

CHEMISCH WEEKBLAD

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

Hoofredacteur: Dr. W. P. JORISSEN, Leiden, Zoeterwoudsche Singel 18,
(part. adres: Hooge Rijndijk 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 (secretaris).

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. — Ledenlijst 1936. — Aanbieden betrekkingen, werk, subsidies, enz. — Dr. Ir. P. H. Hermans, Antieke en moderne radicaalchemie. — Normaalblad. (Rauwe houtolie voor de bereiding van vernis). — Personalialia, enz. — Correspondentie, enz. — Plaatsing in werkverschaffing door bemiddeling der Commissie voor Tewerkstelling en Crisisfonds. — Gevraagde betrekkingen. — Vraag en aanbod.

MEDEDEELINGEN VAN HET ALGEMEEN BESTUUR DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

Nieuwe leden.

De in het Chemisch Weekblad van 9 Mei 1936 onder 125—126 genoemde candidaat-leden zijn thans aangenomen als gewone of buitengewone leden.

Candidaat-lid:

137: Proost (drs. W.). Amsterdam-Z., Reinier Vinkeleskade 54; voorgesteld door Dr. J. Overhoff te Amsterdam en Dr. T. v. d. Linden te Hilversum.

Veranderingen aan te brengen in de ledenlijst.

(Opgaven voor deze rubriek uitsluitend aan het Secretariaat te zenden).

- Blz. 26: Bergh (Jhr. Dr. V. H. van den), Amersfoort, Prinses Marielaan 16.
„ 29: Brandis (Prof. Ir. G. A. Brender à), den Haag, Cremerweg 2.
„ 33: Collins (Dr. Ed.), Haarlem, Bröderodestraat 8.
„ 40: Goethals (Dr. C. A.), Rotterdam-C., Beukelsdijk 101 (tijdelijk).
„ 41: Groeneveld (Ir. F.), den Haag, Riouwstraat 206.
„ 54: Krom (drs. C. J.), Maartensdijk (U.), Holl. Rading O. zijde 42.
„ 64: Overbeek (drs. J. Th. G.), Utrecht (Tuindorp), van Bemmelenlaan 42, ass. b. d. fysische chemie.
„ 68: Romeyn (W.), chem. cand., Rotterdam-N., Bergweg 245.
„ 79: Vles (Dr. Ir. S. I.), Uccle (bij Brussel), 20 Avenue Sumatra.
„ 83: Winter (Ir. J. E.), s.f. Tegowangi bij Paree (N.O.-I.).

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

- Blz. 29: Bosschietier (drs. G.), Rijnsburg, Kerkstraat 24.
„ 49: Jong (Ir. J. J. de), Amsterdam-Z., v. Tuyll v. Serooskerkenplein 24.
„ 52: Koelensmid (Ir. W. A. A. Blanche), Oss, Floraliastraat 37, desk. v. h. bijzonder Vetbesluit.
„ 73: Snepvangers (Mej. Ir. L. W.), den Haag, Beeklaan 460.
„ 83: Wicherlink (Ir. E. D. H.), Overveen, Julianalaan 43.

* * *

Het Secretariaat zal van 20 Augustus tot 1 September a.s. gesloten zijn. Daarna is het adres: den Haag, Willem Witsenplein 6.

* * *

Ledenlijst 1936.

Zooals de Voorzitter in de Huishoudelijke Vergadering van 16 April j.l. heeft medegedeeld, is de verschijning van de nieuwe ledenlijst vertraagd door drukke werkzaamheden op het secretariaat gedurende de eerste maanden van dit jaar. Er wordt thans met kracht aan de samenstelling van de nieuwe lijst gewerkt, zoodat zij op 1 September a.s. zal kunnen verschijnen. Deze datum is gekozen, omdat hij samenvalt met de adresverandering van het Secretariaat, dat dan gevestigd zal worden in het gebouw van den Octrooiraad, Willem Witsenplein 6 te 's-Gravenhage.

Adresveranderingen, enz., die tot en met 1 Augustus a.s. binnenkomen, kunnen nog in de nieuwe ledenlijst worden vermeld. Na dien datum inkomende opgaven zullen worden verzameld en eerst na de verschijning van de nieuwe ledenlijst, waarschijnlijk in de aflevering van 12 September a.s., worden gepubliceerd.

Leden, wier titel, adres en/of beroep niet of niet volledig op het secretariaat bekend zijn, worden dringend uitgenodigd, de gewenschte veranderingen of aanvullingen vóór 1 Augustus a.s. aan ondergeteekende op te geven, opdat de nieuwe lijst zoo nauwkeurig mogelijk zal zijn.

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

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

Bij de N.V. De Vlamovenstraatklinker te Zeist, vacceert de betrekking van directeur. Sollicitatiestukken worden ingewacht bij Ir. J. van Thiel de Vries, Hôtel Carabain, Geldermalsen. Bezoeken eerst na oproep.

* * *

Een fabriek op organisch-synthetisch gebied is bereid, met een geringe toelage, twee jonge academisch gevormde chemici als volontair te plaatsen. Brieven onder motto „synthese” aan de Chem. Arbeidsbeurs, Keizersgracht 732, Amsterdam.

* * *

De Textielschool te Tilburg vraagt per 1 Sept. a.s. een leeraar in de appretuurvakken voor dag- en avondschool. Salaris volgens rijksregeling. Zie verder de adv. in No. 28.

* * *

Chemische fabriek in de nabijheid van Utrecht vraagt een bedrijfschemicus (Dr., Drs. of Ir.) met ten minste eenige jaren bedrijfservaring. Zie verder de adv. in No. 28.

Volontairsplaatsen door bemiddeling der Commissie voor Tewerkstelling en Crisisfonds,

zie blz. 428.

**) Men raadplege ook steeds de advertenties

ANTIEKE EN MODERNE RADICAALCHEMIE *)

door

P. H. HERMANS.

„If we take any idea which is abstract and incomplete, we find, on examination, that if we forget its incompleteness, we become involved in contradictions; these contradictions turn the idea in question into its opposite, or antithesis; and in order to escape, we have to find a new less incomplete idea, which is the synthesis of our original idea and its antithesis." Bertrand Russel, The problems of philosophy. London, 1932, pg. 222.

1790—1900.

Lavoisier, die door het aan het licht brengen van de overheerschende rol van de zuurstof bij de verbrandingsverschijnselen, het duistere tijdperk van de phlogistonchemie afsloot en door een consequent gebruik van de balans de grondlegger van de wetenschappelijke chemie werd, zag begrijpelijkerwijze de chemie in de eerste plaats als een chemie van de zuurstof. Met de rol van de zuurstof bracht hij het algemeene in de vele bijzonderheden der chemische feiten.

De grondstoffen verbinden zich met zuurstof tot basen ofwel tot zuren. Deze bestanddeelen der stoffen, in zijn systeem op het tweede plan staande, noemt hij de rest „*le radicale*". De zuren en basen verbinden zich onderling weer tot zouten.

Stikstof is het radicaal van salpeterzuur, koolstof dat van koolzuur. Laten we Lavoisier zelf aan het woord ¹⁾: „J'ai déjà fait observer, que dans le règne minéral presque tous les radicaux oxidables et acidifiables étaient simples; que dans le règne végétal au contraire et surtout dans le règne animal il n'en existait presque pas qui ne fussent composées au moins de deux substances, d'hydrogène et de carbone; que souvent l'azote et le phosphore s'y réunissaient, et qu'il en résultait des radicaux à quatre bases."

Ziedaar niet alleen reeds de kern van de „dualistische" theorie van de chemische verbindingen, maar ook den oorsprong van de organische chemie als de chemie van de „complexe radicalen", van de „samen-gestelde elementen" zou men eenigszins paradoxaal kunnen zeggen. Zooals dikwijls, bleven ook in dit geval de woorden en gedachten van een groot man in hun grondvorm geruimen tijd voortleven, ook nadat de experimenteele feiten dit steeds moeilijker maakten. Op dezelfde grondslagen zou Berzelius later voortbouwen. In de organische chemie nemen atoomcomplexen de rol over van de atomen uit de minerale chemie. Op deze, als element fungeerende, atoomcomplexen ging de naam radicalen over.

Nadat Berzelius, steunend op den voor-arbeid van Gay-Lussac en Thénard, de omslachtige en weinig nauwkeurige analysemethoden, door Lavoisier op organische stoffen toegepast, zoo belangrijk verbeterd had, dat hij erin slaagde het record van 14 analyses per jaar te bereiken, vermeederde snel de kennis over de samenstelling der organische verbindingen. Een mijlpaal op den weg der radicalen werden de studies van Gay-Lussac over het blauwzuur (1815). In het cyaan, dat in zijn verbindingen met waterstof en metalen de grootst mogelijke analogie met het element

chloor vertoonde en dat zelfs als cyaangas in vrijen toestand geïsoleerd kon worden, had men een zoo schoon voorbeeld van een radicaal als men het zich maar kon wenschen.

Nadat Berzelius door een reeks fraaie experimenten ook bij organische verbindingen de wet van de constante en multiële proporties bevestigd had gevonden, stelde hij in 1817 een radicaal-theorie op die in wezen op de reeds door Lavoisier uitgesproken gedachten neerkwam. Hij leerde, dat „in der anorganischen Natur alle oxydierten Körper ein einfaches Radical haben, während dagegen alle organischen Substanzen aus Oxyden mit zusammengesetztem Radical bestehen" ²⁾.

Een theorie van Gay-Lussac over de constitutie van alcohol en zijn derivaten, de z.g. aetherintheorie, kwam in wezen op soortgelijke gedachten neer, al gold ze in haar tijd niet als radicaaltheorie. Gay-Lussac had gevonden, dat de dampdichtheid van alcohol gelijk is aan de som van de dampdichtheden van het olievormend gas (aethyleen) en van water. Hij vatte alcohol en zijn derivaten op als verbindingen van aethyleen en vergeleek die met de verbindingen van ammoniak, dat men door zijn analogie met de alkalimetalen ook als samengesteld radicaal had leeren zien ³⁾.

Olievormend gas	C_2H_4 ⁴⁾	ammoniak	NH_3
alcohol	$C_2H_5 + H_2O$	ammoniumhydroxyde	$NH_3 + H_2O$
chloroäethyl	$C_2H_4 + HCl$	salmiak	$NH_3 + HCl$
mercaptaan	$C_2H_4 + H_2S$	ammoniumsulfide	$NH_3 + H_2S$

De theorie werd uitgebreid tot propyleen, butyleen enz. en speelde vooral in Frankrijk een rol. Later zouden Berzelius en Liebig in deze verbindingen het radicaal aethyl, propyl enz. aannemen.

Tot het midden van de 18e eeuw speelt de theorie van de complexe radicalen nu eens in deze dan weer in gené modificatie een groote rol in de ontwikkeling van de organische chemie. Zijn alle organische zuren van éénzelfde radicaal afgeleid? Zoo neen, hoeveel verschillende radicalen zijn er dan in verscholen? Wat zijn de radicalen van de koolhydraten, van de vetten? Hoeveel radicalen kunnen in een verbinding voorkomen? Zijn de radicalen inderdaad op zichzelf afgesloten eenheden of kunnen zij nog een verandering ondergaan? Deze en soortgelijke vragen doen zich met tal van varianten de een na de ander voor en houden de scheikundigen tot omstreeks 1860 theoretisch bezig en telkens weer een weinig gewijzigde hypothesen komen er uit voort.

Een geweldige prikkel tot de verdere ontwikkeling van de radicaal-idee leverde de monumentale studie van Liebig en Wöhler over de benzoylverbindingen. Uitgaande van de olie van bittere amandelen (hieruit is benzaldehyd te verkrijgen) toonden zij aan, dat deze stof successievelijk kon worden omgezet in een reeks verwante verbindingen, waarin steeds de ingewikkelde atoomgroep C_7H_5O onveranderd overgaat:

benzaldehyde	$C_7H_5O \cdot H$
benzoylchloride	$C_7H_5O \cdot Cl$
benzoylcyanide	$C_7H_5O \cdot CN$
benzoëzuur	$C_7H_5O \cdot OH$
benzamide	$C_7H_5O \cdot NH_2$

²⁾ Lehrbuch der Chemie, 2. Aufl., 1817, I, pg. 544.

³⁾ Graham Otte, Lehrbuch der Chemie, 2. Aufl., 1844, I, pg. 404.

⁴⁾ De aequivalentsymbolen van dien tijd zijn omgeschreven in atoomformules.

*) Voordracht gehouden voor den Chemischen Kring Breda op 7 April 1936.

¹⁾ Traité élémentaire de Chimie, 1793, pg. 251.

Hier vertoonde zich een vergaande analogie met het gedrag van enkelvoudige radicalen (metalen). Berzelius, ten zeerste enthousiast over deze ontdekking, zag hiermede een nieuwe dageraad aanbreken⁵⁾ en werkte direct de radicaaltheorie verder uit. Ook Dumas, de nestor der Fransche chemici, verklaarde zich in 1837 onder den indruk van deze feiten een aanhanger van de radicaaltheorie te zijn geworden. Laurent, die spoedig een van de verbitterdste tegenstanders daarvan zou worden, deelde in 1835⁶⁾ mede het benzoylradicaal zelve te hebben gemaakt. Hij had natuurlijk het benzil, dibenzoyl, in handen gehad. De Italiaan Piria beschreef kort daarop het radicaal salicyl. Zoo kon men dan in een bekend leerboek der chemie⁷⁾ lezen: „So viele zusammengesetzte Radicale es also gibt, so viele Elemente zur Bildung organischer Körper sind vorhanden.”

Maar deze eenheid van zienswijze onder de leidendes chemici duurde niet lang. Merkwaardige feiten kwamen eerst hier en daar en dan in steeds grooter getal aan het licht, die er toe moesten leiden de onveranderlijkheid der radicalen en de dualistische opvattingen prijs te geven.

Regnault vond al in 1835 dat aethyleenchloride $C_2H_4 \cdot Cl_2$ door alcoholische kali gesplitst wordt in C_2H_3Cl en HCl . Noch de aetherintheorie, noch het aethylradicaal konden hier een inzicht geven. Was dan C_2H_3 het ware radicaal? De aanhangers van de radicaaltheorie trokken zich prompt op deze linie van defensie terug. Maar al 15 jaar geleden had Faraday door inwerking van chloor op aethyleenchloride de stof C_2Cl_6 verkregen. Hoe zat het hier dan met het radicaal? Dumas ontdekte dat door inwerking van chloor op azijnzuur een zuur met geheel analoge eigenschappen kan worden verkregen, waarin drie waterstofatomen door chloor zijn vervangen en Laurent ontdekte soortgelijke feiten. (Substitutie-theorie van Dumas-Laurent.)

De vraag moest worden opgeworpen, of chloor, zuurstof en andere „electronegatieve” elementen al of niet in de radicalen kunnen intreden. Liebig en Berzelius verzetten zich eerst heftig tegen de veronderstelling van de veranderlijkheid der radicalen. Om aan de evidentie der feiten te ontkomen, ging Berzelius alle formules omschrijven. Hij, die eerst het zuurstofhoudende benzoylradicaal met zooveel enthousiasme begroet had, acht nu het aannemen van zuurstofhoudende radicalen geheel ontoelaatbaar: „Eine solche Ansicht ist derselben Art, wie man die schwefeligen Säure für das Radical der Schwefelsäure ansehen wollte. Ein Oxyd kan kein Radical sein. Es liegt im Begriff des Wortes „Radical”, dass es den Körper bedeutet, welcher in dem Oxyd mit Sauerstoff verbunden ist”⁸⁾. Hier zien wij in Berzelius weer de eerste voorstellingen van Lavoisier herrijzen. Benzaldehyd, eerst $C_7H_5O \cdot H$, werd nu $C_7H_6 \cdot O$ tetrachlooraether $C_2H_6 \cdot O + C_2Cl_4$.

Maar noch autoriteit, noch welsprekendheid, noch creatie van nieuwe formules konden den loop der dingen tegenhouden. Het feitenmateriaal van de substituties bracht Dumas en Laurent tot de opstelling

van geheel nieuwe theorieën over den opbouw der verbindingen, die bekend zijn als de Typentheorie en de Kerntheorie (1836—1839).

Deze kwamen op het volgende neer:

1. De elementen in een verbinding kunnen dikwijls door aequivalente hoeveelheden van andere elementen vervangen worden, of door groepen van elementen, die de rol van elementen spelen.

2. De aldus gesubstitueerde verbinding behoudt zijn chemisch type en het nieuw ingetreden element speelt daarin dezelfde rol als het vervangen element.

3. De eigenschappen van een verbinding worden bij voorkeur door de ligging der deeltjes en in mindere mate door derzelve aard bepaald.

Deze ideeën waren zoo revolutionnair, dat daarnaast een redelijke definitie van wat dan wel een radicaal is, niet meer te geven was en zij werden door zoodanig feitenmateriaal gesteund, dat ook het spoedig daarop volgend klassieke onderzoek van Bunsen over het kakodylradicaal de steeds sterker opkomende twijfel aan de radicaaltheorie niet meer kon tegenhouden. Het oxyde van dit radicaal $(C_2H_6As)_2O$ werd geïsoleerd uit de „vloeistof van Cadet” en dit gedroeg zich nu frappant analoog aan een metaaloxys; een chloride, cyanide en andere derivaten werden bereid, terwijl als het sluitstuk zelfs het vrije kakodyl zelf (dat, zooals wij thans weten, het dikakodyl was) door inwerking van zink op het chloride, kon worden geïsoleerd. Dit was nu nog eens een prachtig voorbeeld van een „complex-element”.

Tevergeefs weer begroette Berzelius dit „ware organische element” van Bunsen als redder in den nood en noemde bij deze ontdekking een curus triumphalis, die Dumas’ barricades van bizarre speculaties rechtstreeks omver zou loopen; tevergeefs ging hij ook voort met het verzinnen van nieuwe steeds vreemdere radicaalformules, waarin tenslotte zelfs langzamerhand ideeën van de substitutie-theorie werden overgenomen.

Nog slechts korten tijd zou de radicaaltheorie in nog wonderlijker vormen (gepaarde radicalen, Kolbe) op vreemdsoortige wijze met substitutiegedachten gebastaardeerd, Berzelius overleven. Het ligt niet in ons plan om op deze plaats een schildering te geven van den stand van de theoretische organische chemie in deze twee middelste decennien der 19e eeuw, een periode, waarover men spreken kan als van een geweldig crisis-tijdperk met een ware chaos van theorieën en hypothesen, waarin via de typentheorie van Gerhard en de theorie van de „waardigheid” der radicalen en atomen eindelijk, begunstigd door de herontdekking van het beginsel van Avogadro, het verlossende licht van de valentie-leer zou doorbreken. Bespreken wij alleen nog in verband met ons thema enkele pogingen ter isolering van radicalen.

Omstreeks 1850 trachtten Kolbe en Frankland in Bunsens laboratorium de alkoholradicalen te isoleren. Door verhitting van aethylcyanide met kalium kregen ze tot hun verwondering een stof van de samenstelling CH_3 , die ze voor methyl aanzagen (aethaan). Om dit te verifiëren, kwam Kolbe tot zijn beroemd geworden onderzoek over de electrolyse van azijnzure zouten. Azijnzuur was een dualistische verbinding van methyl met oxaalzuur en dus verwachtte hij bij de electrochemische splitsing methyl.

⁵⁾ Berzelius stelde zelfs voor het nieuwe radicaal Proine (van *πρωί* des morgens) te noemen.

⁶⁾ Ann. chim. 59, 397 (1835).

⁷⁾ Graham Otto, Lehrbuch, 1844, I, pg. 409.

⁸⁾ Lehrbuch, 5 Aufl. I, pg. 674.

Inderdaad werd aan de anode hetzelfde gas CH_3 verkregen. Het methylradicaal was gevonden!

Frankland verkreeg door verhitten van aethyljodide met zink in toegesmolten buizen een gas van de samenstelling C_2H_5 (butaan), dat hij voor het aethylradicaal hield; uit methyljodide verkreeg hij op overeenkomstige wijze het methyl(aethaan). Reeds dadelijk werd de interpretatie dezer proeven door andere chemici bestreden (Gerhardt, Laurent, Hoffmann), die verdubbeling der formules eischten. Het methyl van Kolbe en Frankland zou in waarheid niets anders dan het dimethyl zijn. Kolbe en Frankland verweerden zich door te zeggen, dat — indien dit al zoo was — dimethyl nog geen aethaan behoefde te zijn. Aethaan was aethylwaterstof $\text{C}_2\text{H}_5\text{H}$ en dimethyl was slechts een isomeer daarvan. Pas in 1864 bewees Schorlemmer de identiteit van deze beide stoffen.

Intusschen begonnen de constitutie-ideeën zich zoozeer te ontwikkelen, dat de vraag of radicalen al of niet een reël bestaan hebben en al dan niet in vrijen toestand geïsoleerd kunnen worden, van secundair belang werd. Niet de samenstelling en aard van het radicaal, maar de architectuur van het molekule wordt het aloverheerschend vraagstuk. De valentietheorie en de vierwaardigheid van de koolstof, de leer der koolstofketens (Kekulé, Couper) vereenigen de vele moeizaam aan het daglicht gebrachte waarheidselementen tot één machtig en gezuiverd geheel; de hedendaagsche structuurleer werd geboren. De oude strijdvrage, of organische radicalen al of niet kunnen bestaan, verliest geheel haar betekenis. Niet de functie van bepaalde atoomgroepen, niet die van reële of imaginaire radicalen, maar de functie van ieder atoom in het molekule wordt het centrale vraagstuk.

Als koolstof altijd vierwaardig is, kunnen vrije radicalen niet bestaan, want zij zouden een tri- of divalent C-atoom bevatten. Tracht men een „radicaal” als methyl te isoleeren, dan ontstaat er een onverzadigd molekule, zoodat de moleculaire formule verdubbeld wordt; geen trivalent C-atoom blijft over. Er zijn geen vrije radicalen!

Blijft het woord „radicaal” nog in gebruik, dan wil men daarmede slechts een bij bepaalde omzettingen bij elkaar blijvende groep van atomen, meestal een koolwaterstofrest, aanduiden voor doeleinden van systematiek en nomenclatuur. De laatste 40 jaar van de 19e eeuw komt hierin geen verandering meer en blijft de valentieleer de betrouwbare gids voor de geweldige ontwikkeling van de organische chemie en de organische synthese, met de constante vierwaardigheid van de koolstof als hoeksteen.

1900—1929.

In 1900 verschijnt er in Amerika van de hand van Gomberg ⁹⁾ een verhandeling met den opzienbaren titel „Triphenyl methyl, an Instance of Trivalent Carbon”, in latere jaren gevolgd door vele andere studies van den ontdekker, Schmidlin, Schlenk, Wieland e.a., die de realiteit der trivalente koolstof en daarna ook die van divalente stikstof en monovalente zwavel en monovalente zuurstof op onaanvechtbare wijze staven.

De binding tusschen koolstofatomen is niet altijd even stevig. In bepaalde gevallen, met name als

⁹⁾ J. Am. Chem. Soc. 22, 757 (1900).

men de aangrenzende C-atomen direct of via een geconjugeerde dubbele binding belast met drie aromatische kernen, wordt die binding zoo zwak, dat dissociatie kan optreden. Deze feiten zijn veel beschreven en thans overbekend en wij willen er niet langer bij stilstaan dan om ons de vraag voor te leggen, of de naam „vrije radicalen”, die zich in de literatuur voor deze verbindingen heeft ingeburgerd, recht van bestaan heeft. Zijn dit nu eindelijk echte vrije radicalen?

Wij zouden hierop willen antwoorden: Dit is een kwestie van definitie. Indien men een radicaal definieert als een koolwaterstof, waarin een koolstofatoom voorkomt met een „valentie” lager dan vier ¹⁰⁾, dan luidt natuurlijk het antwoord bevestigend. Maar kan men zich niet even voldaan gevoelen met driewaardige koolstof? Waarom zou het element koolstof, evenals andere elementen niet onder bepaalde omstandigheden een valentiewisseling kunnen vertoonen? Is er zoo'n groot verschil tusschen de dissociatie van hexaphenylaethaan in twee molekulen triphenylmethyl en de dissociatie van stikstof tetroxyde in twee molekulen NO_2 (waarbij eveneens een kleurverdieping plaats heeft)?

Maar hoe men hier ook tegenover staat, een feit is, dat, na 1900, men zich weer meer van den ijzeren regel der quadrivalente koolstof waagt los te maken en men de radicalen op verschillende wijzen ziet herleven. Zouden andere „vrije radicalen”, nog onbestendiger dan de triarylmethylen, niet als deeltjes met korten levensduur een rol kunnen spelen bij chemische omzettingen? Men tracht het verloop van reacties te „verklaren” door het aannemen van vrije radicalen als tusschenproducten. De radicalen worden opnieuw een object van hypothesen en — vele speculaties ¹¹⁾. Maar ook serieuze onderzoekingen, om het optreden van radicalen bij chemische reacties aan te toonen, zijn ondernomen. Zoo heeft bijv. niemand minder dan Wieland hieraan een groot aantal studies gewijd, waarbij zoowel dubbele omzettingen, zooals bijvoorbeeld de reactie van zilverzouten der carbonzuren met jodium ¹²⁾, als thermische ontledingen van stoffen als azoverbindingen ¹³⁾ en diacylperoxyden ¹⁴⁾ werden onderzocht, zonder nochtans positieve aanwijzingen voor een reële rol van de radicalen op te leveren. Zelinsky schrijft de oorzaak van een heftige explosie, bij een onderzoek verkregen, toe aan het optreden van een cyclohexyl-biradicaal ¹⁵⁾.

Zoo kon Gomberg 27 jaar na zijn ontdekking van het triphenylmethyl zeggen: „Hitherto the definitely recognised units in chemistry have been: atoms, molecules, ions and electrons. And now, in addition to these four, chemistry, it seems, has to take into account a fifth entity—radicals” ¹⁶⁾. Vandaag moet men dit zelfs zeer positief onderstrepen.

1929 tot heden.

In het jaar 1929 publiceerden Paneth en Hofeditz een verhandeling over het vrije methylradicaal, waar-

¹⁰⁾ Zie b.v. Hückel, Theoret. Grundlagen der org. Chemie, 1. Aufl., I, 124.

¹¹⁾ Hückel loc. cit., I, 238.

¹²⁾ Ann. 446, 49 (1925).

¹³⁾ Ann. 514, 145 (1934).

¹⁴⁾ Ann. 480, 157 (1930); 513, 93 (1934).

¹⁵⁾ Ber. 60, 1107 (1927).

¹⁶⁾ Chandler Lecture, Columbia University, 16 Dec. 1927.

van zij het bestaan als een gas met een zeer korten levensduur onomstootelijk konden aantonen. Dit onderzoek werd ingegeven door studies over de atomaire waterstof en inderdaad vertoonen de vrije radicalen van Paneth een zoo groote overeenkomst in gedrag met atomaire waterstof, dat men onwillekeurig weer moet terugdenken aan de denkbeelden der oude meesters, die in de radicalen de atomen van de organische chemie zagen.

Atomaire waterstof kan op verschillende wijzen worden verkregen¹⁷⁾: Langmuir had reeds in 1912 gevonden¹⁸⁾, dat in de omgeving van in een waterstofatmosfeer op hooge temperatuur verhitte wolframdraden atomaire waterstof door zijn sterk reduceerende werkingen was aan te toonen en wist uit verdere waarnemingen de ligging van het evenwicht $H_2 \rightleftharpoons H + H$ bij verschillende temperaturen af te leiden.

In 1920 vond Wood¹⁹⁾, dat men uit ontladingsbuisen, waarin vochtige waterstof bij ca. 1 mm druk aan elektrische ontladingen wordt blootgesteld, een gas kan aftappen met een gehalte tot 20 % aan atomaire waterstof, een methode, die sindsdien bij preparatieve onderzoeken het meest wordt toegepast.

Cario en Frank²⁰⁾ vonden in 1922 een derde methode, die door Taylor verbeterd werd²¹⁾, n.l. door belichting van, met een weinig kwikdamp beladen, waterstofgas met licht van de golflengte 2537.7 Å (kwik-resonantiestralning). Volgens de methode van Wood werden ook vrije zuurstofatomen en hydroxylgroepen verkregen²²⁾.

De met vrije waterstofatomen beladen waterstof vertoont sterk reduceerende werkingen, zooals reductie van metaaloxiden²³⁾, ontkleuring van kleurstoffen als indigo, oranje II²⁴⁾, reductie van azobenzol tot hydrazobenzol en tot aniline²⁵⁾.

De vrije waterstof- en zuurstofatomen hebben slechts een zeer korten levensduur, die bij 0.5 mm druk ongeveer 1/3 sec bedraagt. Door het verdunde gas uit de Woodsche ontladingsbuis met groote snelheid weg te zuigen, kan men echter de aanwezigheid der vrije atomen nog op grooten afstand daarvan aantonen. Een levensduur van 1/3 sec is nog een verwonderlijk langen tijd, indien men in aanmerking neemt, dat een gasdeeltje bij kamertemperatuur en 0.5 mm druk nog 10^8 botsingen per seconde ondergaat. De verklaring, dat in een gas, bestaande uit een mengsel van H_2 en H, de H-atomen zich niet spoediger weer tot H_2 hereenigen, is gelegen in het feit, dat exotherme reacties, waarbij twee deeltjes zich bij een botsing tot een nieuw molekule zouden vereenigen, in het algemeen niet mogelijk zijn²⁶⁾.

¹⁷⁾ Voor een overzicht tot het jaar 1927 zie Bonhoeffer, *Ergebn. der exakten Naturwiss.* 1927, p. 201.

¹⁸⁾ *Trans. Electrochem. Soc.* 20, 225 (1911); 29, 294 (1916); *J. Am. Chem. Soc.* 34, 860, 1310 (1912); 36, 1708 (1914); 37, 417 (1915); 38, 227, 1145 (1916); *Gen. Elec. Rev.* 16, 962 (1913); 29, 159 (1926).

¹⁹⁾ *Proc. Roy. Soc. London* 97, 455 (1920); 102, 1 (1923); *Phil. Mag.* 42, 729 (1921); 44, 538 (1922).

²⁰⁾ *Z. Physik* 11, 161 (1922).

²¹⁾ *J. Phys. Chem.* 30, 1634 (1926).

²²⁾ Zie Bay en Steiner, *Z. physik. Chem.* 3 B, 149 (1929) en vooral Harteck en Kopsch, *Z. physik. Chem.* 12 B, 327 (1931); verg. ook ²⁵⁾ p. 3290.

²³⁾ Bonhoeffer, *Z. physik. Chem.* 113, 199 (1924).

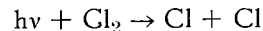
²⁴⁾ Copaux, Perepot en Hocard, *Bull. soc. chim.* [4] 37, 141 (1925).

²⁵⁾ Urey en Lavin, *J. Am. Chem. Soc.* 51, 3286 (1929).

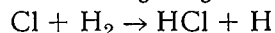
De reactie $H + H \rightarrow H_2 + 117.3 \text{ cal}$ kan niet op deze eenvoudige wijze in de gasfase verlopen; daartoe is in het algemeen een samentreffen van 2 H-atomen met een derde deeltje noodig, dat de vrijkomende energie kan opnemen, hetzij als kinetische energie of in anderen vorm. De reactie kan ook op den wand plaats vinden, b.v. wanneer een waterstofatoom op een reeds op den wand geadsorbeerd H-atoom treft. (De toestand van den wand is dan ook bij deze proeven belangrijk. Soms vertoont de wand actieve plaatsen, waar onder lichtverschijnselen en warmte-ontwikkeling de hereeniging van H-atomen plaats vindt. Glas- en kwartswanden kunnen in genoegzame mate onwerkzaam gemaakt worden, indien voldoende waterdamp aanwezig is.) Brengt men een platinadraadje in het gas aan, dan werkt dit sterk katalytisch op de hereenigingsreactie en kan door de ontwikkelde warmte gloeiend worden. Bij de temperatuur van vloeibare lucht is de adsorptie aan den glaswand zoo sterk, dat de wandreactie een groote rol gaat spelen. Een op -190° gekoelde buis laat dan ook geen atomaire waterstof passeeren.

Bij kamertemperatuur en 1 at druk ondergaat een gasdeeltje 6×10^9 botsingen, waaronder 6×10^6 gelijktijdige ontmoetingen van drie deeltjes zijn. Bij verlaging van den druk neemt het aantal twee-botsingen evenredig met den druk, het aantal drie-botsingen echter met het vierkant van den druk af. Een waterstofatoom in een waterstof-atomengas zal dus bij 1 mm druk nog slechts $6 \times 10^6 : 760^2$ drie-botsingen ondergaan, hetgeen ongeveer 10 is. Indien iedere drie-botsing tot resultaat leidt, zal dus de levensduur van een waterstofatoom in de grootte-orde van 0.1 sec moeten liggen, hetgeen goed met de experimentele waarde van 1/3 seconde klopt²⁷⁾.

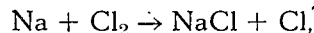
De vrije atomen spelen tegenwoordig bij de interpretatie van het verloop van gasreacties een groote rol^{27a)}. Zij worden door een of ander primair proces gevormd en kunnen dan aanleiding geven tot „ketting-reacties”. Het is al lang bekend, dat bij de fotochemisch verlopende chloorknalgas-reactie de wet van Einstein niet opgaat, maar dat één lichtquant de vorming van een zeer groot aantal (10^5) zoutzuurmolekulen ten gevolge kan hebben. Men kan aannemen, dat de absorptie van één lichtquant eerst als primair proces de vorming van 2 vrije chlooratomen ten gevolge heeft:



waarop een reactieketting volgt:



De ketting komt pas tot een afsluiting, wanneer het vrije atoom, de „drager” van den ketting, verdwijnt, b.v. door het treffen van den wand of door vereeniging met een ander vrij atoom ter gelegenheid van een drie-botsing. Dergelijke reactieketens kunnen in chloorknalgas ook aan den gang worden gebracht door inbrengen van een weinig natriumdamp. Het primaire proces is hier dan:



²⁶⁾ Herzfeld, *Z. Physik* 8, 132 (1922); verg. l'orn en Franck, *Ann. Physik* (4) 76, 225 (1925); Kassel, *J. Am. Chem. Soc.* 53, 2143 (1931).

^{27a)} Zie b.v. het aanslaan van Na-atomen door atomaire waterstof (noot ¹⁷⁾).

²⁷⁾ Bonhoeffer, *Z. physik. Chem.* 113, 199 (1924).

diens medewerkers³⁴⁾, heeft iederen twijfel aan de juistheid van de interpretatie door Paneth gegeven, weggenomen. Door Rice werd tevens een groote vereenvoudiging in de apparatuur gebracht. Hij toonde aan, dat men inplaats van waterstof als draaggas evengoed stikstof of koolzuur en zelfs waterdamp kon gebruiken. In het laatste geval zijn geen krachtige pompen meer noodig om het draaggas af te zuigen en op 1 mm druk te houden en kan dit door condensatie geschieden. Rice vond ook, dat vrije radicalen kunnen worden verkregen uit een groot aantal organische stoffen, indien men den damp daarvan bij ongeveer 1 mm druk door een op 800—1000° verhit gedeelte van de reactiebuis laat stroomen, zoo bijv. uit propaan, butaan, aceton, aether en vele anderen^{34a)}. Hierbij ontstaat bijna uitsluitend het methylradicaal. Rice gebruikt voor de identificatie van de radicalen kwikverbindingen. Door inwerking op kwik worden eerst dialkylkwikverbindingen verkregen, die later door inwerking op HgBr_2 of HgI_2 in de goed gekristalliseerde verbindingen RHgBr resp. RHgI kunnen worden omgezet, waarvan de fysische eigenschappen en de Debye-Scherrer-diagrammen goed bekend zijn³⁵⁾.

Ook in een elektrische ontladingsbuis volgens de methode van Wood kunnen uit dampen van organische stoffen vrije radicalen ontstaan³⁶⁾.

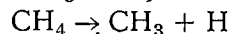
Rice vond dat tellurium-spiegels bijzonder geschikt zijn als reagens op vrije radicalen. Terwijl bij het werken met lood, zink, tallium, cadmium en antimoon-spiegels ieder spoor van zuurstof zorgvuldig moet worden vermeden, omdat de spiegels hierdoor inactief worden (vermoedelijk door de vorming van een oxydhuidje) is tellurium ongevoelig voor sporen zuurstof (waarschijnlijk door de vluchtigheid van TeO_2). Met methylradicalen ontstaat de gemakkelijk herkenbare, dieproode verbinding $\text{CH}_3 \cdot \text{Te} \cdot \text{Te} \cdot \text{CH}_3$, die bij 19.5° smelt³⁷⁾. Met behulp van tellurium werd ook het bestaan van het methyleenradicaal CH_2 ontdekt³⁸⁾. Tellurium reageert met CH_2 onder vorming van een vaste, roode, niet vluchtige stof, die zich direct achter den spiegel afzet en de samenstelling $(\text{TeCH}_2)_x$ vertoont (polymeer telluuroformaldehyde). Het CH_2 ontstaat wanneer met aetherdamp of butaan gemengde dampen van diazomethaan CH_2N_2 bij lagen druk door een op ongeveer 450° verhitte buis worden gevoerd. CH_2 reageert wel met Te, Se, Sb en As en niet met Zn, Cd, Hg, Pb, Bi. Bij hogere temperaturen (650°) vindt men weer uitsluitend methyl in den vorm van $\text{Te}_2(\text{CH}_3)_2$ ^{38a)}.

Uit recente onderzoeken blijkt overduidelijk, dat de vrije radicalen, evenals waterstof-, zuurstof- en stikstofatomen, aanleiding kunnen geven tot het ont-

staan van kettingreacties. Zij kunnen den stoot geven tot de thermische ontleding van organische stoffen ver beneden de temperatuur waarbij de zuivere verbindingen ontleden en spelen waarschijnlijk ook bij de thermische ontleding van de zuivere verbindingen in het reactiemechanisme een rol, zooals in het bijzonder weer door Rice en zijn medewerkers is naar voren gebracht³⁹⁾.

Zoo vond Frey in 1934⁴⁰⁾, dat bij verhitting van butaan gemengd met 1 % dimethylkwik op 525° gedurende een tijd, die voldoende was om de kwikverbinding te ontleden, maar te kort om zuiver butaan in merkbare mate te ontleden, onder deze omstandigheden meer dan 20 aequivalenten butaan in de normale splitsingsproducten ontleed worden plus een additionele hoeveelheid methaan, ontstaan uit de CH_3 -groepen van het kwikdimethyl. Sickman en Allen⁴¹⁾ vonden, dat acetaldehyde gemengd met enkele procenten azomethaan reeds bij 300° volledig ontleed wordt, terwijl zuiver acetaldehyd bij die temperatuur nog goed bestendig is. Ook bij fotochemische ontleding van aldehyden en aethers kon het optreden van kettingreacties, waarin methylradicalen een rol spelen, worden aangetoond⁴²⁾.

Door quantitative studies van de radicaalvorming bij thermische ontleding van organische stoffen konden Rice en medewerkers in vele gevallen de bij deze ontledingen optredende primaire reacties op de vorming van radicalen terugbrengen, en de activeerings-energieën van die primaire reacties en van de daarop volgende kettingreacties meten. Het principe van deze proeven is het leiden van de organische stof in dampvorm bij lagen druk door een plaatselijk verhitte buis en daarna over een „standaardspiegel” van een geschikt metaal, die zich op een bepaalde afstand daarachter bevindt. Door de verhittingstemperatuur te variëren en den tijd te meten die noodig is voor de verwijdering van den metaalspiegel door de gevormde radicalen, wordt een maat verkregen voor de snelheid waarmee de radicalen in het verhitte gedeelte worden gevormd. Bij de thermische ontleding van methaan bij temperaturen tusschen 1150° en 1200°, waarbij de vorming van CH_3 -radicalen kon worden aangetoond, vonden Rice en Dooley⁴³⁾ een activeeringsenergie van 100 cal, een waarde, die niet ver afligt van de uit thermochemische data afgeleide energie van 93 cal voor de C—H-binding. De primaire reactie zou dus



gevolgd door $\text{H} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$ kunnen zijn. Atomaire waterstof kon echter niet worden aangetoond⁴⁴⁾.

Daar voor de paraffine-koolwaterstoffen de bindingsenergie van de CH-binding, berekend uit (niet zeer zekere⁴⁵⁾) thermochemische data, op ca. 93 cal en die van de C—C-binding op ca. 71 cal gesteld kan worden, kan men bij de thermische ontleding van

³⁴⁾ Zie in het bijzonder: Rice, Johnston en Evering, J. Am. Chem. Soc. 54, 3529 (1932).

^{34a)} Alkoholen geven het verschijnsel niet en schijnen zich dus bij de thermische splitsing v.n.l. in molekulen te splitsen.

³⁵⁾ Rice en Whaley, J. Am. Chem. Soc. 56, 1311 (1934); Rice en Evering, ibid. 56, 2105 (1934); Rice en Radowskas, ibid. 57, 350 (1935).

³⁶⁾ Rice en Whaley, loc. cit.

³⁷⁾ Rice en Glasebrook, J. Am. Chem. Soc. 56, 2472 (1934).

³⁸⁾ Rice en Glasebrook, J. Am. Chem. Soc. 56, 2381 (1934).

^{38a)} Een andere methode voor het verkrijgen van vrije radicalen vonden Polanyi en medewerkers in de reactie tusschen natriumdamp en alkylhalogeniden. Z. physik. Chem. II B, 97 (1930); Naturwissenschaften 20, 401 (1932); Trans. Faraday Soc. 30, 189 (1934).

³⁹⁾ F. O. Rice en K. K. Rice, The aliphatic free radicals, Baltimore, 1935.

⁴⁰⁾ Ind. Eng. Chem. 26, 200 (1934).

⁴¹⁾ J. Am. Chem. Soc. 56, 1251 (1934).

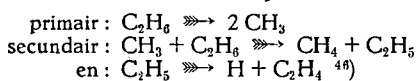
⁴²⁾ Leermakers, J. Am. Chem. Soc. 56, 1537, 1899 (1934).

⁴³⁾ J. Am. Chem. Soc. 56, 2747 (1934).

⁴⁴⁾ Andere onderzoekers (Kassel, J. Am. Chem. Soc. 54, 3949 (1932), Belchetz, Trans. Faraday Soc. 34, 170 (1934)) namen de primaire reactie: $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H}_2$ aan. Het methyleenradicaal werd echter door Rice niet gevonden.

⁴⁵⁾ Verg. Hückel, Ber. 55, 283 (1922).

aethaan en de hogere homologen als primaire reactie het breken van C—C-bindingen verwachten. Voor de thermische ontleding van aethaan, waarbij hoofdzakelijk aethyleen en waterstof worden gevormd, geeft Rice 79 cal als aktiveeringsenergie ^{45a}). Methylradicalen konden worden aangetoond. Het volgende reactie-schema zou hier optreden:



ketting-reacties: $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$

De kettingreactie wordt afgebroken, wanneer de aethylradicalen en waterstofatomen (b.v. op den wand) onderling reageeren onder vorming van waterstof of aethaan. Het feit, dat in het reactie-product ongeveer 2 % van het uit de primaire reactie afkomstige methaan wordt gevonden wijst er op, dat de kettingen gemiddeld 100 „schakels” lang zijn; een waarde, die ook uit kinetische berekeningen kan worden afgeleid ⁴⁷⁾.

Voor propaan, butaan en pentaan vindt Rice empirisch als aktiveeringsenergie van de primaire reactie, waarbij eveneens afsplitsing van een methylgroep wordt aangenomen, resp. 71.5, 65.4 en 64 cal. Bij dimethylether CH_3OCH_3 , waarbij eveneens de vorming van methylgroepen kan worden aangetoond, is de aktiveeringsenergie 81.1 cal. De C—O-binding is dus sterker dan de C—C-binding. Voor de C—N-binding (ontleding van triaethylamine) wordt daarentegen slechts 50.8 cal gevonden ⁴⁸⁾. Voor een aantal hogere homologen van de grenskoolwaterstoffen tracht Rice op grond van het theoretisch meest waarschijnlijke verloop van de pyrolyse de verhouding van de reactieproducten te berekenen en vergelijkt het resultaat met dat van de werkelijk doorgevoerde experimenten ⁴⁹⁾. In vele gevallen wordt dan een goede overeenstemming gevonden.

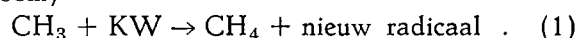
Wij mogen echter niet uit het oog verliezen, dat in de ver doorgevoerde theoretische beschouwingen, die door Rice worden gegeven, nog veel onzekerheden schuilen, verschillende thermische data, waarvan men gebruik moet maken, niet exact bekend zijn en de daarvoor aangenomen waarden in verschillende gevallen min of meer hypothetisch gekozen zijn op zoodanige wijze, dat de beste overeenstemming met de experimenten wordt verkregen. Wij zullen dan ook deze beschouwingen niet uitvoerig volgen, doch alleen de algemeene gedachtegang, die voor de ontleding van de paraffinen gevolgd wordt, weergeven en aan een enkel voorbeeld, het propaan, illustreren. Dit moge voldoende zijn om de algemeene beteekenis van de studies van Rice, die zeker erkend moet worden, naar voren te brengen.

Wij beschouwen de thermische ontleding van een koolwaterstof bij ongeveer 600° onder zoodanige omstandigheden, dat slechts een gering deel (10 à 15 %) van de koolwaterstof thermisch gesplitst wordt. Com-

plicaties door volgreactionen van de radicalen met de gevormde eindproducten, die dan eveneens in geringe concentratie in het reactiemengsel aanwezig zijn, kunnen dan in eerste instantie verwaarloosd worden.

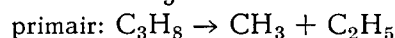
Als primaire reactie neemt Rice steeds de splitsing van een C—C-binding aan, waarbij twee „radicalen” gevormd worden; aktiveeringsenergie 65—72 cal. Deze radicalen gaan uit elkander. (De kans op herontmoeting is gering). Deze beide brokstukken kunnen dan: 1. Reageeren met een ander nog ontleed molecuul. 2. Ontleden in een ander radicaal plus een molecule olefine. De kans dat een der radicalen den wand treft, daar met een ander reeds geadsorbeerd radicaal reageert en verdwijnt, is, in een niet te kleine reactie-ruimte, eveneens gering.

Eén van de radicalen is steeds het meest stabiele methylradicaal. Dit ondergaat dan vervolgens de reactie 1, waarbij aan het andere molecule koolwaterstof een waterstofatoom onttrokken wordt (bij voorkeur is dit een secundair of tertiair gebonden waterstofatoom)

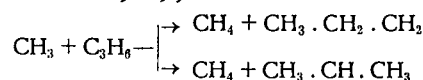


Deze reactie heeft dan ook een zekere aktiveeringsenergie, die echter veel kleiner is dan die van de primaire reactie, zoodat ze snel op de primaire ontleding volgt. De reactie (1) is omkeerbaar, maar, omdat de waterstofatomen in methaan ca. 2 cal vaster gebonden zijn, dan die in de hogere KW, kan berekend worden dat de reactie naar rechts ruim drie maal zoo snel gaat als naar links. Bovendien is de CH_4 -concentratie gering, zoodat de reactie vnl. naar rechts verloopt, terwijl ook het hogere radicaal volgens 2 gaat ontleden in methyl (of een waterstofatoom) en een olefinemolecule.

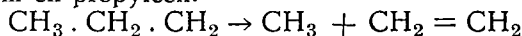
De ontleding van propaan, die voornamelijk een mengsel van H_2 , CH_4 , C_2H_4 en propyleen oplevert, denkt Rice zich als volgt:



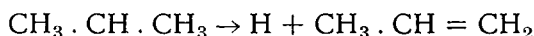
De methylgroepen, wier reële aanwezigheid door het Paneth-effect zeker is aangetoond, reageeren nu met ontleed C_3H_8 onder vorming van methaan en een propyl- of een isopropylradicaal:



De propylradicalen zijn niet bestendig. Rice neemt aan, dat het *n*-propylradicaal zich splitst in methyl en aethyleen, en het isopropylradicaal in een waterstofatoom en propyleen:



of



De minimum-aktiveeringsenergie voor de eerste reacties kan berekend worden als de energie van de C—C-binding (71 cal) minus het verschil tusschen den energie-inhoud van de enkele en de dubbele C=C-binding (53 cal) en bedraagt dus 18 cal. Deze reactie zal derhalve gemakkelijk plaats vinden. De aktiveeringsenergie van de tweede reactie is te berekenen als de energie van de C—H-binding 93 cal minus 53 cal = 40 cal. Beide reacties zullen dus, vergeleken met de primaire splitsing, zeer snel verlopen ⁵⁰⁾.

⁵⁰⁾ De reactie met de aktiveeringsenergie van 40 cal zal bij 600° nog $e^{71000-40000/2 \times 873} = 107.5$ maal sneller gaan dan de primaire splitsing met de akt. energie 71 cal.

^{45a)} Rice en Johnston, J. Am. Chem. Soc. 56, 284 (1934).

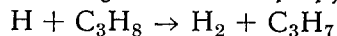
⁴⁶⁾ De aktiveeringsenergie van deze reactie zou ca. 40 cal zijn; zij gaat dus veel sneller dan de primaire splitsing. Ongetwijfeld zal ook de reactie $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_5$ plaats vinden, maar deze omzetting heeft natuurlijk geen bruto effect.

⁴⁷⁾ Rice en Herzfeld, J. Am. Chem. Soc. 56, 284 (1934).

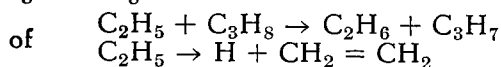
⁴⁸⁾ Voor een algemeen overzicht zie Rice, Chem. Rev. 17, 53 (1935) en het boek genoemd in noot ³⁹⁾.

⁴⁹⁾ Vele quantitative onderzoeken over de producten van de pyrolyse van koolwaterstoffen zijn de laatste jaren gepubliceerd in Ind. Eng. Chem.

Voor iedere primair gevormde CH_3 -groep ontstaat derhalve ofwel een nieuwe methylgroep, ofwel een waterstofatoom. Het waterstofatoom reageert dadelijk verder onder vorming van nieuwe propylradicalen:

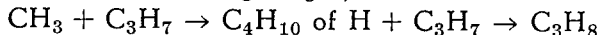


De primaire CH_3 -groep induceert dus twee ketting-reacties, die resp. waterstof + propyleen en methaan + aethyleen leveren en wel in de verhouding, waarin het n- en het iso-propylradicaal gevormd worden. Het in de primaire reactie gevormde aethylradicaal reageert volgens een der schema's:



waarop weer dezelfde reactie-kettingen volgen, als die welke door CH_3 geïnduceerd worden. Waar er in propaan 6 primaire en 2 secundaire waterstof-atomen voorkomen, zou, indien alle H-atomen even vastgebonden waren, de verhouding tusschen de hoeveelheid methaan plus aethyleen enerzijds en waterstof plus propyleen anderzijds zich moeten verhouden als 6:2. In werkelijkheid vindt men bij 600° de verhouding 3:2, waaruit Rice berekent, dat het secundaire waterstofatoom 1.2 cal losser gebonden is dan het primaire, een gegeven, dat hij bij de theorie van de ontleding der hoogere paraffinen weer invoert.

De „dragers” van de reactie-kettingen zijn derhalve H en CH_3 . Als bijproduct is aethaan te verwachten, dat bij de primaire reactie en bij het eindigen van de methylreactiekettingen door vereeniging van twee CH_3 -radicalen (op den wand of ter gelegenheid van een drie-botsing) ontstaat. Het eindigen van een ketting is b.v. ook nog mogelijk door de reacties:



In het algemeen zullen verzadigde methaanhomologen als bijproducten steeds gevormd worden uit de „dragers” van de kettingreacties. Inderdaad vindt men ook een kleine hoeveelheid aethaan in het ontledingsproduct.

Fig. 2 geeft een voorstelling van de door Rice berekende en van de gevonden samenstelling van de

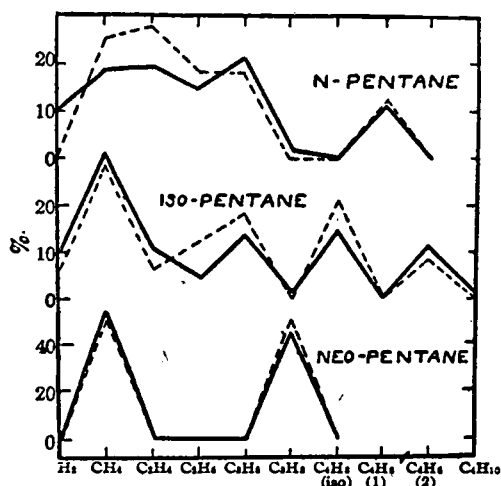


Fig. 2.

Waargenomen (—) en berekende (---) producten bij de thermische ontleding van pentanen.

reactieproducten bij de thermische ontleding van enkele pentaanisomeren⁵¹⁾.

⁵¹⁾ "The aliphatic free radicals", blz. 95.

Zoo zien wij dan de radicalen in de hedendaagsche chemie weer herleven, thans geassocieerd aan meer complete, verder in het wezen der dingen doorgedrongen definities en begrippen^{51a)}. Indien de geest van Berzelius zou verschijnen, zouden wij hem kunnen mededeelen: „Radicalen in vrijen toestand zijn aangetoond”, maar wij moeten er dan bijvoegen, dat wij niet meer vragen: „Bestaan er radicalen”, maar „Hoe lang kan een bepaald radicaal onder die en die condities in vrijen toestand voorkomen?” Uit de antithesen „bestaan” en „niet bestaan” werd als synthese: „beperkt bestaan”.

Niet alleen bij de thermische en de lichtreacties⁵²⁾ in de gasfase spelen de radicalen thans weer een rol, ook in tal van andere omzettingen heeft men het spel van radicalen (wij zouden ook kunnen zeggen „onverzadigde moleculen”, atoomgroepeerings met korten levensduur), verbonden met kettingreacties, herkend.

Een nadere schildering daarvan zou ons buiten het bestek dezer voordracht voeren. Wij willen er ons mede vergenoegen er aan te herinneren, dat bij vele auto-oxydaties radicaal-kettingen worden aangenomen. De fotochemische oxydatie van waterige sulfiet-oplossingen onder invloed van sporen cupri-ionen heeft een quanten-rendement van ca. 50.000 geoxydeerde sulfiet-ionen. Radicaal-ketens moeten hier worden aangenomen⁵³⁾.

Haber en Willstätter nemen een soortgelijk mechanisme bij tal van organische oxydatie- en reductie-reacties en bij enzymatisch verlopende omzettingen aan⁵⁴⁾.

Vermoedelijk verschuilen zich ook achter de tegenwoordig zooveel bestudeerde en ook technisch steeds gewichtiger wordende polymerisatie-processen (althans in enkele gevallen) radicaal-ketting-mechanismen⁵⁵⁾.

Door Staudinger is dit zeer waarschijnlijk gemaakt voor de polymerisatie van styrol, terwijl vermoedelijk ook de polymerisatie van acrylzuur en vinylacetaat tot dit type behooren.

Waar in de meeste andere gevallen bij de synthetische bereiding van polymere stoffen, zooals b.v. bij de vorming van polyoxymethyleen uit formaldehyd en van polyesters uit glycolen en meerbasische zuren⁵⁶⁾, tusschen-producten van laag moleculairgewicht als eerste reactiefasen geïsoleerd kunnen worden, is dit bij eerstgenoemde stoffen niet het geval. Bij styrol kon Staudinger bewijzen, dat van het begin van de polymerisatie af zeer groote moleculen ontstaan naast de nog onveranderde stof, terwijl tusschenproducten niet geïsoleerd kunnen worden. Staudinger stelt zich voor, dat door een of andere (nog onbekende) oorzaak een styrol-molecule geactiveerd wordt en dan met een volgende molecule reageert:

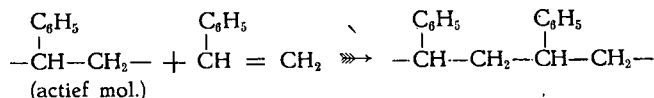
^{51a)} Voor een overzicht tot 1933, zie "Free Radicals"; 59e "General Discussion" van de Faraday Society, London, 1933.

⁵²⁾ Zie b.v. de foto-oxydatie van methyljodide, Bates en Spence, J. Am. Chem. Soc. 53, 1689 (1931).

⁵³⁾ Bäckström, J. Am. Chem. Soc. 49, 1460 (1927). Franck en Haber, Sitzber. preuss. Akad. Wiss. 250 (1931), Naturwissenschaften 19, 450 (1931); Haber en Wansborough-Jones, Z. physik. Chem. 18 B, 103 (1932); Bäckström, ibid. 25 B, 122 (1934).

⁵⁴⁾ Ber. 64, 2844 (1931).

⁵⁵⁾ Gee en Rideal, Trans. Faraday Soc. 31, 969 (1935); Dostal en Mark, Z. physik. Chem. 29 B, 299 (1935), Trans. Faraday Soc. 32, 1, (1936); Staudinger, Ber. 68, 235 (1935); Vogel, Kunststoffe 25, 174 (1935).



daarbij houden de uiteinden van het nieuwe molecule radicaalkarakter en blijven actief, zoodat er zich op dezelfde wijze in snelle opeenvolging een reeks volgende moleculen aanleggen (kettingreactie) tot de reactie door een secundaire reactie van nog niet opgehelderden aard (b.v. door reactie met aanwezige verontreinigingen) afgebroken wordt.

Het gemiddelde moleculairgewicht van het polymer meer blijkt bij deze reacties een functie van de temperatuur te zijn; bij hogere temperatuur verloopt het polymerisatieproces vlugger, maar het gemiddelde m.g. wordt kleiner (de ketting breekt eerder af). Om een zoo hoog mogelijk m.g. te bereiken, wat technisch veelal het doel is, moet men dus bij zoo laag mogelijke temperatuur werken.

Staudinger deed de ongetwijfeld ook technisch zeer belangrijke waarneming, dat het in emulsie brengen van de te polymiseeren stof het ontstaan van actieve moleculen sterk versnelt (die blijkbaar in het oppervlak het gemakkelijkst ontstaan), zoodat op deze wijze bij lagere temperaturen reeds een redelijke snelheid van de polymerisatie, gepaard met het bij die lagere temperaturen behorende hogere gemiddelde m.g. wordt bereikt.

Op deze wijze voeren ons de vrije radicalen langs een omweg ook weer tot technisch belangrijke verschijnselen, die nog een wijd en belangrijk veld van onderzoek schijnen te bieden.

Breda, April 1936.

RAUWE HOUTOLIE VOOR DE BEREIDING VAN VERNIS (LAK).

De Hoofdkommissie voor de normalisatie in Nederland deelt mede, dat onderstaand ontwerp-normaalblad ter critiek is afgekondigd; critiek wordt vóór 1 Januari 1937 gaarne ingewacht bij het Centraal Normalisatie-Bureau, Willem Witsenplein 6, Den Haag, of vóór 1 Dec. 1936 bij het Secretariaat van den Normalisatieraad in Ned.-Indië, Bragaweg 38, Bandoeng.

V. 599. Rauwe houtolie voor de bereiding van vernis (lak).

Dit blad werd ontworpen door commissie T9, voor de normalisatie van keuringsvoorschriften voor lijnolie, droge verfstoffen en bereide verven, waarin zitting hebben: Prof. Dr. C. van Eyk (voorzitter), Ir. H. Baucke, H. C. Cohen, Ir. B. C. Commijs (aangewezen door den Minister van Defensie)*, A. P. van Eldik, G. Elfferich, U. Eloy, Ir. D. M. te Groen, Ir. F. Groeneveld (aangewezen door den Minister van Sociale Zaken), Dr. J. Haccuria, Dr. Ir. P. Joosting, Ir. W. Kaars Sijpestein*), Dr. H. F. G. Kaiser, Dr. C. P. A. Kappelmeier*), W. S. Kwantes, Ir. H. L. Matthijsen*), Dr. E. W. Remmert, H. Schreuder Jr., T. J. Twijnstra, Ir. M. G. Verhey*), Dr. G. L. Voerman (aangewezen door den Minister

van Handel, Nijverheid en Scheepvaart)*, W. L. A. Warnier (aangewezen door den Minister van Koloniën)*, Prof. Dr. Ir. H. I. Waterman*), Ir. A. J. der Weduwen (aangewezen door den Minister van Defensie). Secretaris: directeur C.N.B. (Ir. J. A. Teyinck).

Het blad is onder voorzitterschap van Prof. Dr. Ir. H. I. Waterman voorbereid door subcommissie T9—a, waarin de met *) aangegeven leden zitting hebben.

Het blad werd aanvaard door groepscommissie T voor de normalisatie van keuringsvoorschriften voor bouwmaterialen.

Toelichting. De ontworpen keuringseischen werden ontleend aan de resultaten van door eenige commissieleden genomen proeven op door eenige fabrikanten belangeloos ter beschikking gestelde monsters houtolie. Speciale vermelding verdient, dat de eisch betreffende de optische dispersie is bedoeld ter vervanging van de in eenige buitenlandse normalen opgenomen verhittingsproef (gelatineeringsproef), welke proef blijkbaar niet voldoende scherp is omschreven, aangezien zij zeer uiteenlopende resultaten opleverde.

Rauwe houtolie voor de bereiding van vernis (lak)

V 599

I.I.D.: 667.665

Zuiverheid. Rauwe houtolie moet zijn onvervalscht en vrij van minerale olie en andere vreemde bestanddeelen.

Keuringseischen:

Omschrijving	min.	max.
Soortgelijk gewicht bij 20 °C/4 °C	0.932	0.940
Brekingsindex n_D bij 20 °C	1.518	1.525
Dispersie $(n_f - n_c) \times 10^4$	186	—
Zuurgetal	—	6
Verzeepingsgetal	188	197
Onverzeepbaar materiaal in gewichtspersenten	—	1
Joodgetal volgens Wijs	155	175
Reactie op hexabromiden	negatief	

Helderheid. De helderheid moet dezelfde zijn als die van een monster, aanvaard door koper en verkoop.

Kleur. De kleur moet dezelfde zijn als die van een monster, aanvaard door koper en verkoop.

Geur. De geur moet overeenkomen met die van een monster, dat door koper en verkoop wordt aanvaard. De wijze van arbitrage wordt tevoren geregeld.

Uitvoering der keuringsproeven.

1. **Bepaling van het zuurgetal.** Deze moet geschieden als is aangegeven in het Olie- en Vetbesluit 1926, Staatsblad 339.

2. **Bepaling van het verzeepingsgetal (mg KOH per g olie).** Deze bepalingen moeten geschieden als is aangegeven in de Ned. Codex Alimentarius (Spijvetten en kaas) van 1914 (2e druk).

3. **Bepaling van het onverzeepbaar materiaal.**

⁵⁰) Carothers, J. Am. Chem. Soc. 51, 2548 (1929).

4. *Bepaling van het joodgetal volgens Wijs.* Deze moet geschieden volgens het voorschrift, vermeld in *Chimie et Industrie* 1928, Band XX, blz. 1043 (195 T), met dien verstande, dat de houtolie moet worden opgelost in 15 cm³ CCl₄. Inwerkingsduur 1 uur, in het donker, bij 15°—20° C en zoodanig, dat 50 à 60 % van het bij de blancoproef getitreerde „jodium” na de additie nog vrij aanwezig is ¹⁾.

5. *Reactie op hexabromiden.* 1 cm³ van de heldere olie wordt in een reageerbuis opgelost in 20 cm³ aether. Uit een pipet wordt druppel voor druppel, onder vermijding van hevige inwerking, bromium toegevoegd, totdat overmaat aanwezig is, hetgeen te zien is aan een blijvende roode kleur. Na goed schudden wordt de reageerbuis gedurende 15 minuten in koud water geplaatst. De oplossing moet dan volkomen helder zijn gebleven.

Nenorm. Rauwe houtolie komt in aanmerking voor het aanbrengen van het merk NENORM op de verpakking. *Zie opmerking 3 achterzijde.*

Handelsaanduiding voor rauwe houtolie volgens dit blad: V 599.

Op de achterzijde wordt vermeld:

1. Het soortelijk gewicht moet worden uitgedrukt ten opzichte van water van 4° C als eenheid. Herleiding op luchtledig is in dit geval niet noodig wegens de kleine correctie, die daarvan het gevolg zou zijn.

2. Een zuurgetal van 6 (mg KOH per gram olie) komt overeen met een zuurgraad van 10.7 (cm³ normaal loog per 100 g olie).

3. De Hoofdc commissie voor de Normalisatie in Nederland heeft ingesteld en doen inschrijven het woordmerk NENORM ter aanduiding van genormaliseerde waren. Onder bepaalde voorwaarden kan voor het gebruik daarvan door de Hoofdc commissie aan fabrikanten machtiging worden verleend. (Zie het Reglement betreffende NENORM). De houder van de machtiging is aansprakelijk, dat de waren voldoen aan de normalen.

Het betrokken normaalblad vermeldt (aan de voorzijde) indien waren in aanmerking komen om van het merk NENORM te worden voorzien, zoo mogelijk met de aanwijzing van de meest geschikte wijze van uitvoering van het merk.

PERSONALIA, ENZ.

Aan de Universiteit van Amsterdam zijn bevorderd tot apotheker de heeren M. de Jong, H. P. C. Kiliaan en S. Witteboon.

Aan de Universiteit te Groningen is geslaagd voor het doctoraal-examen wis- en natuurkunde, hoofdvak chemie, de heer A. J. Zuithoff.

Aan de Universiteit te Leiden zijn geslaagd: voor het doctoraal-examen wis- en natuurkunde, hoofdvak chemie, de heer P. N. Degens, voor het doctoraal-examen wis- en natuurkunde, hoofdvak pharmacie, de dames J. van den Burg en A. Soetekouw en de heeren F. van der Breggen en H. A. Nanning, voor het kandidaatsexamen wis- en natuurkunde L. mejuffrouw M. Persant Snoep.

Aan de Universiteit te Utrecht zijn geslaagd voor het doctoraal-examen wis- en natuurkunde, hoofdvak pharmacie, de heeren A. M. de Bie, J. H. J. van Egelsdoven en H. Th. Mijnhardt.

¹⁾ Bij normale houtolie komt dit overeen met een hoeveelheid van 160—180 mg bij gebruik van 25 cm³ $\frac{1}{2}$ n-oplossing volgens Wijs.

Aan de Universiteit te Utrecht zijn geslaagd voor het doctoraal-examen wis- en natuurkunde, hoofdvak chemie, mejuffrouw C. M. Steures en de heeren J. K. Bottema en D. van Foreest.

Aan de Technische Hoogeschool te Delft is bevorderd tot doctor in de technische wetenschap, op proefschrift „Het ontstaan van asfaltbitumen”, de heer D. Thöenes, scheikundig ingenieur, geboren te Rotterdam.

Aan de Technische Hoogeschool te Delft is geslaagd voor het candidaatsexamen voor scheikundig ingenieur de heer M. Krijgsman.

Bij Kon. besluit van 29 Juni zijn benoemd tot gedelegeerden van de Nederlandsche regeering bij het 2e internationale congres voor microbiologie, dat van 25 Juli tot 1 Augustus te Londen zal worden gehouden: Prof. Dr. A. J. Kluyver, hoogleeraar aan de Technische Hoogeschool te Delft; Prof. Dr. W. A. P. Schüffner, bijzonder hoogleeraar aan de Universiteit van Amsterdam; Prof. Dr. P. C. Flu, hoogleeraar aan de Universiteit te Leiden, en is aangewezen als hoofd der delegatie Prof. Dr. A. J. Kluyver voornoemd.

Bij de N.V. Nederlandsche Kininefabriek te Maarssen is benoemd tot scheikundig ingenieur Dr. Ir. J. Stuurman.

Verschenen is: De belemmering van ijsvorming, III, Rapport omtrent de voortzetting van het in den winter 1934—1935 ondernomen onderzoek naar aanleiding van de opdracht van de ijsbestrijdingscommissie van het binnenscheepvaartcongres 1930, door Dr. A. L. Th. Moesveld, lector aan de Rijksuniversiteit te Utrecht.

Verslag van het Bestuur van het Nederlandsch Instituut voor Documentatie en Registratuur over het jaar 1935. Uit dit jaarverslag blijkt, dat dit Instituut ook in het afgelopen jaar belangrijke werkzaamheden verrichtte. In het Bestuur traden af de heeren F. K. J. Heringa en Prof. Dr. J. S. Theissen, terwijl de opgevallen plaatsen werden ingenomen door de heeren G. J. Teppema en Dr. H. de Buck.

De publicaties van het Instituut verschenen wederom geregeld. De Nederlandsch technisch-wetenschappelijke literatuur werd gepubliceerd in de Korte Mededeelingen (gemeenschappelijk maandblad van het Nederlandsch Instituut voor Efficiency en het Nederlandsch Instituut voor Documentatie en Registratuur).

Het Repertorium Technicum werd uitgebreid, zoodat momenteel niet minder dan 24000 titels van tijdschriften en boeken op technische en aanverwant gebied op systematische wijze worden gerangschikt. De werkzaamheden aan den *Documentatiegids*, een overzicht van Nederlandsche documentatiebronnen, vorderden goed, zoodat publicatie tegen het eind van het jaar 1936 kan worden tegemoet gezien.

De *Haagsche Tijdschriftenlijst*, welke een opsomming geeft van de vindplaatsen van ruim 10.000 in den Haag op verschillende plaatsen aanwezige tijdschriften, is in een zoodanig stadium, dat aan verzoeken om inlichtingen reeds met succes gevolg kon worden gegeven. De literatuur-inlichtingendienst verschaftte aan vele bedrijven en personen belangrijke literatuuroverzichten. Over het doel en de werkwijze van dezen dienst is een artikel aan het jaarverslag toegevoegd geschreven door den heer J. J. Roeloffs Valk.

Het Bureau van het Nederlandsch Instituut voor Documentatie en Registratuur verrichtte in het verslagjaar vele werkzaamheden voor het Institut International de Documentation. Zoo verscheen in Maart 1935 de *Verkorte Nederlandsche Uitgave van de Universele Decimale Classificatie*. Voor deze uitgave bestaat veel belangstelling.

Van 9—14 September 1935 werd te Kopenhagen een internationale conferentie van het Institut International de Documentation georganiseerd. Met behulp van het Bureau werd door de B. P. M. een lijvig Congresboek samengesteld. De *I. I. D. Communicationes* (driemaandelijksche publicatie van het Institut International de Documentation) stond wederom onder redactie van den heer G. A. A. de Voogd. Dank zij de voortreffelijke medewerking van de B. P. M. was het mogelijk de uitvoering van dit tijdschrift belangrijk te verbeteren. De secretaris-generaal van het Institut International de Documentation, Ir. F. Donker Duyvis, werd verzocht het Internationale Instituut te vertegenwoordigen, door als lid zitting te nemen in een tweetal internationale commissies, ingesteld door het IIe Congres voor Bibliotheken en

Bibliographie, hetwelk te Madrid en te Barcelona plaats vond. Een dezer commissies had ten doel een normalisatie op het gebied van bibliotheek en boek voor te bereiden en door te voeren. Onder de hiervoor te behandelen stof valt ook het vaststellen van internationale uniforme regels voor het rangschikken. Een tweede commissie had tot taak het onderling contact van speciale bibliotheken nauwer en hechter te maken en de uitwisseling van gegevens te vergemakkelijken.

De Universele Decimale Classificatie wordt door een internationale commissie, waarvan Ir. F. Donker Duyvis het algemeen secretariaat waarneemt, verzorgd. Als bijlage van de I.I.D. Communications werden 65 pagina's verbeteringen en uitbreidingen gepubliceerd. De volledige vertalingen van de U. D. C. in het Engelsch en Duitsch zijn in bewerking, terwijl in Denemarken, Frankrijk, Polen en Roemenië verkorte uitgaven zullen verschijnen.

Ten slotte zij vermeld, dat voorbereidingen worden getroffen om in Nederland tot een nationale organisatie, welke microfotografie zal bestudeeren, te geraken, de zgn. Studiecommissie voor Reproductiemethoden, onder voorzitterschap van Prof. Ir. W. van Alphen de Veer. Voor de Nederl. Chem. Vereniging nam in deze commissie zitting Dr. W. P. Jorissen.

* * *

Nederlandsche Documentatiegids. Op de Bestuursvergadering van het Nederl. Instituut voor Documentatie en Registratuur, welke op 30 Juni j.l. plaats vond, deed de Voorzitter, Mr. J. Alingh Prins, o. a. de volgende mededeeling omtrent den door het Instituut uit te geven „Documentatiegids”: „Reeds geruimen tijd wordt gewerkt aan de samenstelling van een „Documentatiegids”. Deze publicatie beoogt een repertorium te zijn van in Nederland aanwezige instellingen, welke op het gebied van de zuivere en toegepaste wetenschappen, van kunst en van bedrijf in staat zijn bibliografische inlichtingen of voorlichtingen van informatorischen aard te verschaffen. De werkzaamheden aan dezen gids zijn thans zoo ver gevorderd; dat de eerste besprekingen met den drukker konden worden gevoerd.

„De verkregen gegevens zijn belangrijk uitgebreid, door opneming van volledige gegevens omtrent crisisinstellingen, instellingen van hooger onderwijs, handels- en nijverheidsverenigingen, enz., zoodat momenteel meer dan 1500 instellingen in den gids worden vermeld.

„Adhesiebetuigingen met de uitgave van dit naslagwerk mochten wij van eenige ministers en andere vooraanstaande personen ontvangen. Tegen het einde van het loopende jaar kan de publicatie tegemoet gezien worden”.

* * *

Reichstreffen der Deutschen Chemikër in München. Deze bijeenkomst vond van 7 tot 11 Juli plaats. In de afdeling voor anorganische chemie werden voordrachten gehouden over „reacties in den vasten toestand” door Prof. Dr. A. Hedvall (Göteborg), Prof. Dr. W. Jander (Frankfurt a. M.), Prof. Dr. G. F. Huttig (Praha), Prof. Dr. G. Masing (Berlin) en Prof. Dr. W. Eitel (Berlin).

* * *

Kolloid-Gesellschaft. De algemeene vergadering zal op 23 en 24 Sept. a.s. gehouden worden te Dresden, tegelijk met de Versammlung Deutscher Naturforscher und Aerzte.

* * *

Bunsen-Gesellschaft. De voordrachten, o. a. over explosieve reacties, die op de algemeene vergadering zijn gehouden, worden opgenomen in de half Juli verschijnende aflevering 7b van de Z. Elektrochem.

CORRESPONDENTIE, ENZ.

Vacantie cursus te Utrecht over bescherming tegen aanvallen uit de lucht. Door Prof. Wester was daar medegedeeld, dat hij het voornemen had een uitvoerig literatuur-referaat te publiceren over het opsporen, kwalitatief en kwantitatief onderzoek, enz. van strijdgasen, met de bedoeling daarvan afdrucken voor de toehoorders beschikbaar te stellen. Aangezien de beschikbare tijd te Utrecht slechts toeliet het probleem in enkele lijnen uit te stippelen en een heel enkele reactie als type te bespreken, meende hij daarmee aan een veelvuldig verzoek om voorlichting, in het bijzonder op dit gebied, te gemoet te komen. Nu echter gebleken is, dat Dr. Hoogeveen binnenkort in de Mededeelingen van het scheikundig laboratorium der Artillerie-Inrichtingen een geheel nieuwe bewerking van zijn werk „De chemie der oorlogsgassen” zal doen verschijnen (aan de toehoorders te Utrecht werd een prospectus van dit boek uitgereikt (zie ook blz. 427 van dit Weekblad), meent hij van dit voornemen te moeten

afzien. Een publicatie over een zóó speciaal onderwerp is voor ons kleine Nederland genoeg.

In de tweede plaats verzoekt Prof. Wester hier een verzuim te herstellen. Enkele toehoorders vroegen hem na afloop, welke troebeling er ontstond bij de besproken reactie van Bruère op mosterdgas. Inderdaad vergat hij dit te vermelden. Het chloor wordt bij deze reactie verdrongen door jodium en er ontstaat $(C_2H_5)_2S$.

* * *

Promoties en examens. In deze drukke weken bestaat er groote kans, dat eenige berichten uit Universiteit of Hoogeschool aan de aandacht der Redactie ontsnappen. Men wordt dringend verzocht, mede te werken aan het ook in dit opzicht volledig maken der rubriek „Personalia”.

* * *

Men vraagt een routine-methode voor de bepaling van het pyrethrine-gehalte van pyrethrumproducten.

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

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

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

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

Gevraagde betrekkingen*) (plaatsing gratis voor leden).

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

No. 255. Scheik. ing., diploma Delft, met ervaring in brandstofchemie, zoekt betrekking.

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

No. 349. Drs. i. d. scheikunde, kristallografisch onderlegd, goed bekend met het uitvoeren van een kristalstructuuronderzoek met Röntgenstralen, met practische ervaring op analytisch gebied (o. m. metaalanalyse en colorimetrie) zoekt betrekking.

No. 354. Scheik. ing., diploma 1934, met ervaring op het gebied van zetmeel en kolloïdchemie, zoekt passende betrekking.

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

No. 426. Scheik. ing. (Delft), 28 jaar, ook werktuigkundig goed onderlegd (massafabricage), ervaring in gasfabr., radio-lampen-fabricage, zoekt betrekking.

VRAAG EN AANBOD.

Ter overneming gevraagd:

A. A. van der Dussen, Stofontploffingen; dissertatie Leiden, 1933. Zeiss Universal- (eventueel boter-) refractometer.

Ter overneming aangeboden:

Grün, Analyse der Fette und Wachse; I, 1925.

Refractometer. Boterrefractometer. Microscop. Astronomische kijker. Episcoop.

Laboratorium-inventaris.

Treadwell I en II, 1916.

Van der Werth, Neuere Sulfonierungsverfahren, 1932.

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