pessimist. The pessimist is eternally worried because the omitted terms in the approximations are usually rather large,

²⁰) Deze berekening der resonantie-energie is in dier mate vereenvoudigd (alleen electronen-uitwisseling tusschen naburige C-atomen in aanmerking genomen e.d.), dat zij slechts één energie-integraal, van waarde α , bevat, welke in al deze aromatische verbindingen weer optreedt. De berekening leert dan voor elk bindingstype en elke superpositie van typen de coëfficiënt van α ; α wordt vervolgens bepaald door voor één verbinding, b.v. benzol, berekende en experimenteele resonantie-energie aan elkaar gelijk te stellen.

Zoo leerde de berekening in het bovengenoemde voorbeeld der hexaphenylaethaan-splitsing voor de toeneming der resonantie-energie bij splitsing de waarde 1.1708(!) α .

De waarde van α was op de volgende wijze gevonden uit benzeen, door vergelijking der berekende en experimenteele resonantie-energie (tusschen de vijf typen van fig. 12, geteld vanuit de energie van één der Kékulé-typen)

berekend: 1.1055(!) α

experimenteel: —58.20 (energie blijkens verbr.warmte)

56.58 (energie additief berekend) —1.62 e.V.

uit gelijkstelling: 1.1055 α = —1.62 volgt α = —1.5 e.V.

Deze waarde, gesubstitueerd in de berekende resonantie-toeneming van het triphenylmethyl-radicaal bij splitsing: —1.1078 α geeft —1.65 e.V., welk getal wij boven gebruikten.

so that any precense of rigor should be lacking. The optimist replies that the approximate calculations do nevertheless give one an excellent "steer" and a very idea of "how things go". In particular, he finds that a mechanism is really provided by quantummechanics for the Lewis electron pair bond, and for the stereochemistry of complicated organic compounds. It is, of course, futile to argue whether the optimist or pessimist is right²¹)."

(Wordt vervolgd.)

66.062 : 613.632 : 615.9

VERGIFTIGE DAMPEN VAN ENIGE KOOLWATERSTOFFEN EN ALCOHOLEN, I.

door

C. W. RAADSVELD.

Het ligt voor de hand, dat bij de voortschrijdende ontwikkeling der chemische techniek een steeds groter aantal producten, van natuurlijke oorsprong of door synthese verkregen, in de processen wordt ingeschakeld. Het is evenzeer duidelijk, dat naarmate deze hulpstoffen gevaarlijker blijken te zijn, en zich meer kenmerken b.v. door brandbaarheid, explosiviteit of schadelijkheid voor de gezondheid, er betere voorzorgsmaatregelen worden genomen, om de arbeiders in de betreffende industrieën te beschermen.

Wanneer wij het gebruik van organische vloeistoffen in de techniek in het oog vatten, blijken er in de eerste plaats enige te zijn, die in aanmerking komen als brandstof voor explosiemotoren: benzine, benzeen (benzol) en alcohol. Vervolgens blijkt een nog steeds groeiend aantal vloeibare organische verbindingen toepassing te vinden als oplosmiddel, weekmaker of verdunningsmiddel. Vele van deze vloeistoffen zijn zéér brandbaar of geven in dampvorm explosieve mengsels met lucht. Waar deze lichamen toepassing vinden, zijn echter in den regel voorschriften gegeven, om het gevaar uit bovengenoemde eigenschappen voortvloeiende, zoveel mogelijk te bezweren.

Gevaren van geheel andere aard moeten onder de ogen worden gezien, zo de toegepaste chemicaliën op de een of andere wijze een bedreiging kunnen vormen voor de gezondheid. Vluchtige stoffen kunnen, indien de dampen daarvan worden ingeademd, soms tot ernstige vergiftigingsverschijnselen aanleiding geven. Van andere verbindingen weer is het bekend, dat zij als zodanig een schadelijke werking hebben op de huid.

Een bekend voorbeeld van een oplosmiddel, waarvan de damp vergiftig is, vormt de zwavelkoolstof. De reuk werkt hierbij echter afstotend, waardoor degene, die met deze stof moet werken, onwillekeurig voorzichtig is en tenminste voldoende vroeg gewaar-

²¹) Van Vleck en Sherman, l.c. pag. 169 in een overzicht „The Quantum Theory of Valence”, dat zeer ter lezing kan worden aanbevolen. Een voortreffelijke inleiding tot de chemisch geörienteerde quantummechanische literatuur der laatste jaren over deze onderwerpen biedt het boek van Pauling en Wilson, Introduction to Quantum Mechanics with Applications to Chemistry (1935).

schuwd wordt. Waar het als extractiemiddel gebruikt werd, is het in den regel mogelijk gebleken, het door een even doelmatig, doch minder schadelijk product te vervangen. Waar het gebruik onvermijdelijk is, als in de viskose-kunstzijde-industrie, moeten voortdurend maatregelen getroffen worden, om de arbeiders tegen deze stof te beschermen. Een andere verbinding met slechte reputatie is het tetrachlooraethaan; de damp hiervan is zeer vergiftig en er staan dan ook vele ongevallen met dodelijke afloop op zijn rekening. De toepassing van deze stof, bv. als verdunningsmiddel voor lakken, is daarom in Duitsland en eveneens in andere landen verboden ¹⁾. Ook bij het gebruik van minder schadelijke verbindingen zijn vaak voorschriften gegeven, om de arbeiders tegen mogelijk gevaar te beschermen. Toch is het steeds mogelijk, dat zich ongevallen voordoen door onachtzaamheid of door onvoldoende bekendheid met de aard der gebruikte stoffen. Dit laatste is dikwijls voorgekomen bij de toepassing van oplosmiddelen e.d. met een fantasie-naam, waarvan de samenstelling onbekend is of wel voortdurend wisselt.

Het is de bedoeling, in dit artikel naar aanleiding van mededelingen in de literatuur een overzicht te geven van de vergiftige dampen van enige koolwaterstoffen en van alcoholen, en tevens de belangrijkste feiten weer te geven, die experimenteel op dit gebied zijn gevonden.

Het vermogen, om vet op te lossen, is een eigenschap, die alle koolwaterstoffen gemeen hebben. Men is dan ook steeds geneigd, de verschijnselen, die onder invloed van dit soort verbindingen in het organisme optreden, in verband te brengen met deze eigenschap. Walter Meyer ²⁾ noemt 4 groepen van symptomen, welke bij inwerking van koolwaterstoffen zijn opgemerkt; de eerste drie ervan worden daarbij met het vetoplossend vermogen in verband gebracht:

1°. bij contact van de huid met vloeibare koolwaterstoffen ontstaan soms huidaandoeningen als eczeem, dermatitis e. a., door oplossing van het vet uit de huid; bovendien wordt deze laatste veel meer doordringbaar en gevoeliger voor infectie;

2°. het meest op den voorgrond tredende verschijnsel bij acute vergiftiging door inademing van de dampen is de narcose: hier wordt een storing in het vetevenwicht der hersen- en zenuwcentra aan genomen, deze toch bevatten tamelijk veel vetten en bovendien het in vet oplosbare lecithine en cholesterol;

3°. prikkeling en beschadiging van de slijmhuide der ademhalingsorganen, ogen e. a.; deze zouden kunnen ontstaan tengevolge van het uit de dampvorm daarop neerslaan van de koolwaterstoffen, waardoor op water een afstotende kracht wordt uitgeoefend;

4°. de in vele chronische gevallen optredende beschadigingen van nieren, lever, milt, beenmerg en hersenen; van deze verschijnselen is een verklaring niet zo gemakkelijk te geven.

In vele gevallen heeft men experimenteel een relatieve schadelijkheid van diverse stoffen kunnen vaststellen; de daarbij gevonden resultaten vertonen bij de verschillende onderzoekers veelal wel een zekere overeenkomst, doch zijn dikwijls onderling toch

niet vergelijkbaar, bv. omdat men verschillende diersoorten in zijn proeven betreft, een meer of minder diepe narcose als maatstaf aanneemt, e.d. Verder moet opgemerkt worden, dat voor de practijk niet zozeer de relatieve schadelijkheid van het meeste belang is, doch dat daarnaast de vluchtigheid van de betrokken stoffen een grote rol speelt.

In het nu volgend overzicht zullen verschillende koolwaterstoffen worden behandeld.

Benzine. Bij het werken met benzine kunnen zich enkele vergiftigingsverschijnselen voordoen, zonder dat koolwaterstoffen daarvan de schuld zijn; het lijkt mij niet overbodig, daarop even te wijzen. In de eerste plaats bevat benzine voor het aandrijven van motoren vaak een anti-klop middel, zoals bv. lood-tetraaethyl, ijzercarbonyl, xylidine, aniline, chloornaftaline. Wordt een dergelijke benzine, zoals vaak gebeurt, gebruikt voor het reinigen der handen, dan schijnen deze toegevoegde stoffen tot vergiftigingen aanleiding te kunnen geven ³⁾. Aan de andere kant raken dikwijls personen bedwelmd, wanneer in een afgesloten ruimte een benzinemotor een tijdlang staat te draaien; hierbij is het dan niet de benzinedamp, doch veelmeer het koolmonoxyde uit de uitlaatgassen, dat zijn schadelijke werking uitoefent.

Bij de beschouwing van de schadelijkheid van benzinedampen krijgen wij direct al de grote moeilijkheid, dat wij bij benzine niet te doen hebben met een bepaalde chemische verbinding, doch met een mengsel, waarvan de samenstelling afhangt van de herkomst, de bereiding, etc. Nu denkt men bij benzine en petroleum wel in de eerste plaats aan de verzadigde aliphatische en hydroaromatische koolwaterstoffen, doch haast altijd bevatten de benzinesoorten uit de handel wisselende hoeveelheden verbindingen van andere aard. De meeste auteurs geven hierover in hun publicaties geen nadere bijzonderheden, vermoedelijk omdat het vrij lastig schijnt te zijn, de samenstelling van een willekeurige benzinesoort zelfs bij benadering vast te stellen. Hun gegevens over vergiftigingsverschijnselen verkrijgen daardoor echter ook een geringere waarde, omdat de door hen opgegeven symptomen dan dus feitelijk betrekking hebben op een onbekend complex van stoffen; maar we mogen toch nimmer uit het oog verliezen, dat dit complex in de practijk steeds als *benzine* werd beschouwd.

In verschillende publicaties vinden wij een steeds terugkerend stelsel van symptomen. Benzine blijkt in de eerste plaats een narcotische werking uit te oefenen en dus zodoende het cerebrospinale stelsel te beïnvluencen. Hierbij zijn de verschijnselen van acute aard: prikkeling, verdoving, duizeligheid, bewusteloosheid; ook kunnen optreden verlamming, eerst van het hersencentrum, daarna van het ruggemerg, waarbij tenslotte de dood door verlamming van het ademhalingscentrum het gevolg kan zijn. Soms kan deze ook intreden tengevolge van tetanische verschijnselen ⁴⁾. Tevens worden in enkele gevallen nog genoemd o.m. krampen, cyanose, reflexstoringen ⁵⁾, rillingen, hoofdpijn, slaperigheid, gevoel van koude, spijsverteringsstoornissen als braken en gebrek aan

¹⁾ Siebert, Z. angew. Chem. 42, 17 (1929).

²⁾ Seifensieder-Ztg. 59, 725 (1932).

³⁾ Med. Welt 3, 1610 (1929); Chem. Zentr. 1930, I, 616.

⁴⁾ N. W. Lazarew, Arch. Hyg. 102, 227 (1929).

⁵⁾ H. Schneider, Mediz. Klinik 39, 1168 (1933).

eetlust, ongunstige werking op het hart en op de longen (degeneratie en siderosis)^{6) 7) 8)}.

Het meest op de voorgrond treedt dus de roes, de narcose. Als bijzonderheid wordt medegedeeld, dat deze soms opzettelijk wordt bewerkstelligd, om in een toestand van euphorie te geraken; ook schijnen hierbij wel gevoelens van erotische aard op te kunnen treden⁶⁾. De verdoving schijnt dikwijls vrij plotseling in te treden; de slachtoffers worden er dan door overvallen en hebben niet meer de kracht, zich bijtijds in veiligheid te brengen.

In den regel brengt de narcose geen onaangename nawerking met zich mede. Een enkele maal evenwel kan het voorkomen dat naderhand een blijvende storing, meestal van het centrale zenuwstelsel, optreedt. Zo zijn er gevallen bekend van retrobulaire neuritis en van „Strangdegenerationen”⁵⁾. Eenmaal trad de dood op 5 weken na de narcose; een andere keer kwamen na een jaar nog anaemie en hartstoringsen voor⁶⁾. Gevallen met een dergelijke ongunstige afloop zijn intussen zéér zeldzaam. Chronische benzinevergiftigingen schijnen ook vrijwel niet voor te komen; ingrijpende veranderingen in de inwendige organen (zoals bij benzeen) treden zo goed als niet op; wennen is van groot belang^{6) 8) 9)}.

Door Lazarew⁴⁾ zijn nauwkeurige proefnemingen verricht om de invloed van de verschillende bestanddelen van benzine na te gaan. Hij heeft daarbij belangrijke resultaten verkregen. Zijn proeven werden gedaan met witte muizen; de relatieve schadelijkheid van verschillende stoffen bepaalde hij door de minimum-concentratie vast te stellen, waarbij narcose (zg. „Seitenlage”), dood of in enkele gevallen ook het verlies der reflexen bij de proefdieren optrad. Wordt de relatieve schadelijkheid van pentaan = 1 („Seitenlage”) gesteld, dan blijkt die voor hexaan = 2.5, heptaan = 6.2, octaan = 7.1 te zijn. De cycloparaffinen zijn iets meer vergiftig, cyclopentaan = 2.3, cyclohexaan = 5. In verhouding hiermede zijn de aromatische verbindingen veel schadelijker: benzeen (benzol) = 14.3, toluen (toluol) = 22.7, p.xyleen (p.xylol) = 25. De olefinen komen ongeveer overeen met de paraffinen; onverzadigde ringvormige verbindingen zijn schadelijker dan verzadigde, doch minder gevaarlijk dan de aromaten.

Voor alle niet-aromatische koolwaterstoffen zijn de vergiftigingssymptomen ongeveer gelijk en wel zoals boven reeds werd aangegeven; hexaan en de cycloparaffinen schijnen een plotselinge dood door tetanische „Streckkrampf” te kunnen veroorzaken. Bij de aromatische verbindingen treden achtereenvolgens zware verdoving, „Seitenlage”, verwijding der periphäre bloedvaten, vertraging der ademhaling op, gevolgd door de dood.

Bij mengsels is in het algemeen het volgende gebleken. Rekening houdend met de verschillende schadelijkheid der koolwaterstoffen, kan men de narcose-concentratie van een mengsel door eenvoudige somming ongeveer berekenen. Wil een mengsel echter de tetanische dood kunnen veroorzaken, dan

moet daarin zeker de volledige dosis van de stof aanwezig zijn, die deze werking vertoont.

Bij proeven met benzinesoorten blijken deze regels ook ongeveer op te gaan. Het gehalte aan aromatische verbindingen werd hierbij bepaald door het anilinepunt, dat der onverzadigde verbindingen door jood- en zuurstofgetal. De benzine uit Baku met veel cycloparaffinen vertoont weer de typische dood door tetanische „Streckkrampf”; hierbij ligt bovendien de lethale dosis dicht bij de narcotische; dit is dus zéér gevaarlijk, het komt bij andere soorten met alifatische of aromatische koolwaterstoffen nooit voor. Soms hebben de natuurlijke benzinesoorten een geringere schadelijkheid dan uit de ligging van het kookpunt zou zijn op te maken; dit wordt dan verklaard door de aanwezigheid van de minder schadelijke isoparaffinen.

Alle getallen geven de zg. „éénphasische” schadelijkheid volgens Lehmann¹⁰⁾ weer. Voor de practijk is de „tweefasische” schadelijkheid van veel groter belang; hierbij wordt ook de vluchtigheid in rekening gebracht.

Ten slotte werd door Lazarew nog de merkwaardige betrekking gevonden, dat de (éénphasische) schadelijkheid van koolwaterstoffen en van natuurlijke zowel als van synthetische Bergius-benzinesoorten groter blijkt te zijn, naarmate het specifiek gewicht ervan hoger is.

's-Gravenhage, Maart 1936.

BOEKAANKONDIGING.

536.7:541.12(021)

Dr. J. J. van Laar, Die Thermodynamik einheitlicher Stoffe und binärer Gemische, mit Anwendungen auf verschiedene physikalisch-chemische Probleme, Noordhoff, Groningen en Batavia, 1936, 367 blz., 25 × 16 cm, f 12.—, geb. f 13.50.

Het is ongetwijfeld een gelukkige gedachte van den schrijver geweest, een belangrijk deel van zijn levenswerk te rangschikken en tot een boek te verwerken, dat bovenstaanden algemeenen titel kan dragen. Niet alles is Dr. van Laar's eigen werk, maar toch wel zeer veel en reeds daarom neemt dit boek een geheel eigen plaats in de litteratuur in. Maar er is nog meer: het draagt een sterk persoonlijk karakter en is dikwijls polemisch „doch sag' ich nicht dass es ein Fehler sei”, integendeel, het is het goed recht van ieder, die voor zijne meening durft uitkomen; het is zoo rijk aan toepassingen op physico-chemische problemen als welhaast geen ander boek, toepassingen waarvan niet alleen de theorie doch in vele gevallen ook de numerieke uitwerking wordt gegeven. Deze toepassingen zijn blijkbaar als hoofdzaak bedoeld; van de klassieke thermodynamica wordt veel als bekend ondersteld.

Dr. van Laar beperkt zich verder in hoofdzaak tot gasvormige en vloeibare systemen van enkelvoudige stoffen en binaire mengsels en tot die toestanden, die niet al te dicht bij den kritischen toestand liggen. Een groote rol speelt natuurlijk de toestandsvergelijking en wel steeds de nu reeds 63 jaar oude vergelijking van Van der Waals (met veranderlijke a en b wel te verstaan), waarvan Boltzmann in 1898 gezegd heeft: „Man ist..... wohl berechtigt..... zu schliessen, dass sie in ihren Grundzügen kaum je durch eine völlig verschiedene ersetzbar sein wird”, een uitspraak die tot heden toe ten volle bewaarheid is.

¹⁰⁾ Arch. Hyg. 75, 1 (1911).

⁶⁾ Floret, Z. Gewerbehygiene Unfallverh. 14, 257 (1927).

⁷⁾ Navarre, Ann. hyg. publ. ind. soc. 9, 274 (1931); Chem. Zentr. 1932 II, 750.

⁸⁾ Lewin, Arch. Gewerbepath. Gewerbehyg. 3, 340 (1932); Chem. Zentr. 1933 I, 1664.

⁹⁾ Lutz, Z. angew. Chem. 43, 805 (1930).

Gemakkelijk te lezen is dit boek niet; het moet bestudeerd worden; voor eene eerste kennismaking met de thermodynamica is het minder geschikt, en trouwens ook niet bedoeld. Degene echter, die de thermodynamica reeds min of meer beheerscht, over de noodige mathematische kennis beschikt en zich in de toepassingen wil verdiepen, zal verbaasd zijn over de veelheid der behandelde problemen en over de streng wetenschappelijke wijze, waarop dit geschiedt. Voor hem zal het een betrouwbare gids zijn, en hij zal, met den thermodynamischen potentiaal als leidster, geen gevaar lopen op de „dwaalwegen der wetenschap” te geraken.

Ik wensch dit boek eene goede toekomst toe. Zulke goede wijn behoeft verder mijn krans niet.

Ten slotte een paar opmerkingen. Het ware m.i. beter geweest alle citaten aan den voet der bladzijde te plaatsen; het uiterlijk van den text zou hierdoor gewonnen hebben. Voorts is hier en daar niet expliciet gezegd, wat de verschillende letters in geciteerde formules beteekenen, ook in gevallen waarin dit niet overbodig zou zijn geweest; waardoor de lektuur onnoodig moeilijker gemaakt wordt. Dit is jammer want het boek verdient gelezen te worden.

C. A. Crommelin.

CHEMISCHE KRINGEN.

Bossche Chemische Kring. Op Vrijdag 27 Maart sprak Dr. Ir. J. A. M. van Liempt (Eindhoven) over *De beteekenis van de kathodestraalbuis voor physisch-chemische metingen*.

De kathodestraalbuis of Braunsche buis, in wezen reeds in 1897 door F. Braun aangegeven, is in de laatste jaren en wel hier te lande speciaal door de N.V. Philips zoodanig vervolmaakt, dat ze uitgegroeid is tot een handig en relatief goedkoop laboratoriuminstrument.

Hoewel algemeen ingevoerd in de televisie, wordt zij ook met succes gebruikt voor radio-technische, elektro-technische, akustische en medische doeleinden. Het is de bedoeling van deze voordracht de aandacht der physico-chemici op deze buis te vestigen, daar het meer en meer blijkt, dat ze ook op dit terrein der wetenschap een vruchtbaar hulpmiddel zal blijken te zijn.

Na een algemeene inleiding, waarin de constructie en de werking der met gas gevulde en hoogvacuum-kathodestraalbuis verbonden met oscillographencamera en kipspanningsapparaten worden behandeld, gaat de spreker, aan de hand van lantaarnplaatjes en modellen, over tot het bespreken van diverse toepassingen, welke door hem de laatste jaren te Eindhoven in samenwerking met den Heer J. A. de Vriend zijn uitgewerkt:

1. Bepalen van den smelttijd van veiligheids als functie van dimensie, materiaal en kortsluitstroom (toetsing der formule van Meyer; v. Liempt, praktische toepassingen).
2. Contrôle van bliksemlichtlampen (bliksemlichtfotometer, flitstijd, vertragingstijd, praktische toepassing bij synchronizers).
3. Bepaling der voortplantingssnelheid van explosies.
4. Bepalen van den druk bij explosies als functie van den tijd (piezo-kristal, elektrometerlamp, druk in geweerloop).
5. Bepaling der licht-tijd-kurve bij inschakelen van gloeilampen (pupilreacties, pupilreflex, Philips-aanloopweerstand).
6. Het flikkeren van gloeilampen op wisselstroom (flikkerfactor bij diverse lampentypen, frequentie-afhankelijkheid, formule van Cath).
7. Contrôle van momentsluiters (aequivalente belichtingstijd, nuttig effect, praktische toepassingen).
8. Bepaling reactiesnelheden bij snelverlopende reacties (chloor-knalgas, reactie van wolfram met zuurstof bij lage drukken, bepaling plaktijd van atomen).

Ter nadere toelichting werden tenslotte diverse demonstraties gegeven met een ter plaatse opgestelde kathode-straalbuis (electrische en magnetische vlekafwijking, laden en ontladen van condensatoren, wisselstroom gecombineerd met kipspanning, Lissajoufiguren bij wisselstroom van gelijke frequentie en ongelijke frequentie met varieerende fase, het flikkeren van gloei- en ontladingslampen stemvorktrillingen, toon en muziekweergave, miniatuur-kathodestraalbuis) (Autoreferaat).

Op de voordracht volgde een levendige gedachtenwisseling. De demonstraties verliepen zeer vlot en beide, voordracht en demonstraties, hebben ongetwijfeld de aandacht van de aanwezigen geboeid. De voorzitter dankte Dr. Van Liempt en den heer De Vriend, die bij de demonstraties assisteerde, namens de vergadering, zeer hartelijk.

De volgende vergadering zal gehouden worden op 24 April te Eindhoven en gewijd zijn aan korte mededeelingen.

* * *

Chemische Kring Breda. In de vergadering van 10 Maart 1936 sprak Dr. P. Koets (Gent) over: „*Het kolloidchemische gedrag der polymere koolhydraten*”.

In de reeks der polymere koolhydraten gaan slechts de termen met gemiddelde ketenlengte (glycogeen, amylose) in water kolloid-dispers in oplossing. Ten opzichte van andere hydrophiele biokolloiden neemt amylose, door de geringere ladingsdichtheid van het miceloppervlak, een uitzonderlijke plaats in. Deze ladingsdichtheid wordt in alkalisch milieu versterkt en door voortgezette dissociatie der hydroxylgroepen kan een samenhangende dubbellaag worden opgebouwd. De ladingsdichtheid, bepaald door de hoeveelheid polyvalent electrolyt, noodig voor electrophoretische omlading, nadert dan tot die, welke voor andere biokolloiden in neutraal milieu wordt gevonden. Anderzijds kan men door invoeren van sterk negatieve groepen, bijv. door veresteren van amylose met phosphorzuur, de ladingsdichtheid in neutraal milieu kunstmatig verhoogen. Het zoo verkregen amylophosphorzuur blijkt nu, in tegenstelling met amylose zelf, in staat te zijn met eiwitten coacervatie te geven. De eigenschappen van het in de zetmeelkorrel voorkomende amylopectine kunnen in vele opzichten worden begrepen door het als een dergelijk complex op te vatten. Voortgezette toevoeging van NaOH aan amylose brengt ook de binnen het micel gelegen hydroxylgroepen tot reactie en leidt tot het zijdelings uiteenwijken der ketens. Bij 3.6 n NaOH heeft het uitdijen van het micel een dergelijke afmeting aangenomen, dat het sol tot een gel verstijft. Cellulose is, als koolhydraat, slechts dispergeerbaar in die loogconcentraties (1.2—3.5 n NaOH), waarin dit uitdijen van het micel moet worden aangenomen.

Tijdens de pauze en na afloop der lezing werden nog vele vragen gesteld, welke getuigden van de belangstelling der aanwezigen voor dit onderwerp.

In het huishoudelijk gedeelte van deze vergadering werd in de plaats van Dr. E. Krugers Dagneaux, die wegens vertrek was afgetreden, als penningmeester gekozen Dr. W. J. Hoppenbrouwers.

* * *

Leidsche Chemische Kring. In de vergadering van 2 April hebben Dr. W. P. Jorissen en Ir. J. Straub het vraagstuk der werkloosheid onder academisch gevormde chemici ingeleid en bespraken zij de wegen, waarlangs men tracht verbetering te brengen en hulp te bieden.

Dr. Jorissen behandelde het hoofdstuk „*Beroepsuitoefening en toekomstmogelijkheden van de chemici*” uit het onlangs verschenen rapport van de Commissie ter bestudering van de toenemende bevolking van universiteiten en hogescholen en de werkgelegenheid voor academisch gevormden. Hij lichtte de daarin voorkomende grafische voorstellingen en tabellen toe. Deze hebben betrekking op de toeneming van het aantal chemici sinds het einde der vorige eeuw, vergeleken met die van de geheele bevolking van Nederland; op de ontwikkeling der chemische arbeidsgebieden (1898—1935); op de beroepsuitoefening der Nederlandsche chemici in verschillende richtingen, zoowel hier te lande als in Indië en in het buitenland; op de vervangingsbehoefte (door overlijden, pensionneering, enz.) en de uitbreidingsbehoefte. Naast deze gegevens heeft de subcommissie voor de chemici (bestaande uit Prof. H. R. Kruyt, Drs. J. Th. G. Overbeek en spreker) nagegaan hoeveel studenten aan de vier Rijksuniversiteiten en de Technische Hoogeschool sedert 1917 de studie voor chemie hebben aangevangen en hoeveel daarvan het doctoraal examen resp. het examen voor scheikundig ingenieur hebben afgelegd. Ook werd het percentage der „afgevoelden” (door verandering van studierichting of staking der studie) berekend. Op grond van deze getallen kan men met groote waarschijnlijkheid voorspellen, dat in de eerstvolgende vijf jaren gemiddeld 100 studenten per jaar het doctoraal examen wis- en natuurkunde (hoofdvak chemie) of het examen voor scheikundig ingenieur zullen afleggen. Van de tot nu toe geslaagden wordt het aantal van hen, die werkloos zijn of werk verrichten, dat niet of met een zeer bescheiden toelage gehonoreerd wordt, geschat op ongeveer 300. (Een enquête wordt door de Nederl. Chem. Ver. voorbereid om dienaangaande nauwkeurige gegevens te verkrijgen). Daar de berekening van de vervangings- en uitbreidingsbehoefte leidt tot een getal van ongeveer 250 voor de eerstvolgende 5 jaren, het aantal afgestudeerden in dat tijdvak op 500 kan worden gesteld en men ook met bovengenoemde 300 rekening moet houden, zijn

de vooruitzichten verre van rooskleurig. De mogelijkheid bestaat echter, dat fabrikanten die stoffen verwerken, en producten leveren, waarop chemische controle mogelijk is, hoe langer hoe meer het belang van de opnemings van een chemicus bij hun personeel zullen inzien. Ook in menige handelsonderneming is een natuurwetenschappelijk gevormde medewerker op zijn plaats, vooral indien deze zich tevens economische, administratieve en andere voor zulke zaken noodige kundigheden heeft eigen gemaakt.

Ir. Straub wees er op, dat dank zij het initiatief der Nederl. Chem. Vereniging sedert 1933 een jonge chemicus niet behoeft leeg te loopen, maar door haar bemiddeling leerzamen laboratorium-arbeid krijgen kan, zij het ook als volontair. Zijn kosten worden hem vergoed; zoonodig krijgt hij een bescheiden toelage.

Sinds 1934 wordt deze activiteit gesteund door de „Stichting tot verruiming van werkgelegenheid voor academisch gevormden”, zoodat b.v. in 1935 omstreeks 60 personen van deze regeling hebben geprofiteerd, van wie er — en dit bewijst wel het beste het nut der instelling — 30 in den loop van het jaar een gesalarieerde betrekking vonden.

Sinds kort hebben nu besprekingen van het Bestuur der Nederl. Chem. Ver. met de Afd. W. & S. van het Ministerie van Sociale Zaken geleid tot de vaststelling van een regeling, die de mogelijkheid opent, om oudere chemici, die in financieel moeilijke omstandigheden verkeerden, technisch-wetenschappelijke opdrachten te laten uitvoeren, tegen geldelijke vergoeding, als bij „arbeid in werkverschaffing”, worden uitgekeerd, dat is van f 1300.— tot f 1700.— per jaar. Deze vergoedingen zullen grotendeels komen ten laste van het Rijk, voor een kleiner deel van de opdrachtgevers en van de Nederl. Chem. Vereniging.

Bij de uitwerking der plannen is overleg gepleegd met het Bestuur der Ver. voor de Ned. Chem. Industrie.

Men stelt zich voor, van de nieuwe regeling zoowel personen te laten profiteeren, die uit maatschappelijke posities zijn ontslagen, als dezulken, die door de tijdsomstandigheden ook eenige jaren na hun studie aan Universiteit of Hoogeschool er nog niet in geslaagd zijn, een plaats in de maatschappij te verwerven. Dank zij de eenige jaren geleden door Dr. Jorissen georganiseerde Chemische Arbeidsbeurs, welke thans met het geheel der nieuwe administratie is samengesmolten, zal het niet moeilijk vallen, deze personen te vinden.

Wat de te verrichten werkzaamheden betreft, is gedacht aan de bestudeering van onderwerpen van algemeen nut en zulke die voor een bepaalde industriële onderneming van belang zijn. De uitkomsten zouden in het eerste geval worden gepubliceerd, in het tweede geval geheim gehouden worden. In overeenstemming daarmee zou in het tweede geval het percentage, dat de opdrachtgever in de vergoeding bij te dragen heeft, grooter zijn dan bij de werkzaamheden ten algemeenen nutte.

Zal op deze wijze allereerst tijdelijke hulp geboden worden aan werkloze chemici om in hun levensonderhoud te voorzien en hun vakbekwaamheid te onderhouden en te vermeerderen, anderzijds mag gehoopt worden, dat verruiming van werkgelegenheid ontstaat, indien de geplaatste chemici erin slagen, hun opdrachtgever te toonen, dat hun werkzaamheden voor de onderneming vruchtdragend zijn.

De administratie der werkverschaffing aan chemici wordt gevoerd door de „Commissie voor tewerkstelling en crisisfondsen” der Ned. Chem. Vereniging, Keizersgracht 732, Amsterdam-C., alwaar nauwkeurige inlichtingen over organisatie en voorwaarden te krijgen zijn, zoowel voor ondernemingen en instituten, die werk kunnen laten doen, als voor werklozen, die werk op zich willen nemen.

De Voorzitter dankte beide inleiders in hartelijke bewoordingen en liet duidelijk het verdienstelijke werk van Ir. Straub uitkomen in de commissie voor tewerkstelling en crisisfondsen. Hoewel de opkomst zeer behoorlijk was, had het Bestuur toch verwacht, dat bij de in Leiden studeerende chemische studenten de belangstelling in een voor hen zoo belangrijke quaestie grooter zou geweest zijn.

Twentsche Chemische Kring. Op Vrijdag 6 Maart hield Ir. R. Smit (Delft) een lezing over de behandeling van het waschgoed. Achtereenvolgens behandelde hij het sorteeren, het nummeren, het wasschen, het bleken, het drogen en het finischen.

Het sorteeren in witgoed, bontgoed, zijde en wol hangt samen met de behandeling, die het goed later zal ondergaan. Witgoed vormt de hoofdzaak van de wasch.

Het goed wordt in zakken naar de waschmachine gebracht en wel bevat iedere zak de wasch van één klant. Zak en wasch-

goed zijn gemerkt volgens het z.g. spelensysteem, waarbij een groote genummerde speld met het goed de waschmachine ingaat. In de roodkoperen binnentrommel van de waschmachine zijn secties aangebracht, welke alle één wasch bevatten. De waschmachine draait een paar slagen naar links en dan weer een paar slagen naar rechts enz., om het goed in elkaar te draaien. Eerst wordt het goed in de waschmachine met koud water voorgeweekt. Goed water is een hoofdvereischte en is op vele plaatsen van ons land zeer moeilijk te krijgen.

Ontharden van het water geschiedt vrijwel uitsluitend volgens het kalk-soda-proces. Gepermuterd water is b.v. te corrosief voor den ijzeren buitenmantel der waschmachines. Het volgens het kalk-soda-proces ontharden van water is soms te alkalisch en krijgt dan voor het passeeren van het filter een zwavelzuur-toeslag.

Het voorgeweekte waschgoed wordt met zeep-soda gewasschen volgens het twee of meer soppen-systeem bij 50°—100° C. Veel wordt z.g. waschpoeder gebruikt, dat 10 % vetzuur (olie-, palmitine- en stearinezuur) en 40 % watervrije soda bevat. De wassching met natriummetasilicaat vereischt zeer zacht water, daar de overeenkomstige calciumverbinding zeer hard en scherp is en dus de kans op mechanische beschadiging van het waschgoed verhoogt. Over deze mechanische beschadiging heeft de Rijksvezeldienst een speciaal onderzoek ingesteld, dat fraaie resultaten heeft opgeleverd en waarover spreker het een en ander mededeelde (o.a. over de z.g. zelfkantlijnen en over de controle van vele wasscherijen met behulp van proefdoeken).

Na het wasschen wordt warm en koud gespoeld (b.v. met calgon-houdend water). Het gespoelde waschgoed wordt in de machine 10 minuten gechloord met $\frac{1}{4}$ g actieve chloor per liter. Hier maken de wasscherijen dikwijls de fout, dat zij trachten door te warm te chloren (b.v. boven 30° C) een extra witte wasch te krijgen. Het wasschen en bleken wordt hoe langer hoe meer mechanisch gemaakt b.v. door het gebruik van z.g. automaten. Na het chloren volgt spoelen, centrifugeeren, drogen en finischen.

Met behulp van een film lichtte de spreker zijn, met groote aandacht gevolgde lezing toe.

PERSONALIA, ENZ.

Aan de Universiteit van Amsterdam is geslaagd voor het doctoralexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak chemie, de heer E. W. Jonker.

* * *

Aan de Universiteit te Groningen is geslaagd voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde F de heer A. B. Grevenstuk.

* * *

Aan de Universiteit te Leiden is bevorderd tot doctor in de wis- en natuurkunde, op proefschrift „Nitratie van benzylaniline en derivaten”, de heer P. van den Berg, geboren te Schipluiden.

* * *

Aan de Universiteit te Utrecht zijn geslaagd: voor het doctoralexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak pharmacie mejuffrouw J. W. E. Laanbroek; voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde L de dames M. G. P. Poell, S. D. de Ruwe en J. M. van Zanten en de heer E. J. de Jong.

* * *

Aan de Technische Hoogeschool te Delft zijn geslaagd: voor het candidaatsexamen voor scheikundig ingenieur de heer P. M. Heringa en voor het ingenieursexamen voor scheikundig ingenieur de heeren J. Dhont, R. Dooper, A. B. G. Grever, A. L. Kolb, J. J. L. Luti, W. B. Oort en W. R. Sweep.

* * *

Aan het einde van het laatste college, dat Prof. Dr. H. R. Kruyt (Utrecht) aan de Universiteit te Gent heeft gegeven, heeft Prof. Dr. J. E. Verschaffelt hem namens de faculteit der natuurkundige wetenschap bedankt voor het onderwijs, dat hij daar tijdelijk heeft gegeven. De rector magnificus overhandigde hem uit naam van de Belgische regering de versierselen van commandeur in de orde van Leopold II.

* * *

Bij Kon. besluit van 27 Maart is benoemd tot ridder in de orde van Oranje-Nassau de heer R. W. Tuinzing, scheikundige aan het Rijkslandbouwproefstation voor veevoederonderzoek te Wageningen.

* * *

Bij beschikking van den minister van onderwijs, kunsten en wetenschappen is benoemd tot conservator bij de kindergeneeskunde aan de Rijksuniversiteit te Leiden Dr. A. A. van der Dussen.

* * *

Het derde Nederlandsche Congres van leeraren in de wiskunde en de natuurwetenschappen wordt op 16 April te Utrecht gehouden in het Gebouw voor Kunsten en Wetenschappen. In de algemeene vergadering spreekt Prof. Dr. A. E. van Arkel over „Leerplan en moderne natuurwetenschappen”. In de sectie voor natuur- en scheikunde spreken o.a. Prof. Dr. A. H. W. Aten en Dr. A. L. W. de Gee.

* * *

The Institution of Petroleum Technologists organiseert van 8 tot 15 Mei 1936 een excursie naar Nederland en Duitschland, waaraan ook een beperkt aantal leden van het Kon. Instituut van Ingenieurs kan deelnemen. Voor de excursie in Nederland heeft de leiding een commissie uit genoemde vereeniging, bestaande uit Ir. W. Cool, Prof. Ir. L. A. van Royen en Prof. Dr. Ir. H. I. Waterman.

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.

Grootbedrijf zoekt, voor eventuele uitzending naar de tropen, een energieke, ongehuwde kracht, met opleiding in chemische of bacteriologische richting. Leeftijd niet boven 25 jaar. Brieven moeten met de hand geschreven zijn en vergezeld gaan van twee scherpe foto's (face en profiel), welke niet kunnen worden teruggezonden. Getikte brieven worden terzijde gelegd. Sollicitaties vóór 12 April onder letter B., aan Ned. Stichting voor Psycho-techniek, Utrecht.

Sedert lang gevestigde maatschappij ter fabricage van afgeronde en volle gesuikerde gecondenseerde melk vraagt een technicus of chemicus, op de hoogte van alle onderdeelen der fabricage; moet actief zijn, een goede gezondheid genieten en bereid te reizen, indien noodig. Brieven met volledige bijzonderheden omtrent ervaring, leeftijd, verlangd salaris, te richten aan Joshua B. Powers & Co., 616 Av. R.S. Pena, Buenos Aires, Argentina. Alle sollicitaties worden geheim gehouden; men zende geen stukken, die teruggezonden moeten worden.

Aan het Nederlandsch Lyceum te 's-Gravenhage wordt met 1 Sept. a.s. gevraagd een leeraar in de scheikunde. Het aantal uren bedroeg in het afgelopen jaar 28. Bezoldiging overeenkomstig de Rijksregeling. Brieven, liefst met uitvoerige inlichtingen, te richten tot den rector W. Reindersma, Willemstr. 40, 's-Gravenhage. Bezoeken kunnen alleen worden gebracht na uitnoodiging.

VOLONTAIRSPLAATSEN DOOR BEMIDDELING DER COMMISSIE VOOR TEWERKSTELLING EN CRISISFONDS.

De Commissie voor Tewerkstelling en Crisisfonds, Keizersgracht 732, Amsterdam C (spreekuur: Maandag en Donderdag van 1 tot 2 uur) maakt afstudeerende chemici opmerkzaam op de gelegenheid tot overleg met haar voor het vinden van een volontairsplaats in werk op door hen gewenscht gebied.

Het aantal practicanten bedroeg in Maart 27, van wie werkzaam in Hoogeschoollaboratoria 17, in praktijklaboratoria 8, in fabrieken 2.

Voor de plaatsen, die op het oogenblik te vervullen zijn, zie blz. 197.

W. Keuringsdienst van Waren te Zutphen. Onderwerp, verband houdend met het onderzoek van levensmiddelen (één of twee volontairsplaatsen). Schriftelijke aanmelding bij den Directeur van den Keuringsdienst of bij de Commissie T. & C.

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

Zie blz. 197 en 179.

**) Men raadplege ook steeds de advertenties

VRAAG EN AANBOD.

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

Ter overneming gevraagd:

Microscop.
Refractometer.
Trappensnaarschijf.
Archief v. d. Suikerindustrie in Nederl.-Indië, jaarg. 1928 en volgende jaargangen.

Ter overneming aangeboden:

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.

INGEZONDEN.

Mijnheer de Hoofdredacteur.

Artikel 2 van de Statuten van de Nederlandsche Chemische Vereeniging, laatstelijk goedgekeurd bij Kon. Besl. van 8 Maart 1933, No. 27, luidt:

„Zij stelt zich ten doel de bevordering der chemie in den ruimsten zin des woords en de behartiging van de belangen harer leden”.

Met dit artikel voor oogen begrijp ik niet, dat Drs. Ruttink (Chem. Weekblad 1936, blz. 220) luchtbescherming van de burgerbevolking (en dus ook van chemici) buiten de Nederlandsche Chemische Vereeniging wenscht te houden. Temeer is dit bevreemdend, daar art. 3 van de statuten van de voornoemde vereeniging aanvangt:

„Zij tracht dit doel te bereiken langs wettigen weg en wel door”: hier volgen nog eenige punten, waarvan punt 5 nog aangehaald mag worden:

„andere wettige middelen, die aan het doel bevordelijk zijn.”

Al deze aangehaalde artikelen suggereeren het streven van de vereeniging om de Regeering te steunen of te helpen. Indien nu de Regeering zeer laat begint met het nemen van maatregelen tot bescherming van het Nederlandsche volk, past het een wetenschappelijke vereeniging als de onze, allermintst zich afzijdig te houden.

Zeer bevreemdend is het denkbeeld, door Drs. Ruttink geopperd, dat de landsverdediging iets met politiek uitstaande heeft. Welk lot verdient een volk, dat zijn verdediging als een politieke zaak ziet? Het standpunt van de redactie (Chem. Weekblad 1936, blz. 160) en van Dr. Mattaar (Chem. Weekblad, 1936, blz. 188) verdient dan ook allermintst blaam. Hoe angstwekkend bliksem ook zijn mag, ieder is nu toch wel zoo ver, dat hij zich beschermt met middelen, door wetenschappelijk werk gevonden. Zou men niet hetzelfde doen tegen luchtaanvallen? Niet alle volken en hun regeering zijn zoo lankmoedig als ons volk en zijn regeering. Oorlog is net als bliksem een natuurverschijnsel; beide zijn zeer gecompliceerd in hun gedrag en hun uitingen. Dat Nederland spoedig een wetenschappelijke burgerluchtbescherming organiseere, gesteund door allen, die door hun opvoeding daartoe in staat zijn.

Met vriendelijken dank voor de verleende plaatsruimte.

Hoogachtend,

Rotterdam, 4 April 1936.

J. J. DE HAAS.