

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.

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. — Aangeboden betrekkingen, werk, subsidies, enz. — Volontairsplaatsen door bemiddeling der Commissie voor Tewerkstelling en Crisisfondsen. — Snelle publicatie. — Prof. Dr. H. J. Backer; Planradiaire verbindingen. — Dr. J. P. Werre, Verslag van de gecombineerde vergadering der secties voor kolloïdchemie en voor physische chemie. — Ir. R. N. M. A. Malotau, Verslag van de vergadering der sectie voor analytische chemie en microchemie. — Chemische Kringen. — Personalialia, enz. — Ter bespreking ontvangen boeken. — Correspondentie, enz. — Gevraagde betrekkingen. — Vraag en aanbod. — Ingezonden.

MEDEDEELINGEN VAN HET ALGEMEEN BESTUUR DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

Nieuwe leden.

De in het Chemisch Weekblad van 30 November 1935 onder 49—58 genoemde candidaat-leden zijn thans aangenomen als buitengewone leden. (In de aflevering van 25 Januari 1936 staat als laatstaangenomen lid abusievelijk vermeld No. 43; dit moet zijn No. 48).

Candidaat-leden:

- 89: Kerk (G. J. M. van der), chem. cand., Utrecht, Frans Halsstraat 69; voorgesteld door Dr. K. Piepenbroek te Utrecht en Dr. A. K. W. A. van Lieshout te 's-Hertogenbosch.
- 90: Nes (K. van), chem. cand., Amsterdam-C., Raadhuisstraat 45 boven (vac. adres: den Haag, ten Hovestraat 15); voorgesteld door Prof. Dr. Ir. J. Coops te Amsterdam en Dr. E. van Dalen te Haarlemmermeer-Rijk.
- 91: Wijk (Ir. A. J. N. van), Rotterdam-C., Noorderhavenkade 83a; voorgesteld door Mej. Ir. C. H. de Minjer te Delft en Ir. J. Bontenbal te Rotterdam.
- 92: Tadema (H. J.), chem. cand., Aerdenhout, Teding van Berkhoutlaan 47; voorgesteld door Dr. C. A. Lobry de Bruyn te Amsterdam en Dr. G. J. van Meurs te Dordrecht.

Veranderingen aan te brengen in de ledenlijst.

- Blz. 25: Backer (Ir. H. H. Ph.), Eindhoven, Wattstraat 51.
- „ 58: Mac Gillavry (Dr. D.), Cambridge (England), 53 Batemanstreet, Ramsay Memorial Fellow.
- „ 70: Sarluy (Drs. A.), Koog a. d. Zaan, Breestraat 107.

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

- Blz. 57: Lingen (Ir. H. van), Dordrecht, van Slingelandtlaan 27.

* * *

Contributie 1936.

De aandacht wordt gevestigd op de wijziging van art. 5 van het Huishoudelijk Reglement, waardoor thans vastgelegd is, dat de jaarlijksche contributies invorderbaar zijn van 1 Januari af.

Aan gewone leden in Nederland, Ned. O- en W.-Indië, die geen reductie op de contributie genieten, aan buitengewone en aan huisgenoot-leden wordt daarom verzocht, het door ieder verschuldigde bedrag (resp. f 15.—, f 10.— en f 5.— zonder

Recueil, f 21.—, f 16.— en f 11.— met Recueil) zoo spoedig mogelijk te doen overschrijven op postrekening 7680 van de Ned. Chem. Ver. te Dordrecht (niet op de persoonlijke postrekening van den penningmeester).

De penningmeester doet een ernstig beroep op de leden, in het belang der Vereeniging te willen medewerken aan een vlotte inning van de verschuldigde contributies.

* * *

Aan de in het buitenland wonende leden.

De extra-vergoeding voor het meerdere porto der in het buitenland wonende leden is met ingang van 1 Januari verlaagd van f 3.— op f 2.—. De contributie van deze leden bedraagt dus f 17.— zonder en f 23 met abonnement op het Recueil.

Voor hen, die reeds f 18.—, resp. f 24.— voor 1936 gezonden hebben, wordt f 1.— overgeschreven op 1937, tenzij zij te kennen geven, het teveel betaalde nog dit jaar te willen terugontvangen.

Aan in het buitenland wonende leden, van wie verwacht wordt, dat zij niet de Nederlandsche nationaliteit bezitten, zal afzonderlijk bericht worden gezonden over de nieuwe bepaling, opgenomen in art. 34 H. R.

* * *

'Associatie met het Kon. Inst. van Ingenieurs.

Ofschoon de in de Algemeene Vergadering van 28 December j.l. aangebrachte wijzigingen in de Statuten eerst in werking treden, zoodra daarop de Koninklijke goedkeuring zal zijn verkregen, worden de leden thans reeds opmerkzaam gemaakt op de mogelijkheid, tegen betaling van slechts f 10.— (zijnde de helft der normale contributie) geassocieerd lid van het Kon. Instituut van Ingenieurs te worden. Zij ontvangen daarvoor het weekblad „de Ingenieur”, kunnen lid worden van 2 Afdelingen van het Instituut en hebben ook verder alle rechten, aan het lidmaatschap van het Instituut verbonden, met uitzondering van het stemrecht.

Een uitvoerige mededeeling over de met het Instituut ter zake te sluiten overeenkomst zal binnenkort in het Chemisch Weekblad worden opgenomen.

* * *

Ledenlijst.

Binnenkort zal een nieuwe druk van het Chemisch Jaarboekje, deel I A (Personalialia) verschijnen. Den leden, wier naam, titel, adres of beroep niet, of niet meer, in overeenstemming zijn met de desbetreffende opgaven in de ledenlijst van 1934 of in het supplement daarop en die de aan te brengen veranderingen nog niet aan het Secretariaat hebben opgegeven of ook zonder die opgave niet in het Chemisch Weekblad vermeld hebben gezien, wordt dringend verzocht, hiervan zoo spoedig mogelijk bericht te zenden.

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

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

De Nederlandsche afdeling van de commissie ter uitvoering van het verdrag betreffende intellectuele toenadering tusschen Nederland en België maakt bekend, dat ten behoeve van één of

**) Men raadplege ook steeds de advertenties.

meer afgestudeerden, studenten, geleerden of kunstenaars van naam, die hun studiën in 1936 aan een universiteit of hoogeschool in België wenschen voort te zetten of aldaar onderzoekingen of andere werkzaamheden wenschen te verrichten, beschikbaar is een bedrag aan beurzen, te zamen groot f 1.200.—. Gegadigden kunnen zich uitsluitend schriftelijk aanmelden bij den secretaris van de Nederlandsche afdeeling Mr. H. J. Smidt, departement van onderwijs, kunsten en wetenschappen, te 's-Gravenhage, vóór 1 Maart 1936.

* * *

Industrieële onderneming in de metaalbranche te Amsterdam vraagt (voor onmiddellijke indiensttreding) voor haar laboratorium een jongen scheik. ing. met belangstelling voor analytisch werk. Zie verder de adv. in deze afl. v. h. Chem. Weekblad.

* * *

Bij de N.V. Joh. Enschedé en Zonen, Grafische Inrichting, te Haarlem, kan een jonge physicus of physico-chemicus met universitaire of Delftsche opleiding worden geplaatst. Sollicitaties, uitvoerig en uitsluitend schriftelijk, aan de Directie der N.V.

* * *

Gistingsbedrijf zoekt ongehuwde jonge kracht, met werklust en belangstelling, om na opleiding hier te lande eventueel als bedrijfsassistent naar de tropen te worden uitgezonden. Zie verder de adv. in deze afl. v. h. Chem. Weekblad.

VOLONTAIRSPLAATSEN DOOR BEMIDDELING DER COMMISSIE VOOR TEWERKSTELLING EN CRISISFONDS.

De Commissie voor Tewerkstelling en Crisisfonds maakt afgestudeerde chemici opmerkzaam op de gelegenheid tot overleg met haar voor het vinden van een plaats als volontair in werk op door hen gewenscht gebied.

Verscheidene laboratoria hebben zich reeds bereid verklaard een of meer volontairsplaatsen beschikbaar te stellen, vele andere zullen dit vermoedelijk doen, wanneer de Commissie daarom ten behoeve van een werklozen chemicus zou verzoeken. *Zoo noodig kan de Commissie in de door de practicanten gemaakte onkosten bijdragen of zelfs een bescheiden tegemoetkoming in levensonderhoud geven.*

Het aantal practicanten bedroeg in December 26, van wie werkzaam in hoogeschoollaboratoria 15, in praktijklaboratoria 7, in fabrieken 4.

Op het oogenblik zijn o.a. de volgende plaatsen te vervullen:

A. Org.-chem. lab. der Landbouwhoogeschool, Heerenstr. 16, Wageningen. Directeur: Prof. Dr. S. C. J. Olivier. Onderwerp: in overleg met den practicant te kiezen, hetzij organisch-synthetisch of kinetisch, of wel op het gebied der zuivel- of suikerchemie. Schriftelijke aanmelding bij Prof. Olivier en bij de Commissie T. & C., Keizersgracht 732, Amsterdam.

B. Anorg.-chem. lab. der Universiteit, Hugo de Grootstraat 27, Leiden. Directeur: Prof. Dr. A. E. van Arkel. Onderwerp: algemeene problemen der ionentheorie, speciaal niet-waterige oplossingen. Afdeeling Dr. W. P. Jorissen; onderwerpen: explosieve reacties, autoxydatie, geïnduceerde oxydatie. Schriftelijke aanmelding bij Prof. van Arkel, resp. Dr. Jorissen en bij de Commissie T. & C.

C. Keuringsdienst van Waren, Keizersgracht 732, Amsterdam. Directeur: Dr. A. van Raalte. Onderwerp: in overleg met den practicant te kiezen op het gebied der biochemie of levensmiddelenchemie. Schriftelijke aanmelding bij Ir. J. Straub, Keizersgracht 732, Amsterdam.

E. Histologisch lab. der Gemeentelijke Universiteit van Amsterdam, Sarphatistraat 108, Directeur: Prof. Dr. G. C. Heringa. Onderwerp: gedrag van kleurstoffen aan weefseloppervlakken en grensvlakken. Schriftelijke aanmelding bij Prof. Heringa en bij de Commissie T. & C.

F. Militaire Bedrijven (o.a. Wasscherij) te Woerden. Directie: Centrale Militaire Magazijnen, Amsterdam. Onderwerp: leertijd in het bedrijf en medewerken aan proefnemingen. Schriftelijke aanmelding bij den Kapitein J. T. Smeets, Sarphatistraat 110, Amsterdam en bij de Commissie T. & C.

H. Laboratorium voor technische botanie, Poortlandlaan 67, Delft. Onderwerp: Anisotrope zwelling. Schriftelijke aanmelding bij Prof. Dr. G. van Iterson Jr., Delft en bij de Commissie T. & C.

J. Laboratorium der Nederlandsche Handels-Hoogeschool, Pieter de Hoochweg 122, Rotterdam. Medisch-chemisch onderwerp, verband houdende met de vetstofwisseling. Schriftelijke aanmelding bij Prof. Dr. P. E. Verkade en bij de Comm. T. & C.

K. Scheikundig laboratorium der Koninklijke Militaire Academie, Singelstraat 10, Breda. Onderwerp in overleg te kiezen, betrekking hebbende op: explosieve stoffen, metaallallies, smeermiddelen, water, mortels, verfstoffen. Schriftelijke aanmelding bij Prof. Ir. W. Th. Clous en bij de Commissie T. & C.

L. Laboratorium voor org. scheikunde der technische Hoogeschool, Westvest 9, Delft. Directeur: Prof. Dr. Ir. J. Böeseken. Onderwerp: in overleg met den practicant te kiezen op het gebied der organische scheikunde. Schriftelijke aanmelding bij Prof. Böeseken en bij de Commissie T. & C.

M. Proefstation voor de klei-industrie, Lange Tiendeweg 79, Gouda. Directeur: Dr. K. Zimmerman. Onderwerp: Voortzetting van de onderzoekingen betreffende de plasticiteit van klei en den invloed van vermageringsmiddelen op kleimassa's. Schriftelijke aanmelding bij Ir. H. W. Mauser, Julianalaan 20, Delft, en bij Dr. K. Zimmerman.

P. Lab. voor de medisch-veterin. chemie, Univ. Utrecht (Biltstraat 172). Directeur: Prof. Dr. B. Sjollema. Onderwerp: micro-analytische methoden in verband met biochemische onderzoekingen, keuze na overleg. Schriftelijke aanmelding bij Prof. Sjollema en bij de Commissie T. & C.

Q. Scheikundig laboratorium der Vrije Universiteit, de Lairessestraat 174, Amsterdam. Leider: Prof. Dr. Ir. J. Coops. Onderwerp: organisch-preparatief werk. Schriftelijke aanmelding bij Prof. Coops en bij de Commissie T. & C.

R. Laboratorium voor technische hygiëne en assainering van den Dienst der Volkszondheid in Ned.-Indië, Technische Hoogeschool te Bandoeng. Directeur: Prof. Dr. Ing. C. P. Mom. Onderwerpen: microbiologie van het biologisch zandfilter, anaërobe processen van afvalwaterzuivering, fysisch luchtonderzoek. Tegemoetkoming in levensonderhoud kan gegeven worden. Schriftelijke aanmelding bij de Commissie T. & C.

S. Nederlandsch Visscherij-Proefstation, Maliebaan 103, Utrecht. Directeur: Dr. J. Olie. Onderwerp: Voortzetting van de onderzoekingen omtrent het prepareren van vischnetten. Schriftelijke aanmelding bij Dr. Olie en bij de Commissie T. & C.

T. Lab. voor algemeene en anorg. scheikunde der Universiteit, Nieuwe Prinsengracht 126, Amsterdam. Directeur: Prof. Dr. A. Smits. Onderwerp: Fysisch-chemisch onderzoek van kalomel. Schriftelijke aanmelding bij Prof. Smits en bij de Commissie T. & C.

Aan leiders van laboratoria, die plaatsen voor practicanten beschikbaar hebben, wordt verzocht dit aan de Commissie te melden onder inzending van een bericht ter opneming in deze rubriek.

Bovendien zoekt de Commissie T. & C. een werklozen chemicus, die zich te Amsterdam wil belasten met de behartiging van al hare loopende bureauwerkzaamheden.

Snelle publicatie.

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

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

PLANRADIOIRE VERBINDINGEN¹⁾

door

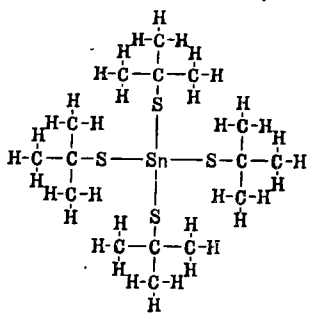
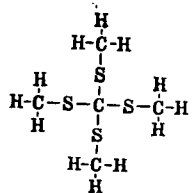
H. J. BACKER.

Karakter der radiaire verbindingen. De klassieke indeeling van de koolstofverbindingen in twee groepen, met rechte ketens (aliphatische) en met ringen (aromatische), is in beginsel altijd bewaard gebleven. Toch zijn er nog verbindingen, die krachtens haar structuur en eigenschappen evenveel recht zouden hebben tot indeeling in een afzonderlijke groep, n.l. de regelmatig vertakte.

De meest karakteristieke hiervan zijn de radiaire verbindingen, die een aantal gelijke groepen dragen om een meerwaardig centraal atoom, b.v. een koolstofatoom. Wanneer deze gelijke groepen eenvoudig zijn of regelmatig vertakt, dan zullen de symmetrisch gebouwde moleculen een min of meer ronden, gladden vorm hebben. Zooals meermalen is opgemerkt²⁾, kunnen dergelijke gevulde moleculen een aantal kenmerkende eigenschappen vertoonen, zooals voorkeur voor den kristaltoestand, hoog smeltpunt, goede en snelle kristallisatie, eenvoudigen kristalvorm, geringe oplosbaarheid, verder vluchtigheid en een klein vloeistofgebied. Chemisch zijn ze doorgaans gekenmerkt door stabiliteit.

De „gevuldheid” van dergelijke moleculen blijkt ook bij de chemische synthese, die soms een aanzienlijke sterische belemmering ondervindt. Als voorbeeld zou men kunnen nemen de tetramercaptiden van vierwaardige elementen, dat zijn de vierwaardige esters van het tetrathioorthokoolzuur en zijn verwanten. Er werd een directe methode gevonden voor de bereiding van den tetramethylester van het tetrathioorthokoolzuur³⁾, een zeer vluchtige, kristallijne stof met kamfergeur (zie nevenstaande formule).

Dezelfde synthetische methode weigerde echter haar diensten bij ettelijke pogingen om den tertiairbutylester te bereiden. Maar de synthese van een dergelijken ester gelukte dadelijk bij het tetrathioorthotinzuur⁴⁾ (formule hieronder) en vervolgens ook bij de germaniumverbinding⁵⁾. Met het silicium als centraal



atoom kwamen er slechts drie tertiair-butylgroepen in het molecuul en eerst na veel moeite en met kleine opbrengst gelukte de invoering van een vierde gelijke groep⁵⁾.

Volgens Pauling en Huggins⁶⁾ hebben de stralen der vierwaardige atomen de waarden: C 0.77, Si 1.17, Ge 1.21,

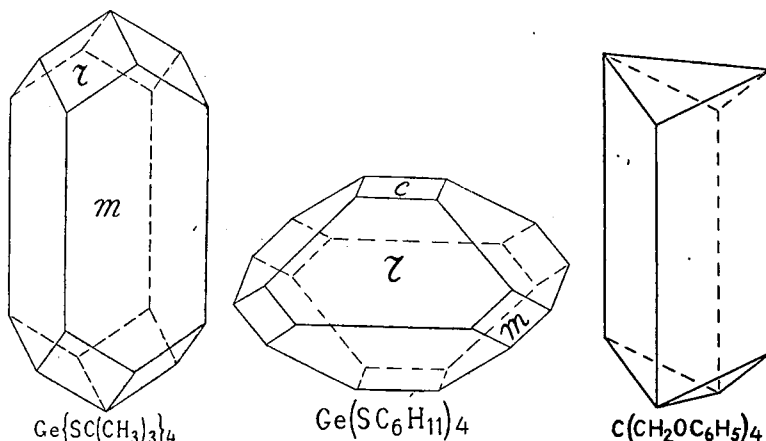
Sn 1.40 Å. Bij het tinatoom is dus de straal 1.8 maal en het beschikbare oppervlak 3.2 maal zoo groot als bij het koolstofatoom.

Blijkbaar is er alle reden om de moeilijkheid der synthese bij het silicium en het mislukken bij de koolstof, onder meer te wijten aan een relatief plaatsgebrek om deze kleinere centrale atomen. De bovenstaande, vlak geteekende, symbolische formules dienen om het ruimteverschil rondom koolstof en tin te illustreren.

Kristallografisch zijn dergelijke vierwaardige verbindingen soms gekenmerkt door een viertallige symmetrie.

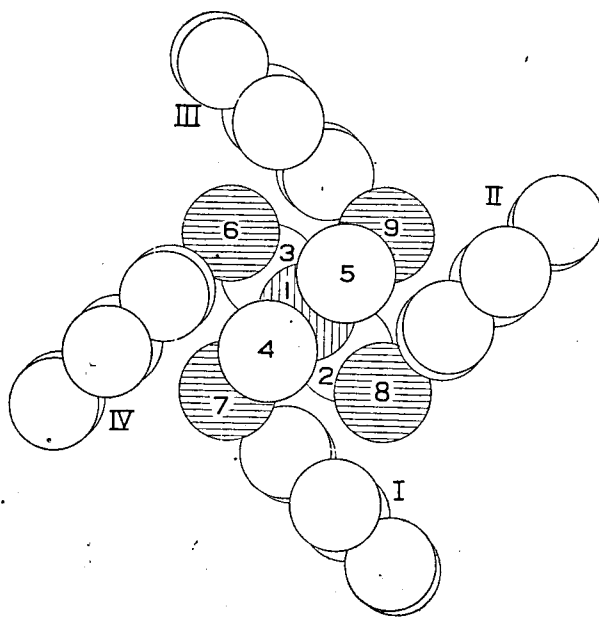


kristalliseeren in tetragonale, isomorfe prisma's; het hier afgebeelde kristal van de germaniumverbinding



geldt tevens voor de isomorfe esters. De cyclohexylesters $\text{Si}(\text{SC}_6\text{H}_{11})_4$, $\text{Ge}(\text{SC}_6\text{H}_{11})_4$ en $\text{Sn}(\text{SC}_6\text{H}_{11})_4$ zijn eveneens tetragonaal en onderling isomorf; het rhombisch kristalliseerende analogon met koolstof in het centrum staat weer op zichzelf.

Het Röntgenografisch onderzoek zal moeten uitmaken, of de kristalvorm en de gedaante van de elementaire cel hier inderdaad op eenvoudige wijze samenhangen.



$\text{C}(\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5)_4$, horizontale projectie.

Van de vierwaardige aethers van pentaerythrol zijn

¹⁾ Naar een voordracht in de wintervergadering der Ned. Chem. Ver. te Amsterdam op 28 December 1935.

²⁾ Zie b.v. Chem. Weekblad 29, 666 (1932) en Natuurwet. Tijdschrift 14, 73 (1932).

³⁾ P. L. Stedehouder, Diss. Groningen 1933.

⁴⁾ J. Kramer, Diss. Groningen 1934.

⁵⁾ F. Stienstra, Diss. Groningen 1934.

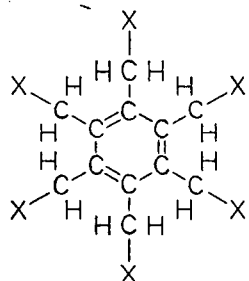
⁶⁾ Int. Tab. z. Best. v. Kristallstrukturen 2, 615 (1935).

er verscheidene tetragonaal of pseudo-tetragonaal. De tetramethylaether is vluchtig met waterdamp en geeft trikliene, pseudo-tetragonale kristallen, terwijl de eerstvolgende normale homologen vloeibaar zijn. Voor den tetraphenylaether $C(CH_2OC_6H_5)_4$, die in tetragonale prisma's met bisphenoïdische uiteinden kristalliseert, is de structuur onderzocht ⁷⁾.

Blijkens de figuur, een projectie van het molecuul op de basis (001), liggen rondom het centrale koolstofatoom 1 de vier koolstofatomen 2, 3, 4, 5 en daaraan de gearceerde zuurstofatomen 6, 7, 8, 9; hieraan zijn gebonden de vier benzeenringen I—IV, die vertikaal staan, evenwijdig aan de tetragonale hoofdas.

Planradiaire verbindingen. Bij de invoering van het begrip der gevulde moleculen is al opgemerkt, dat soortgelijke eigenschappen kunnen optreden bij moleculen, die den vorm hebben van afgeplatte bollen of spheroides. Wordt de dikte van deze moleculen gering in vergelijking met de middellijn van den „aequator”, dan gaan ze meer gelijken op *schijven*.

Zeër geschikte voorbeelden zijn de derivaten van het hexamethylbenzeen, want deze koolwaterstof is, in overeenstemming met de chemische theorie, vlak. Plaatst men in de zes methylgroepen zes gelijke substituenten, die deze structuur niet verstoren, dan doet de nieuwe verbinding denken aan een vlakke ster met zes stralen; zie de structuurformule van



$C_6(CH_2X)_6$. Om de analogie van dergelijke vlakke verbindingen met de radiaire te doen uitkomen, kan men ze „planradiair” noemen. Deze benaming houdt geen hypothese in omtrent de ruimtelijke ligging der substitueerende groepen.

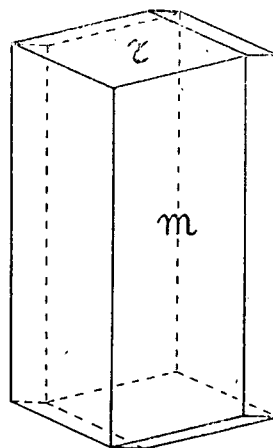
Als de zes substituenten groote atomen, eenvoudige groepen of vertakte koolwaterstofresten zijn, dan zullen de eigenschappen van gevulde moleculen kunnen optreden.

Het is zeer waarschijnlijk, dat deze „tweedimensionale” gevulde moleculen verder van het ideaal afstaan dan de bol-moleculen. Bollen zouden in elken stand in het kristalrooster passen. Ronde schijven zullen, indien ze onderling evenwijdig in het rooster moeten liggen, uitsluitend aan deze voorwaarde hebben te voldoen; door draaiing om de as kunnen ze nog verschillende standen aannemen.

Voor deze schijfmoleculen zal ook het uitwendige krachtveld slechts zwak zijn. De hoofdeigenschappen der gevulde moleculen, neiging tot kristallisatie en geringe cohaesie, zullen hier dus optreden met alle eraan verbonden gevolgen.

Derivaten van hexamethylbenzeen. Na de uitwerking van een goede bereidingsmethode voor het hexamethylbenzeen, werd door bromering het hexabromide $C_6(CH_2Br)_6$ gemaakt, dat nog niet in zuiveren toestand bekend was. Volgens A. W. Hofmann ⁸⁾ zou het smelten bij 227°, terwijl Friedel en Crafts ⁹⁾ het hebben beschreven als rhombische,

bijna vierkante plaatjes van het smeltpunt 255°. In tegenstelling met deze oude opgaven bleek het hexabromide zonder ontleding te smelten bij 297° (dus nog 42° hoger) en te



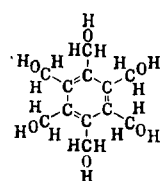
$C_6(CH_2Br)_6$

geven glinsterende trigonale kristallen, korte hexagonale prisma's met rhomboëdrische uiteinden. Bij de bereiding werd men geleid door de ervaringen omtrent de groote kristallisatie-eigening van gevulde moleculen. Zoolang het hexamethylbenzeen nog niet voldoende broom heeft opgenomen, kristalliseert het product langzaam en moeilijk. Zoodra echter alles in het hexabromide is overgegaan, gelukt de kristallisatie opvallend goed en snel. De broomverbinding

dient als grondstof voor een aantal derivaten.

Via het acetaat ontstaat de zeswaardige alcohol $C_6(CH_2OH)_6$. Deze stond in de literatuur ¹⁰⁾ beschreven als zeer bittere stof, smeltende bij 180°. De zeswaardige alcohol blijkt echter smakeloos te zijn en te smelten bij 310—311°.

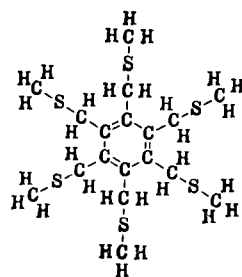
Dergelijke verbindingen nemen in de organische chemie een geheel eenige plaats in: een zeswaardige



primaire alcohol met zes volkomen gelijke alcoholfuncties! De alcohol is oplosbaar in alle sterke zuren; met salpeterzuur en joodwaterstofzuur ontstaan al in de koude de zeswaardige esters.

De aliphatische en aromatische aethers van dezen alcohol vormen zich uit het hexabromide met alcoholaten en phenolaten. Via het isothioureumderivaat verkrijgt men het zeswaardige mercaptaan. Dit wijkt weer af van de andere primaire mercaptanen; met salpeterigzuur geeft het een groene kleur, kenmerkend voor tertiaire mercaptanen en thiophenolen ¹¹⁾. Men krijgt den indruk, dat zoowel de alcohol als het mercaptaan gelijken op tertiaire verbindingen, tengevolge van de insluiting der functies door de naburige groepen.

De reactie van de broomverbinding met mercaptiden geeft zeswaardige thioaethers. Hiervan is een



reeks bereid, omdat ze van bijzonder belang bleken te zijn voor de bestudeering van de planradiaire verbindingen. Hoewel deze thioaethers in verschillende opzichten het karakter van gevulde moleculen bezitten, blijken zij inwendig bij de zwavelatomen nog wel ruimte beschikbaar te hebben voor zuurstof. Door

oxydatie gaan ze gemakkelijk over in de zeswaardige sulfonen, die snel en zeer klein kristalliseeren en zich onderscheiden door hun buitengewoon geringe oplos-

⁷⁾ Beintema, Terpstra en van Weerden, Rec. trav. chim. 54, 627 (1935). G. Dijken, Diss. Groningen 1935.

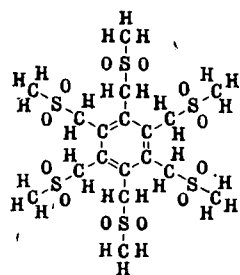
⁸⁾ Ber. 13, 1732 (1880).

⁹⁾ Ann. chim. [6] 1, 488 (1884).

¹⁰⁾ Colson, Bull. soc. chim. [2] 46, 197 (1886).

¹¹⁾ Rheinboldt, Ber. 60, 184 (1927).

baarheid. Alleen bij den tertiair-butylthioaether heeft de bereiding van het zuivere sulfon eenige moeilijkheden gegeven.



Ook met jodium geven de thioaethers additieverbindingen. Sommige aromatische thioaethers openbaren hun inwendige plaatsruimte door molecuulverbindingen te geven met oplosmiddelen (tolueen enz.). De p-tertiar-

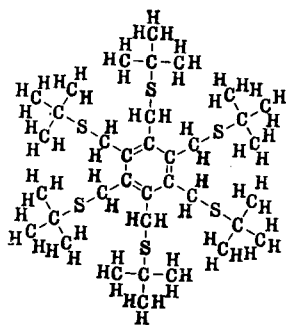
butylphenylthioaether kristalliseert zelfs met de verzadigde koolwaterstoffen zooals heptaan, een merkwaardigheid, die, naar ik meen, alleen is waargenomen bij triphenylmethyl¹²⁾ en bij water¹³⁾.

Uit het hexabromide ontstaat met sulfiet het hexasulfozuur, gekenmerkt door de als trihydraat kristalliserende kalium- en thalliumzouten.

Fysische eigenschappen. Vooreerst treffen ons de hooge smeltpunten. Hexamethylbenzeen smelt bij 165.5°; alle in Beilstein's handboek vermelde aromatische isomeren, zooals hexylbenzeen, de dipropyl- en triaethylbenzenen, zijn vloeistoffen, die bij ruim 200° koken.

Hexa-hydroxymethyl-benzeen smelt bij 311°, het aliphatische analogon, manniet, bij 166°. Hexachloormethyl-benzeen heeft tot smeltpunt 287.5°, manniet-hexachloorhydrine 137.5°. Hexa-broommethyl-benzeen smelt bij 297°, terwijl hexabroomhexaan (1,2,3,4,5,6) is beschreven als een olie. De vluchtige, hoogsmeltende hexahalogeen-derivaten van benzeen behooren eveneens tot de schijfmoleculen; hexachloorbenzeen smelt bij 228° en hexabroombenzeen is door de dikke, tot elkaar genaderde broomatomen zoo dicht gevuld, dat het bij 324° smelt en het hexa-broommethyl-benzeen (297°) zelfs nog de loef afsteekt.

Een hoog smeltpunt treft men ook aan bij het zeswaardige mercaptaan (226°) en bij de thioaethers $C_6(CH_2SR)_6$ met compacte groepen zooals methyl (222°), isopropyl (232.5°) en tertiair-butyl (304°, zie de tekening).



Dit is volstrekt niet uitsluitend het gevolg van de symmetrie, veeleer van de combinatie van voorwaarden, die aan de gevulde moleculen worden gesteld.

Immers, hoe langer de alkylgroepen van de normale homologe thioaethers worden, des te meer daalt het smeltpunt. Bij den

zesden term bereikt men zelfs, ondanks het hooge molecuulgewicht (859), een vloeibaren thioaether: de hexylthioaether kristalliseert bij 12°.

Als voorbeeld van *vluchtigheid* kan men noemen den zeswaardigen tertiair-butylthioaether, die in vacuo kan worden gesublimeerd.

De geringe oplosbaarheid treft ons bij het meeren-

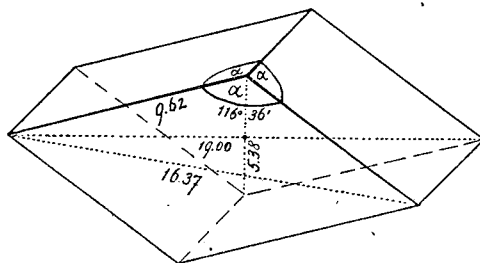
deel der genoemde verbindingen. De meeste meerwaardige alcoholen zijn goed oplosbaar in water. Manniet b.v. lost gemakkelijk op (23°:18.5%), maar van het hexa-hydroxymethyl-benzeen is de oplosbaarheid driehonderd maal zoo gering (25°:0.064%). De zeswaardige sulfonen zijn zoo weinig oplosbaar, dat ze uit geen enkel organisch oplosmiddel kunnen worden omgekristalliseerd. Alleen uit sterk zwavelzuur gelukte de kristallisatie; een harde beproeving der bestendigheid, waartoe zich niet veel organische verbindingen zouden leenen.

Kristalvorm en structuur van hexa-broommethylbenzeen. Het kristallografisch onderzoek door Dr. P. Terpstra, wien al deze kristalmetingen te danken zijn, heeft belangwekkende resultaten opgeleverd. Evengoed als onder de vierwaardige radiaire verbindingen van koolstof vaak tetragonale kristallen worden aangetroffen, vindt men bij de zeswaardige planradiaire verbindingen hexagonale (of trigonale) kristallen.

Wanneer een dergelijke stof hexagonale naalden geeft, dan is men als chemicus dadelijk geneigd te onderstellen, dat de hoofdas loodrecht staat op de platte zeszijdige moleculen. Het mooie en zorgvuldige onderzoek van Mevrouw Lonsdale¹⁴⁾ over de structuur van het hexamethylbenzeen leert ons echter, dat de samenhang tusschen molecuul en kristal niet altijd eenvoudig is. De moleculen hebben een hexagonale symmetrie, maar de ligging der evenwijdige molecuul-lagen is zoo gecompliceerd, dat er van deze mooie symmetrie niets overblijft; het kristal is triklien. Voor een organicus is het teleurstellend, dat die moleculaire symmetrie zoo geheel teloor gaat.

De nieuwe verbindingen, die door de heeren Beintema, Terpstra en van Weerden¹⁵⁾ aan een uitvoerig Röntgenografisch structuuronderzoek zijn onderworpen, hebben echter de verwachtingen niet teleurgesteld.

Elk molecuul van het hexa-broommethyl-benzeen zit gevangen in een rhomboëdrische cel met een ribbe



Rhomboëdrische cel van het hexabromide.

van 9.62 Å. De rhomboëder heeft een zeer stompen tophoek ($\alpha = 116^\circ 36'$) en is dus heel vlak; de breedte (lange ruimtediagonalen 19.00 Å) is $3\frac{1}{2}$ maal zoo groot als de hoogte (korte ruimtediagonaal 5.38 Å). Het molecuul is in deze cel zoo nauw opgesloten¹⁶⁾, dat de broomatomen slechts plaats vinden in het vlak van den benzeenring en wel tusschen de

¹⁴⁾ Proc. Roy. Soc. A 123, 194 (1919).

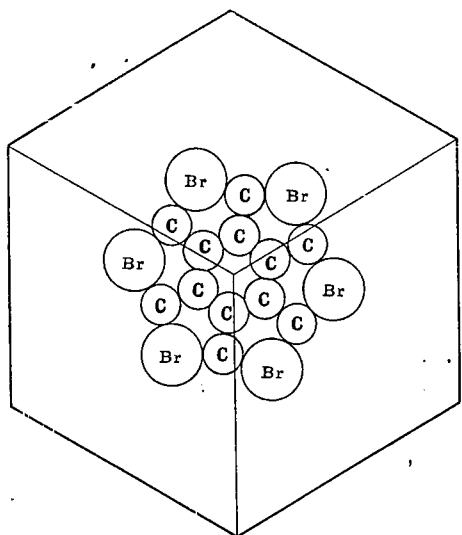
¹⁵⁾ Rec. trav. chim. 54, 962 (1935).

¹⁶⁾ Met het voorkomen van één molecuul per cel bedoelt men in het algemeen slechts, dat de per cel aanwezige en eventueel tot meer dan een molecuul behorende deelen, samen overeenkomen met de samenstelling van één molecuul. Maar bij het hexabromide ligt een geheel molecuul, iets gedraaid, binnen de cel.

¹²⁾ Gomberg, J. Am. Chem. Soc. 37, 2569 (1915).

¹³⁾ Hexahydraten van methaan en aethaan, Forcrand, Compt. rend. 135, 959 (1902).

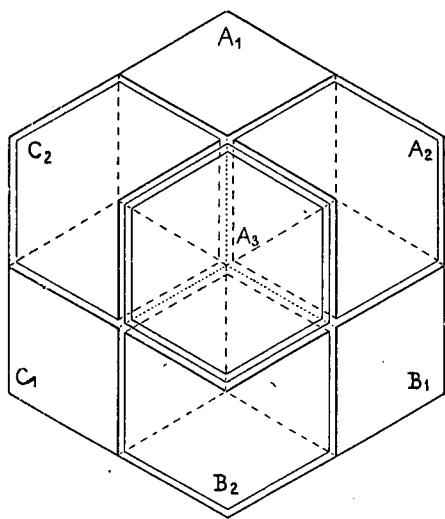
koolstofatomen der methyleengroepen; het heeft er allen schijn van, dat elk broomatoom tegen twee koolstofatomen aanligt en dus aan beide gebonden is. Is dit inderdaad het geval, dan zal bij het oplossen van het kristal ieder broomatoom weer zijn „chemische plaats” moeten opzoeken. De waterstofatomen, die in het Röntgenogram niet tot uiting komen, zijn in de figuur niet geteekend.



Het hexabromide in zijn cel.

De cellen kan men aaneensluitend opstapelen tot een hexagonale zuil met rhomboëdrische uiteinden.

De figuur geeft een denkbeeld van de stapeling



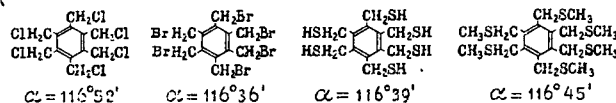
Stapel rhomboëders.

van deze rhomboëders, die in hunne horizontale projectie door regelmatige zeshoeken (zijde 9.45 Å) worden voorgesteld. Onderaan vindt men een horizontale laag, vertegenwoordigd door drie in enkelvoudige lijnen geteekende rhomboëders A_1 , B_1 en C_1 , daarop een laag door dubbele lijnen voorgestelde rhomboëders A_2 , B_2 , C_2 en ten slotte bovenop een derde laag rhomboëders, waarvan alleen de middelste A_3 met drievoudige lijnen geteekend is.

De afstand tusschen de opvolgende broomatoomen van elk molecuul is 3.75 en tusschen die van de moleculen uit opeenvolgende lagen 3.77 Å, dus nagenoeg gelijk; elk broomatoom ligt even dicht bij twee atomen van de volgende laag en bij één atoom van de daarop volgende, als bij zijn twee „buren”. De

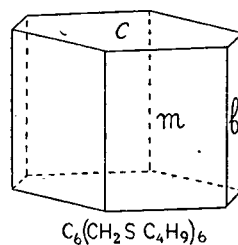
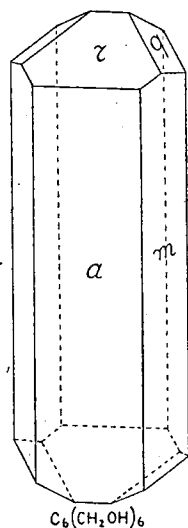
lagen zijn dus dicht opeengepakt, maar in eenzelfde laag liggen de moleculen vrij ver van elkaar; dit blijkt ook uit de tekening van het molecuul in zijn cel, die aan de buitenzijde zeer dun is. Wat bouw betreft, gelijk het hexabromide dus in geen enkel opzicht op het hexagonale grafietkristal, waar elke laag bestaat uit aaneengesloten („gecondenseerde”) benzeenringen en de groote afstanden tusschen de lagen een hieraan evenwijdige splijtbaarheid bevorderen. Treden bij het hexabromide splijtvlakken op, dan vallen ze samen met de rhomboëdervlakken; alleen evenwijdig hieraan kan men door het kristalmodel een mes bewegen, dat geen enkele cel en geen enkel molecuul „aansnijdt”.

Kristalvorm van verwante verbindingen. Het hexachloormethyl-benzeen heeft denzelfden kristalvorm als het hexabromide en de stompe tophoek van den rhomboëder is slechts een kwart graad grooter ($116^\circ 52'$). Het zeswaardige mercaptaan vormt hexagonale naalden en volgens het Röntgenografisch onderzoek heeft ook hier de tophoek vrijwel dezelfde waarde ($116^\circ 39'$). Ten slotte is ook de methylthioaether isomorf. Al deze verbindingen vormen een merkwaardige reeks van isomorfe kristallen, opgebouwd uit analoge vlakke moleculen.



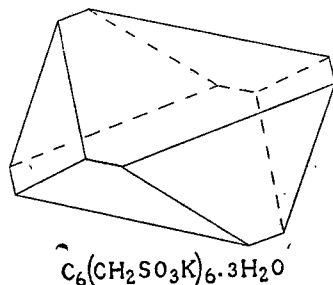
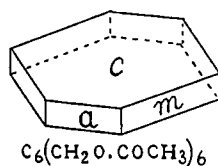
Van het hexajodide zijn nog geen meetbare kristallen verkregen; misschien zijn de jodiumatomen te groot om in dezelfde cel plaats te vinden. Bij vervanging van broom door het kleine chloor wordt de structuur gehandhaafd, maar substitutie van de zwavelatomen in het mercaptaan door de zooveel kleinere zuurstofatomen, verstoort de symmetrie.

De zeswaardige alcohol kristalliseert in monokliene prisma's (zie de kristalteekening); het feit, dat deze zeszijdig zijn en dat de hoeken niet veel van 120° verschillen ($4 \times 123^\circ 50'$ en $2 \times 112^\circ 20'$), duidt misschien nog op een overblijfsel van de hexagonale symmetrie.



Dergelijke herinneringen aan een hogere symmetrie treft men ook aan bij de zeszijdige naalden van den n.butylthioaether (kristalteekening) en den isobutylthioaether, die respectievelijk monoklien en triklien zijn en bij de zeszijdige rhombische plaatjes van den tertiair-butylthioaether; verder kristalliseert het hexaacetaat van den zeswaardigen alcohol (kristalteekening) in zeszijdige monokliene plaatjes met

hoeken, die dicht bij 120° liggen ($4 \times 117^\circ 39'$ en $2 \times 124^\circ 42'$).



Het kaliumzout van het hexasulfozuur (kristal-teekening) vormt met drie moleculen water mooie, trigonale kristallen.

„Gevuldheid” der moleculen en chemische bestendigheid. In de tekening van het hexabromide-molecuul is voor de stralen der koolstof- en broom-atomen genomen 0.77 en 1.14 Å en de toenadering der middelpunten van de koolstofatomen tot 1.42 Å voorgesteld door een afplatting. De breedte van het hexabromide-molecuul (middellijn van den omschrijvende cirkel) wordt dan 4.63, bij een dikte van 2.28 Å (middellijn broomatoom). De breedte is bijgevolg het dubbele van de dikte en het molecuul is dus veel minder plat dan de kristal-cel. Het „schijnbare volumen” van een hiermede vergelijkbaar spheroidisch molecuul, dat in alle richtingen om zijn middelpunt draait, zou het werkelijke volumen slechts met één achtste deel overtreffen ¹⁷⁾. Trouwens zal de evenwijdige stand tusschen de vlakke moleculen de voorkeur hebben ¹⁸⁾, zoodat het verschil tusschen schijnbaar en werkelijk volumen nog geringer wordt. Ook deze vlakke moleculen voldoen dus in hooge mate aan de eischen, die aan de gevulde moleculen worden gesteld.

Herhaaldelijk is de aandacht gevestigd op de chemische bestendigheid van dergelijke moleculen, waarbij men zoowel kan denken aan het beginsel van het behoud der symmetrie, als aan de moeilijke toegankelijkheid voor reagentia (sterische belemmering). De gemakkelijke vorming van hexamethylbenzeen bij hooge temperatuur door verschillende niet geheel verklaarde reacties, pleit al voor de stabiliteit. Zelfs ontstaat het uit pentamethylbenzeen met sterk zwavelzuur ¹⁹⁾; één molecuul wordt gemethyleerd door een tweede, dat overgaat in het sulfozuur van prehniteen (1,2,3,4-tetramethylbenzeen). Als voorbeelden kan men onder meer nog noemen de ongevoeligheid van het hexabromide voor kokende alcoholische kali en de moeilijke aantastbaarheid van de zeswaardige sulfonen door reëel salpeterzuur bij hooge temperatuur.

Tot slot moge volgen een overzicht van de tot dusverre verkregen planradiaire verbindingen ²⁰⁾.

$C_6(CH_3)_6$ 165.5°	$C_6(CH_2Cl)_6$ 163.5–164°	$C_6(CH_2Br)_6$ 297°	$C_6(CH_2I)_6$ (> 300°)
$C_6(CH_2OH)_6$ 310–311°	$C_6(CH_2OCH_3)_6$ 100°	$C_6(CH_2OC_2H_5)_6$ 93°	$C_6(CH_2OC_6H_5)_6$ 223°
$C_6(CH_2ONO_2)_6$ 176.5°	$C_6(CH_2OCOCH_3)_6$ 163°	$C_6(CH_2OCOC_2H_5)_6$ 99–100°	$C_6(CH_2SH)_6$ 225–226°
$C_6(CH_2SCN_2H_3)_6$ 290° (ontl.)	$C_6(CH_2SCH_3)_6$ 220–222°	$C_6(CH_2SC_2H_5)_6$ 131°	$C_6(CH_2SC_6H_7)_6$ 55.5°
$C_6\{CH_2SCH(CH_3)_2\}_6$ 232–232.5°	$C_6(CH_2SC_4H_9)_6$ 34–34.5°	$C_6\{CH_2SCH_2CH(CH_3)_2\}_6$ 94°	
$C_6\{CH_2SCH(CH_3)(C_2H_5)\}_6$ 172°	$C_6\{CH_2SC(CH_3)_3\}_6$ 304°	$C_6(CH_2SC_5H_{11})_6$ 25.5–26°	
$C_6\{CH_2SC(CH_3)_2(C_2H_5)\}_6$ 295°	$C_6(CH_2SC_6H_{13})_6$ 11.5–12°	$C_6(CH_2SC_6H_5)_6$ 191–192°	
$C_6(CH_2SC_6H_4CH_3)_6$ ²¹⁾ 183.5–184°	$C_6(CH_2SC_6H_4Cl)_6$ 179–180°	$C_6\{CH_2SC_6H_4C(CH_3)_3\}_6$ 182.5–183°	
$C_6(CH_2SCH_2C_6H_5)_6$ 148°			
$C_6(CH_2SO_2CH_3)_6$ (> 360°)	$C_6(CH_2SO_2C_2H_5)_6$ 340°	$C_6(CH_2SO_2C_3H_7)_6$ 305°	
$C_6\{CH_2SO_2CH(CH_3)_2\}_6$ 340°	$C_6(CH_2SO_2C_4H_9)_6$ 315–316°	$C_6\{CH_2SO_2CH_2CH(CH_3)_2\}_6$ 289–290°	
$C_6\{CH_2SO_2CH(CH_3)(C_2H_5)\}_6$ 260–261°	$C_6\{CH_2SO_2C(CH_3)_3\}_6$ (> 360°)	$C_6(CH_2SO_2C_5H_{11})_6$ 279–281°	
$C_6\{CH_2SO_2C(CH_3)_2(C_2H_5)\}_6$ (> 360°)	$C_6(CH_2SO_2C_6H_{13})_6$ 266–267°	$C_6(CH_2SO_2C_8H_{17})_6$ 320–325°	
$C_6(CH_2SO_2C_6H_4CH_3)_6$ 282°	$C_6\{CH_2SO_2C_6H_4C(CH_3)_3\}_6$ 295–300°	$C_6(CH_2SO_2CH_2C_6H_5)_6$ 334°	

Summary.

The equal groups of a radiate carbon compound CX_4 will be distributed symmetrically in space, whereas in a flat molecule like benzene or hexamethylbenzene the six equal substituents will extend like the rays of a flat star. These latter compounds may be called planoradiate in order to bring out their relationship to radiate compounds.

When bearing compact groups, radiate molecules may approximate to a spherical shape, whilst the planoradiate will more closely resemble much flattened spheroids or discs. These disc-like molecules will also exhibit the properties of “filled” molecules, although to a less degree than the spherical ones. This point is well illustrated by the derivatives of hexamethylbenzene with six equal substituents; these exhibit a high melting point, an easy readiness to crystallise, considerable chemical stability, and some are volatile.

The hexachloride, hexabromide, hexathiol and hexamethylthioether yield isomorphous trigonal crystals, composed of flat molecules.

Groningen, organ.-chem. lab. der Rijksuniversiteit, 13 Januari 1936.

¹⁷⁾ Chem. Weekblad 31, 72 (1934). Men vindt deze uitkomst door $p = \frac{1}{2}$ te substitueeren in de formule

$$V_s : V = \frac{1}{2} + \frac{1}{4} (p + 1/p).$$

¹⁸⁾ Volgens een berekening van Dr. J. H. de Boer is de evenwijdige stand der schijfmoleculen energetisch verreweg de gunstigste (Trans. Faraday Society, 1936).

¹⁹⁾ Jacobsen, Ber. 20, 900 (1887). Smith en Lux, J. Am. Chem. Soc. 51, 2994 (1929).

²⁰⁾ Zie verder: Rec. trav. chim. 54, 745, 833, 955 (1935); 55, 17 (1936).

²¹⁾ De in deze lijst voorkomende gesubstitueerde, benzeenderivaten zijn alle para-verbindingen.

541(08)

VERSLAG VAN DE GECOMBINEERDE
VERGADERING DER SECTIES VOOR
KOLLOÏDCHEMIE EN VOOR
PHYSISCHE CHEMIE.

De voorzitter der Sectie voor fysieke chemie, Dr. W. P. Jorissen, opent de vergadering en geeft het woord aan Dr. E. J. W. Verwey (Eindhoven) voor zijn voordracht over „*De electrolytische dubbellaag aan metalen en aan kool*”.

Daar edelmetalen, en, volgens de fraaie onderzoeken van Frumkin, Nathalie Bach en medewerkers, ook kool, indien beladen met zuurstof, zich als zuurstofelectroden gedragen, zullen deze stoffen in water er naar streven een luchtpotentiaal aan te nemen. Daar de zuurstofelectrode een dubbellaag met positief binnenbelegsel heeft, zou men verwachten, dat ook de elektrokinetische potentiaal positief is voor deze stoffen. Echter zijn volgens Cohen en Schafmeister e. a. de edelmetalen elektrokinetisch negatief. Volgens Kruyt en de Kadt, alsmede volgens recente onderzoeken van Verlinden, H. R. Kruyt en Truus Kruyt, is het gedrag van kool gecompliceerder. Ontgaste kool gedraagt zich normaal en is dus positief, maar door verhitting in zuurstof op 450° wordt ook kool elektrokinetisch negatief.

Als verklaring wordt voorgesteld, dat de meeste metalen bij gewone temperatuur zich snel bedekken met een oppervlakte-oxydhuid, d. i. een adsorptie-dubbellaag, waarvan de negatieve zijde naar buiten wijst en in het geadsorbeerde O-atoom (ion) zetelt, terwijl de positieve kant zich in het metaal bevindt. Een dergelijke dubbellaag verandert niet den totalen potentiaalsprong $\epsilon - \epsilon_0$; deze blijft dus positief. Het potentiaalverloop wordt er echter zóó door gewijzigd, dat het potentiaalverschil in het buitenste diffuse deel van de dubbellaag negatief wordt. De activeerings-energie, noodig voor de vorming van deze oxydhuid, is in het algemeen zeer klein, maar wisselt nog van stof tot stof. Volgens recente onderzoeken in het Natuurkundig Laboratorium te Eindhoven is deze b. v. voor Mo groter dan voor Cs.

In het geval van actieve kool is deze activeerings-energie zoo hoog, dat de oxydhuid zich bij gewone temperatuur niet snel vormt. Waarschijnlijk vormt zich deze adsorptie-dubbellaag alleen op de basisvlakken van het grafietkristal, en niet op de prismavlakken. Dit is in overeenstemming met de door H. R. Kruyt en Truus Kruyt gemeten tegenionen-uitwisselingen aan positieve en negatieve kool.

Een uiteenzetting over de theorie van de dubbellaag en in het bijzonder die aan metalen en aan kool verschijnt binnenkort in dit weekblad, terwijl voor een uitvoerige behandeling van de structuur en de betekenis van de genoemde oppervlakte-oxydelagen wordt verwezen naar een aantal artikelen van Dr. J. H. de Boer en den spreker in Recueil 1936, alwaar ook op den aard van de activeeringsenergie wordt ingegaan.

Discussie:

Dr. Hoekstra vraagt, over welken afstand rondom de adsorptieplek er een verstoring van het geleidende

metaal optreedt bij de adsorptie van een negatief geladen ion.

Dr. Verwey antwoordt, dat de gegeven voorstelling slechts als zuiver schematisch moet worden opgevat. Men kan echter de polarisatie van het onderliggende metaal opvatten alsof de verstoring tot atomaire afstanden beperkt blijft, m. a. w. men mag het in eerste benadering beschrijven alsof tegenover het geadsorbeerde negatieve ion de geleidingselectronen zijn weggestooten, zoodat het ion b. v. staat tegenover een positief metaalion van dezelfde lading.

Prof. Kruyt vraagt, hoe de positieve lading begrepen moet worden; het standpunt van den spr. is op dit eene punt afwijkend van wat ontwikkeld is door H. R. Kruyt en Truus Kruyt (Proc. Acad. Wetenschappen Amsterdam 38, 570 (1935)).

Dr. Verwey zegt, dat de positieve lading van positieve (d. i. nog niet met O₂ onder vorming van een polair oppervlakte-oxyde in reactie getreden) kool, dus eenvoudig voortspuit uit de positieve potentiaalsprong $\epsilon - \epsilon_0$ van de „zuurstofelectrode”. Spr. merkt nog op, dat zijn standpunt ook wat de negatieve kool betreft, afwijkend is van dat van H. R. en Truus Kruyt, daar immers deze laatsten de vorming van een oppervlakte-oxyd reeds bij gewone temperatuur aannemen, terwijl volgens spr. deze oxydhuid eerst bij 450° in zuurstof gevormd wordt en de verklaring biedt van de negatieve lading van de aldus behandelde kool.

Dr. J. H. de Boer merkt, naar aanleiding van de vraag van Prof. Kruyt, nog op, dat juist de vergelijking met de metalen geleerd heeft, dat men het gedrag van kool kan vergelijken met metalen bij —180° C. De reeds door Dr. Verwey genoemde experimenten, door Drs. Kraak uitgevoerd, toonen duidelijk aan, dat, alhoewel bij —180° C. veel zuurstof op molybdeen geadsorbeerd is, dit geen invloed op de geleiding (van zeer dunne laagjes) heeft. Men heeft hier zuiver van der Waalssche adsorptie. Bij hogere temp. krijgt men overgang in atoombinding en de geleiding wordt beïnvloed. Zoo heeft men slechts aan te nemen, dat kool bij kamertemperatuur zuurstof slechts met van der Waalssche kracht adsorbeert en eerst bij hogere temperatuur door atoombindingen.

Als tweede sprak Dr. J. A. A. Ketelaar over „*Kristalstructuur en colloïdchemische eigenschappen van vanadiumpentoxyde*”.¹⁾

Het vanadiumpentoxyde-rooster is opgebouwd uit lange ketens in de richting van de c-as, zijdelings verbonden tot vlakken loodrecht op de b-as. Zooals op grond van deze structuur te verwachten viel, zijn de staafvormige deeltjes van vanadiumpentoxyde-solen inderdaad langgerekt in de richting van de c-as. Bij de bepaling van de afmetingen van de deeltjes bleek echter, dat ook de beide kortere afmetingen ongelijk zijn, zoodat de vorm van de colloïdale deeltjes meer overeenkomt met dien van een lat. Onder omstandigheden kan deze latvorm aanleiding geven tot anisotropie-effecten, waarbij de deeltjes met hun platte zijden evenwijdig aan elkaar komen te liggen (ingedroogde vliezen). Bij de bespreking van de verouderingsverschijnselen

¹⁾ Een uitvoerig artikel is in het Chem. Weekblad van 25 Jan. 1936 verschenen.

werd in het bijzonder stilgestaan bij den invloed van sommige stoffen, zooals arseenzuur, op deze veroudering, welke in wezen een kristallisatie is. Een parallel werd getrokken aan de beïnvloeding van de glasvorming uit gesmolten vanadiumpent-oxyde, ook een kristallisatievertraging, door vreemde stoffen.

Discussie. Dr. Verwey vraagt, of men in de reflecties van de vlakken loodrecht op de met de kleinste afmeting van de vanadiumpent-oxyde-deeltjes corresponderende b-as, welke tot stand komen door de samenwerking van de opeengestapelde latjes, ook iets merkt van de periodieke storing, die een gevolg is van de andere condities aan de grensvlakken?

Dr. Ketelaar antwoordt, dat de andere condities aan de grensvlakken zich niet uitten in het röntgenogram, voor zoo ver dit te beoordeelen valt in verband met de niet onaanzienlijke grondzwarting der opnamen van colloidaal vanadiumpent-oxyde.

Dr. de Boer vraagt, of de kristallisatie-remmende invloed van arseenpent-oxyde voor het vanadiumpent-oxyde-sol voor alle drie kristallografische richtingen aanwezig is of dat alleen de lengtegroei geremd wordt?

Dr. Ketelaar antwoordt, dat deze invloed alleen bekend is voor de c-richting, de lange as der deeltjes. De groeisnelheid in de andere richtingen is ook onder normale omstandigheden in vanadiumpent-oxyde-solen zeer gering.

Als laatste spreker voor de pauze sprak Prof. Ernst Cohen (in plaats van over: „De invloed van dispersie op fysisch-chemische konstanten”), mede namens Mevrouw Dr. W. A. T. Cohen—de Meester en Dr. A. K. W. A. van Lieshout, over: „De invloed van mechanische deformatie op de snelheid van polymorphe omzetting”. Naar aanleiding van deze voordracht ontstond tusschen spreker en de heeren Prof. v. Arkel, Dr. Ketelaar en Dr. Tadema een levendige discussie.

Na de pauze werd de vergadering voortgezet onder voorzitterschap van Ir. J. Straub.

Dr. J. H. de Boer (Eindhoven) sprak over „De invloed van van der Waals'sche bindingskrachten op den vorm van enkele hoogmoleculaire verbindingen in sol-toestand”.

Bij de meeste solen, welke het verschijnsel van de stroomingsdubbelbreking vertoonen, wordt een z.g. positief effect gevonden. Hierbij is de brekingsindex in de stroomingsrichting grooter dan in een richting loodrecht er op. Ook bij vele solen van organische hoogmoleculaire verbindingen wordt een positieve stroomingsdubbelbreking gevonden, hetgeen er op wijst, dat bij deze lichamen de refractie in de richting van de keten grooter is dan loodrecht op de keten. Daar bij moleculen, welke uit twee of meer homio-polair gebonden atomen zijn opgebouwd, de polariseerbaarheid in de bindingsrichting grooter is dan loodrecht op die bindingsrichting, is dit effect normaal te noemen. Zoo vindt men de normale positieve stroomingsdubbelbreking bijvoorbeeld bij caoutchouc-, acetylcellulose-, aethylcellulose en paraffinesolen.

Opmerkelijk is nu, dat polystyreen $\left(\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ -\text{C} - \text{CH}_2 - \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right)_n$ een negatieve stroomingsdubbelbreking vertoont,

welke, zooals uit de onderzoeken van Signer en van Houwink volgt, aan een desbetreffende anisotropie van de draadmoleculen te wijten is. Daar vermoedelijk de onderlinge stand van de phenylresten voor dit verschijnsel verantwoordelijk is, is het gewenscht na te gaan, hoe deze radicalen zich onder invloed van hun attractiekrachten volgens van der Waals-London en hun wederzijdsche afstootende krachten zullen oriënteren.

Bij de binding door middel van de attractiekrachten volgens van der Waals-London zijn er twee oorzaken voor onderlinge oriëntatie en wel: 1°. de anisotropie der polariseerbaarheid en 2°. de additiviteit der krachten, gepaard gaande aan de snelle variatie van hun sterkte met den afstand.

Dank zij de eerstgenoemde oorzaak zullen de moleculen een neiging hebben om elkander zoodanig te oriënteren, dat de assen der grootste polariseerbaarheden in elkaars verlengde komen te liggen. Dank zij de tweede oorzaak echter zal de oriëntatie zoodanig zijn, dat ieder atoom zooveel mogelijk burens krijgt, wat er dan op neerkomt, dat de lengte-assen der moleculen naast elkaar komen te liggen. De oriëntatie volgens de tweede oorzaak werkt die volgens de eerste tegen, maar overwint haar in ieder practisch voorkomend geval (hier zij verwezen naar een binnenkort te verschijnen artikel van G. Heller en spreker).

Benzeenmoleculen oriënteren elkander zoodanig, dat bij voorkeur de platte zijden naar elkaar toe zijn gekeerd. Bij een dergelijken stand is de bindings-energie $3 \times$ zoo groot als bij een oriëntatie, waarbij de assen van grootste polariseerbaarheid in elkaars verlengde komen te liggen.

Een analyse van de verschillende bij polystyreen mogelijke standen van de phenylresten leert nu, dat er een groote neiging zal bestaan voor deze radicalen om loodrecht op de lengterichting van het molecuul te gaan staan. Daardoor bewerken ze echter, dat de totale polystyreenketen in de ketenrichting een kleinere polariseerbaarheid heeft dan in een loodrecht op de keten staande richting. Hiervan is de negatieve stroomingsdubbelbreking weer het directe gevolg.

Discussie. Dr. Ketelaar vraagt, in hoeverre de berekende energiewaarden afhankelijk zijn van de gebruikte waarden van afstanden en hoeken en in hoeverre dit de zekerheid van de conclusies beïnvloedt.

Dr. de Boer antwoordt, dat bij onderlinge afstooting van twee phenylresten, welke naast elkaar beide aan dezelfde zijde van de keten voorkomen, een afwijking van de normale tetraëderhoek in de koolstofketen zeer waarschijnlijk is. Zelfs echter bij een vergroting van dien hoek tot 180° blijven de phenylresten elkaar hier afstooten, daar de afstand nog steeds te klein blijft (3.1 Å). De energiever-schillen, tusschen de diverse standen zijn dusdanig groot, dat de conclusies zeker goed zijn; de energiewaarden zelve hebben natuurlijk slechts relatieve beteekenis.

Dr. Hoekstra vraagt of uit deze overwegingen, die op oplossingen betrekking hebben, ook conclusies te trekken zijn over den stand der groepen in het vaste polystyreen.

Dr. de Boer antwoordt, dat het polystyreen ook

bij rek een negatieve dubbelbreking geeft, zoodat ook in den vasten toestand de phenylresten waarschijnlijk loodrecht op de ketenrichting zullen staan.

De heer Philippi vraagt, in hoeverre het oplosmiddel invloed heeft op den vorm van het polystyreenmolecuul in oplossing.

Dr. de Boer antwoordt, dat het oplosmiddel inderdaad grooten invloed heeft. Alleen die oplosmiddelen, waarvan de gemiddelde polariseerbaarheid niet ver van die van polystyreen afwijkt en welke verder analoog gebouwde moleculen bezitten, bewerken een voldoende ontrolling van de keten. Hier zij verwezen naar een artikel van Signer, dat binnen zeer korten tijd in de Trans. Faraday Soc. zal verschijnen en naar de daarop volgende discussie.

Dr. Houwink merkt op, dat de positieve dubbelbreking van monostyreen in oplossing een bevestiging is van de gegeven theorie.

Dr. de Boer antwoordt, dat inderdaad Dr. Houwink hier een waardevolle aanvulling geeft. De door Vorländer en Fischer gevonden positieve stroomingsdubbelbreking van monostyreen is begrijpelijk, daar bij strooming van dit molecuul de benzeenrest in de stroomingsrichting zal gaan staan.

De heer Bredée vraagt, of in verband met de speciale eigenschappen van den benzeenring iets bekend is omtrent het teken der stroomingsdubbelbreking der benzylcellulose. Te verwachten zou zijn, dat dit tegengesteld aan dat van aethyl- en acetylcellulose zou zijn.

Dr. de Boer antwoordt, dat omtrent benzylcellulose hem geen metingen bekend zijn. Het zou inderdaad zeer wel mogelijk zijn, dat deze stof in oplossing een negatieve stroomingsdubbelbreking zou vertoonen.

Vervolgens sprak Dr. A. Voet (Amsterdam) over: „Ionenstraal en hydratatie-energie”.

De reciproke waarden van de experimenteel bepaalde hydratatie-energieën der ionen zijn lineair afhankelijk van de ionenstralen volgens Pauling. Theoretisch kan men dit inzien, door Born's formule, die voor de vrije hydratatie-energie geldt, uit te breiden voor de totale energie. Het blijkt nu, dat voor het geval van water de uitbreiding ten gevolge heeft, dat de diëlectrische constante uit de betrekking verdwijnt. In het algemeen gaat dit ook op voor het geval elektrische verzadiging begint op te treden. Voor de ionen wordt dan nog steeds aan de voorwaarde, dat het dipoolaandeel der „gemiddelde” diëlectrische constante overweegt boven het deformatie-aandeel, voldaan. De overeenstemming tusschen theorie en experiment is quantitatief. Verder kan men afleiden, dat de afstand tusschen elektrische centra van ion en watermolecuul 0.65 Å grooter is dan de ionenstraal.

Voor anionen gaat dit niet op. Vermoedelijk is de oorzaak deze, dat de waarden der hydratatie-energieën veel minder nauwkeurig bekend zijn, terwijl hier tevens de deformatie een belangrijke rol gaat spelen.

Discussie. De heer Brunt vraagt, waarom bij extrapolatie het verband tusschen straal en hydratatie-energie rechten oplevert, die door één punt gaan.

Dr. Voet antwoordt, dat voor alle ionen, ongeacht hun lading, geldt, dat bij een schaal ∞ , de hydratatie-energie ∞ is, dus de reciproke waarde hiervan nul. Alle rechten moeten dus door hetzelfde nulpunt gaan.

Dr. Ketelaar merkt op, dat het verschil tusschen de experimentele waarde en de factor $\frac{Nn^2e^2}{2r}$

iets minder is dan 1 % (0.6 %), maar dat de invloed van $1/D$ in de oorspronkelijke formule ook maar 1 % (1.3 %) is.

Dr. Voet antwoordt, dat ongetwijfeld de oorspronkelijke formule onjuist is, daar zij een vrije energie berekent, terwijl de hydratatiwarmte een totale energie is. Bovendien gaat Born's formule in het geheel niet meer op in het geval er verzadiging optreedt, hetgeen voor de nieuwe formule niet geldt.

Prof. van Arkel vraagt, hoe andere oplosmiddelen zich zullen gedragen. Daar zullen deze vereenvoudigingen niet gemaakt mogen worden. Het geheel beteekent dus het vinden van een handige interpolatieformule, alleen geldig voor water.

Dr. Voet antwoordt, dat de gemaakte verwaarloozingen geldig zullen zijn voor die oplosmiddelen, waarin het dipoolaandeel der diëlectrische constante overweegt boven het deformatie-aandeel en waar de diëlectrische constante zelf lineair afhangt van de reciproke waarde der absolute temperatuur. Indien hier niet aan voldaan wordt, zal geen lineair verband tusschen ionenstraal en reciproke solvatatie-energie gevonden worden. Overigens is het oplosmiddel water tot nu toe veel belangrijker dan de andere oplosmiddelen.

Dr. Verwey vraagt, naar aanleiding van de vraag van Dr. Ketelaar, of hij het resultaat zóó mag begrijpen, dat ook in de onmiddellijke buurt van het ion de diëlectrische constante nog zoo hoog is, dat de moleculaire elektronenpolarisatie nog betrekkelijk klein is ten opzichte van de dipool-polarisatie.

Verder merkt hij op, dat, indien de absolute waarden van de hydratatie-energieën verkregen zijn uit het potentiaalverschil van een zout ten opzichte van zijn verzadigde oplossing, deze waarden nog belast zijn met de fout, die ontstaat, als men de nog onbekende contactpotentiaalsprong zout-oplossing verwaarloost. Daar het zeer onwaarschijnlijk is, dat deze contactpotentiaalsprongen nul zijn, krijgt men den indruk, dat het eenvoudige eindresultaat wellicht tot stand kwam door een toevallig evenwicht van fouten.

Dr. Voet antwoordt, dat hij de eerste opmerking geheel beamen kan. Dat hij echter, wat de andere betreft, vermoedt, dat een mogelijke kleine fout in de absolute potentiaal, zooals die tot nu toe is aangenomen, slechts geringen invloed heeft op de waarde der hydratatie-energie.

De heer Bever vraagt, of de betrekking doorgaat voor een klein anion, waar geringe polariseerbaarheid is en of deze minder geldt voor groote kationen, met grotere polariseerbaarheid.

Dr. Voet antwoordt, dat alleen fluoor weinig polariseerbaar is; dat voor een enkel ion geen betrekking opgesteld kan worden. Overigens is er een groot verschil tusschen den invloed van water op anionen en kationen. De deformatie der laatsten kan buiten beschouwing blijven.

Prof. van Arkel vraagt, of het wel juist is, dat

negatieve ionen een zooveel grootere polarisatie-energie geven.

Dr. Voet antwoordt, dat, hoewel kationen kleiner zijn, watermoleculen, door hun asymmetrische dipool anionen veel dichter naderen. Bovendien zijn de laatsten veel meer polariseerbaar, volgens Fajans kan men de deformatie van kationen verwaarlozen.

Ten slotte sprak Drs. P. H. Teunissen (Leiden) over: „Invloed van de polariseerbaarheid van de ionogene groep op de omlading van lyophile kolloïden *).

Inleiding. De meeste bio-kolloïden hebben een of meer geïoniseerde groepen (b.v. een COOH-groep bij de Arabische gom). In waterig milieu dissocieert deze groep en veroorzaakt een negatieve lading van het deeltje.

Indien aan deze oplossing kationen worden toegevoegd, zal de dissociatie van die groep, als zout van dat kation, worden teruggedrongen. Het aantal kationen, dat zich statistisch genomen tegenover de negatieve groep bevindt, zal afhangen van de ionenconcentratie in de oplossing (evenwicht). Als die concentratie voldoende groot is, kunnen b.v. 2 ionen (X^{++}) aangehecht zijn op de negatieve plek (Y^{-}). Er is dan een overschot aan positieve lading.

Met stijgende concentratie aan neutraal zout krijgen we dus in continue overgang ontlading en positieve oplading, m.a.w. omlading.

De aanhechting wordt bepaald door: 1. valentie van het kation; 2. wederzijdsche polarisatie.

Doel. Uit deze omladings-concentraties van verschillende kationen, bepaald bij kolloïden met verschillende ionogene groepen, konklusies te trekken over de invloeden van die kationen en de aard van de ionogene groep.

Methodiek. Het meten van de elektroforese-snelheden berust op het meten van de tijden, die het deeltje, mikroskopisch bekeken, in een kuwet waarin een potentiaalverschil bestaat, doet over een bepaalden afstand van den oculair-mikrometer. De

reciproke tijden geven de snelheden ($\frac{dx}{dt}$). We meten

enkele punten waar het deeltje negatief is en enkele, waar het positief geworden is. Dit uitgezet tegen de zout-concentratie geeft bij interpolatie de concentratie waar het deeltje juist ontladen is: de omladings-concentratie¹⁾.

Indeling. Onderzocht werden drie groepen van bio-kolloïden: 1. kolloïden met een *phosfaat*-groep (ei-lecithine, soja-bonen-lecithine, nucleïnezuur); 2. kolloïden met een *carboxyl*-groep (arabische gom, oleaten); 3. kolloïden met een *sulfaat*-groep (chondroïtine-zwavelzuurkalium, carrageen, agar).

Van deze kolloïden werden de omladings-concentraties bepaald van alle voldoende oplosbare metaalzouten (als nitraten).

Resultaten. 1. Bij de fosfaat-groep: 1. regel van Schulze-Hardy geldt; 2. nevangroepen uit het Per. Syst. werken sterker dan de hoofdgroepen, b.v. Zn sterker dan Ca, Cd sterker dan Sr.

*) De volledige uitwerking van de in deze mededeeling aangevoerde verschijnselen zal verschijnen in den vorm van een dissertatie.

¹⁾ Zie H. G. Bungenberg de Jong en P. H. Teunissen, Rec. trav. chim. 54, 460 (1935).

2. Bij de carboxyl-groep: in hoofdzaak hetzelfde, maar minder uitgesproken.

3. Bij de sulfaat-groep: 1. regel van Schulze-Hardy geldt niet. 2. hoofdgroepen nu sterker dan nevangroepen, b.v. Ca sterker dan Zn, Sr sterker dan Cd.

Bespreking van de resultaten. Als de aanhechting wordt bepaald door valentie en polariserend vermogen van het kation en polariseerbaarheid van het „kolloïd-ion“, zullen we kunnen verwachten, indien de ionogene groep van het kolloïd sterker polariseerbaar is dan water, dat dan de nevangroepen (Zn, Cd, Cu, Pb, Ag, Tl) sterker worden aangehecht en bij lagere concentraties omladen dan de hoofdgroepen (Ca, Sr, Ba, Li, Na, K). Omgekeerd, bij een ionogene groep minder polariseerbaar dan water, zullen de nevangroepen het water het sterkste polariseren, dus in oplossing willen blijven en nu bij hogere concentraties omladen dan de hoofdgroepen.

De bepaalde omladings-concentraties voldoen aan deze verwachting. Bij de ionogene fosfaat- en carboxyl-groep (sterker polariseerbaar dan water) liggen de nevangroepen alle bij lagere concentratie dan de hoofdgroepen. Bij de ionogene sulfaat-groep (minder polariseerbaar dan water) laden de hoofdgroepen nog om, terwijl de nevangroepen bij veel hogere concentratie liggen of helemaal niet omladen.

We komen dus tot de konklusie, dat er een analogie bestaat tussen de omladings-concentraties van lyophile kolloïden en de oplosbaarheid van de overeenkomstige zouten in de elektrolyet-chemie²⁾. En deze analogie is geen toeval, daar de „oplosbaarheid“ van een kolloïd bij zijn omladingspunt door een minimum gaat, en voor de aanhechting (ontlading en oplading) dezelfde factoren van invloed zijn (valentie en polarisatie-energie) als voor de oplosbaarheid (rooster-energie) van de zouten.

Om ruim kwart over zes sluit de Voorzitter deze lange, doch zeer geanimeerde vergadering.

Voor de beide Secties,
J. P. WERRE.

543(08)

VERSLAG VAN DE VERGADERING DER SECTIE VOOR ANALYTISCHE CHEMIE EN MICROCHEMIE.

De vergadering van 28 December 1935, te Amsterdam, in het gebouw van den Keuringsdienst van Waren gehouden, werd om 2 u. 15 geopend door den voorzitter Prof. Dr. C. J. van Nieuwenburg. Deze deed eenige mededeelingen over de plannen tot oprichting eener Internationale Microchemische Vereeniging, die speciaal van Weenen uit begonnen waren. De oprichters hoopten, dat in verschillende landen nationale microchemische vereenigingen zouden worden opgericht, hetgeen in

²⁾ Vergelijk de oplosbaarheid van de sulfiden en oxyden der metalen van de nevangroep en die van de hoofdgroep — met de overeenkomstige sulfaten (Zie van Arkel en de Boer, Chemische binding als electrostatisch verschijnsel, 1930, blz. 234).

enkele landen ook reeds gebeurd is. Het was spreker bij informatie gebleken, dat er in Nederland niet voor een dergelijke vereeniging gevoeld werd, maar dat veeleer de microchemie werd gezien als een bijzondere werkwijze der analytische chemie. Bij de discussie bleek, dat de vergadering eveneens deze meening was toegedaan, maar dat het anderszits toch wel wenschelijk was zich niet geheel onbetuigd te laten.

In verband hiermede werd besloten, dat de Sectie voor analytische chemie voortaan zou heten: Sectie voor analytische chemie en microchemie.

Het is echter niet de bedoeling, dat de sectie hierdoor verplichtingen op zich zal nemen tegenover buitenlandsche vereenigingen.

Hierna begon de algemeene vergadering. Als eerste spreker gaf Prof. Dr. C. J. van Nieuwenburg een mededeeling over „*Dipikrylamine als microchemisch reagens op kalium*”.

Dipikrylamine is zeer goed bruikbaar als druppel-reactie op kalium; 3γ is nog aantoonbaar in een concentratie 1:10.000. Ook als microchemisch reagens is het zeer goed te gebruiken.

Rb en Cs zijn hiermede goed te onderscheiden. Cs n.l. vormt steeds tendrieten, Rb in veel mindere mate. Na toevoeging van glycerine is het mogelijk 1 dl. Cs naast 10 dln. K aan te toonen.

Hierna kwam het woord aan Prof. Dr. N. Schoorl, die sprak over: *Grafische analyse der koolwaterstoffen*¹⁾.

De identificatie der koolwaterstoffen wordt bemoeilijkt door groote overeenkomst in eigenschappen en betrekkelijk weinig chemische kenmerken ter onderscheiding. Men is daarom aangewezen op het gebruik van (meest physische) eigenschappen, die additief zijn in een homologe reeks en waarop zich een systematiek der koolwaterstoffen laat baseeren, door de numerieke waarde daarvan uit te drukken als een linaire functie van het reciproke molecuulgewicht.

Wanneer men deze methode toepast op het waterstofgehalte, dan is dit van elke homologe reeks voor te stellen als een rechte lijn (% H op de ordinaat en $1/m$ op de abscis). Men kan het waterstofpercentage vinden op 3 manieren, n.l. 1o. door elementair-analyse; 2o. uit het oxidatiegetal Ox volgens $\% H = \frac{3}{16} Ox - 50$ en 3o. (uitsluitend voor verzadigde kw.) uit de specifieke refractie. Men kan het molecuulgew. vinden langs 3 wegen: 1o. door dampdichtheidsbepaling bij voldoende vluchtige kw., 2o. door vriespuntsverlaging of kookpuntsverhoging en 3o. (benaderd, maar dikwijls voldoende nauwkeurig) uit het kookpunt. Met behulp van de grafiek kan men zoo een enkelvoudige koolw. dikwijls identificeren.

Om verder te komen, kan men bij vloeibare koolwaterstoffen gebruik maken van d , $n-1$ en het quotient $\frac{n-1}{d}$. Deze laatste grootheid is voor de genormaliseerde termen (boven C_5) van een homologe reeks zeer nauwkeurig een linaire functie van

het reciproke molecuulgewicht. Men kan 'daardoor de verschillende koolw. in groepen verdeelen en een bepaalde kw., indien $1/m$ (voldoende uit het kp.) bekend is, in een bepaalde groep thuisbrengen, met behulp van een grafiek.

Daar de verschillende isomerieën een spreiding in $\frac{n-1}{d}$ veroorzaken, en dientengevolge de sectoren der verschillende groepen elkaar deels overdekken, is soms voor verdere differentiatie ook d en n_D noodig. Deze zijn niet zuiver, maar wel voldoende benaderd linaire functies van het reciproke molecuulgewicht in een homologe reeks en men kan de koolwaterstof daardoor ook groepsgewijs voor d en n_D in grafieken in sectoren onderbrengen.

Door combinatie met $\frac{n-1}{d}$ is het dan mogelijk iedere koolwaterstof op zijn plaats te brengen.

Bij de toepassing dezer methode is het noodig om d en n_D te herleiden tot de normaal-temperatuur (20°). De daarvoor noodige temperatuurmoduli zijn eveneens bijna linaire functies van het reciproke molecuulgewicht en eenvoudig in een grafiek voor te stellen.

Thans kwam als derde spreker Ir. R. N. M. A. Malotau, met een mededeeling over: „*Toepassingen van calorimetrische analyse*”.

Calorimetrische analyse was al eens eerder besproken voor deze sectie¹⁾.

Als toepassing werden vermeld het beoordeelen van de consistentie van margarine en van geharde vetten. Ook kan de zuiverheid van enkelvoudige stoffen zeer scherp beoordeeld worden²⁾.

Behalve het bestudeeren van binaire mengsels zonder mengkristallen, is het ook mogelijk de componenten van niet te gecompliceerde mengsels te identificeren.

Speciaal echter vermeldde spreker de toepassing voor een binair systeem met mengkristallen.

De klassieke Tx-figuur, voor zoover het betreft de eindsmeltpunten der diverse mengsels, leverde nooit bezwaren op. De samenstelling van de vaste stof, die telkens met deze vloeistof in evenwicht is, is echter heel moeilijk te bepalen.

De calorimetrische analyse nu geeft ons het smelt-traject van een bepaald mengsel, en hierdoor de *hoeveelheid vloeistof* die steeds *aanwezig was*. De *samenstelling* van deze vloeistof is steeds bekend uit de klassieke Tx-figuur. Een eenvoudige berekening nu leert de samenstelling van de vaste stof, die telkens met deze vloeistof in evenwicht was. Zoo was het spreker dus mogelijk door combinatie der beide methoden ook de solidus-curve van binaire mengsels met mengkristallen te bepalen.

Voor bijzonderheden moet verwezen worden naar aanstaande publicaties in het Recueil.

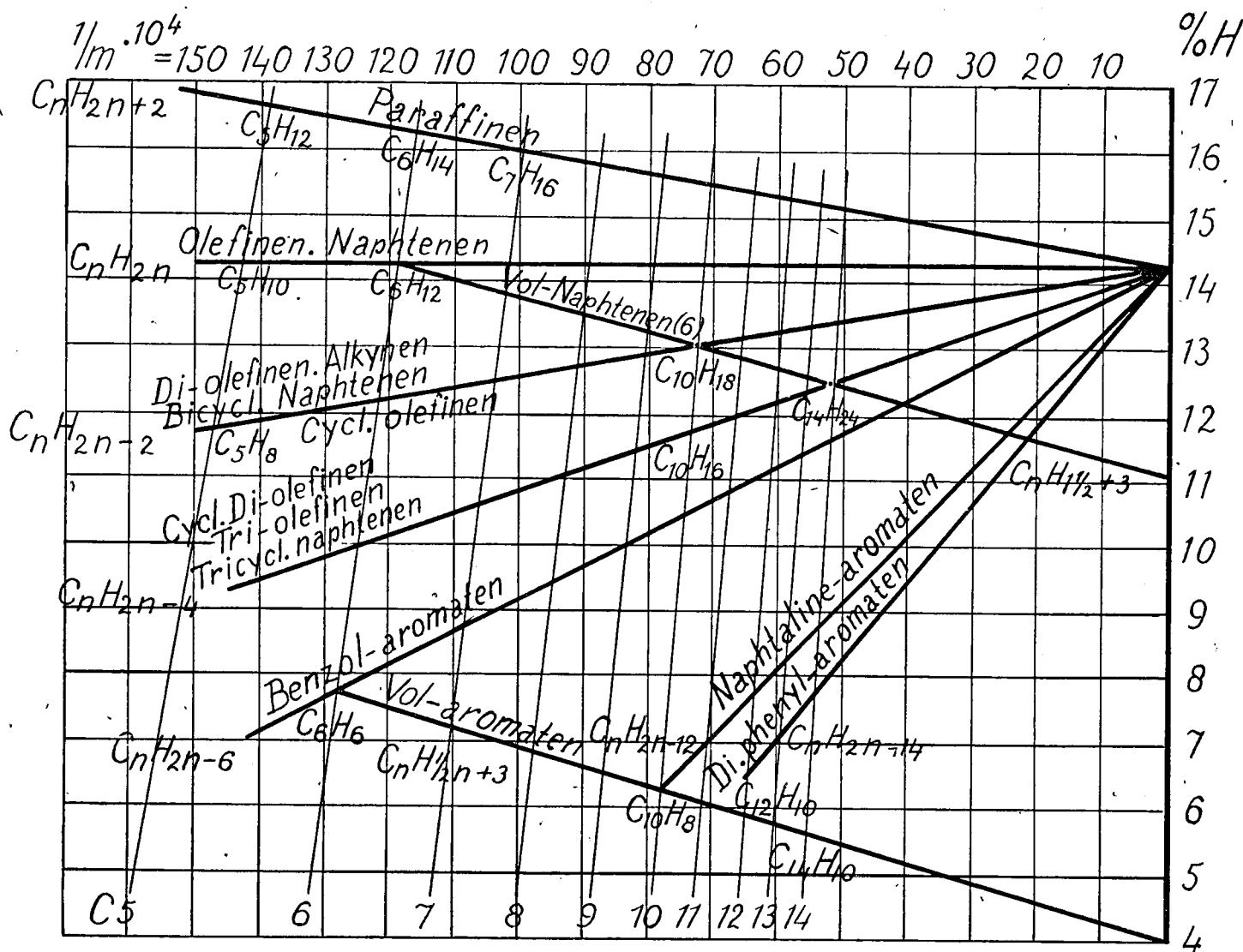
Als vierde en laatste spreker kwam Dr. F. Th. van Voorst, met een mededeeling over „*het semi-microboterzuurgetal*”, aan de beurt.

Hierover zijn inmiddels reeds publicaties ver-

¹⁾ Dit onderwerp wordt uitvoerig behandeld (55 blz.) in deel II van N. Schoorl, Organische analyse.

¹⁾ Chem. Weekblad 30, 179 (1933).

²⁾ Rec. trav. chim. 53, 128 (1934).



In deze grafiek zijn van de koolwaterstoffen van verschillende homologe reeksen de waterstofpercentages voorgesteld als lineaire functies van $1/m$. Daarvoor gelden de volgende formules:

voor paraffinen,	$C_nH_{2n+2} : 14.285 + 171.5 \cdot 1/m$
voor olefinen en monocycl. naphtenen,	$C_nH_{2n} : 14.285$
voor diolefinen, alkynen, cycl. olefinen en bicycl. naphtenen,	$C_nH_{2n-2} : 14.285 - 171.5 \cdot 1/m$
voor trioelinen, cycl. diolefinen en tricycl. naphtenen,	$C_nH_{2n-4} : 14.285 - 343 \cdot 1/m$
voor verzadigde benzol-aromaten,	$C_nH_{2n-6} : 14.285 - 514.5 \cdot 1/m$
voor verzadigde naphthalinederivaten,	$C_nH_{2n-12} : 14.285 - 1029 \cdot 1/m$
voor verzadigde diphenylderivaten,	$C_nH_{2n-14} : 14.285 - 1200 \cdot 1/m$
voor vol-naphtenen,	$C_nH_{1/2n+3} : 11.11 + 266.7 \cdot 1/m$
voor vol-aromaten,	$C_nH_{1/2n+3} : 4 + 288 \cdot 1/m$

Wanneer van een koolwaterstof het molecuulgewicht en het waterstofpercentage bepaald zijn, kan men dus met de grafiek uitzoeken welke koolwaterstof men in handen heeft.

Een bijzonderheid is nog, dat de termen met een gelijk aantal C-atomen van alle reeksen op rechte lijnen liggen, die in de grafiek zijn aangegeven. De snijpunten geven de termen van de reeksen aan. Enkele belangrijke koolwaterstoffen zijn met hun molecuulformule ingeschreven.

schenen in het Chem. Weekblad³⁾, zoodat een verslag hier achterwege kan blijven.

* Niets meer aan de orde zijnde, sluit de voorzitter de vergadering tegen vijf uur.

Ir. R. MALOTAUX,
Secretaris.

CHEMISCHE KRINGEN.

Amsterdamsche Chemische Kring. Op Vrijdag 24 Januari sprak het lid Prof. Dr. B. C. P. Jansen voor een groot aantal leden en andere belangstellenden over: „Nieuwere onderzoekingen over vitamines”.

Op de algemeene vergadering, na deze interessante voordracht gehouden, werd het bestuur voor het jaar 1936 als volgt samengesteld: Dr. H. Gerding, voorzitter; Ir. R. N. M. A. Malotaux, vice-voorzitter; Dr. H. D. Tjeenk Willink Jr., secretaris, Beethovenstraat 53 huis, Amsterdam Z.; Mej. Ir. N. Kloppert, penningmeesteresse.

Als afgevaardigden naar den Raad van Overleg werden aangewezen: Dr. H. Gerding en Dr. A. van Raalte.

³⁾ Chem. Weekblad 33, 5, 42 (1936).

Een bestuursvoorstel om de contributie met ingang van 1 Januari 1936 tot f 2.50 per jaar te verlagen, werd aangenomen.

De eerstvolgende bijeenkomst zal plaats vinden op Vrijdag den 14den Februari. Prof. Böeseken zal dan spreken over een nog nader aan te kondigen onderwerp.

* * *

Arnhemse Chemische Kring. Vergadering op Dinsdag 11 Februari a.s., des avonds 8 uur in het Gebouw van de Volksuniversiteit Rijnstraat 42. Spreker: Ir. E. L. Selleger, dir. der Papierfabriek „Gelderland” te Nijmegen. Onderwerp: Papier.

* * *

Haarlemsche Chemische Kring. Op 15 Januari sprak Dr. R. Hooykaas uit Utrecht over „De natuurlijke indeeling der chemische substanties”. Spreker acht hierbij tweërlei standpunt mogelijk, n.l. het natuurhistorische, dat de uitwendige eigenschappen als richtsnoer neemt, en het chemische, dat de indeeling naar de samenstelling voltrekt. De alchemie heeft, als ze naar de samenstelling indeelde, deze toch weer uit de eigenschappen bepaald, zoodat ze eigenlijk de natuurhistorische methode toepaste. Spreker ging den invloed na van Aristoteles en van Linnaeus op de ontwikkeling van het begrip chemisch individu. De moeilijkheden, die wij hiermede nu hebben, waren ruim 100 jaar geleden ook actueel. Uitvoeriger stond spr. stil bij de 17de eeuw, waarin de strijd tusschen de beide methoden zeer scherp naar voren kwam. Steeds werd nadruk gelegd op het verband tusschen natuurwetenschap en wijsbegeerte en werd erop gewezen, dat overtuiging in de eerste ook een stimulerende rol speelde. Tenslotte werd de tegenstelling kunstmatig en natuurlijk stelsel gemaakt en, uitvoeriger stilgestaan bij het periodiek systeem.

De eerstvolgende bijeenkomst vindt plaats op Woensdag 12 Februari. Prof. Dr. C. J. van Nieuwenburg zal dan spreken over „Systematische kwalitatieve analyse met behulp van druppelreacties”.

* * *

Twentsche Chemische Kring. In de vergadering van 18 December 1935 sprak de heer M. D. Rozenbroek over het onderwerp: „Enkele onderzoekingen omtrent de hygroscopische eigenschappen van katoenvezels en de beteekenis hiervan voor de praktijk der textielindustrie”.

Spreker begon met het belang van het verschijnsel der hygroscopiciteit van de textielvezels voor de industrie uiteen te zetten. De hygroscopische eigenschappen, die zoowel bij het spinnen en weven als bij het appretieren en drukken der goederen van belang zijn, hebben aan Twente alleen reeds aan conditioneerstoelstellen vele tonnen gekost. Hieruit blijkt wel, hoe groot het industriële belang der hygroscopiciteit is.

De hygroscopiciteit treedt niet alleen op bij de natieve vezel, maar ook bij de zuivere soorten cellulose. Wel heeft men uit cellulose bestanddeelen verwijderd, welke, naar men zegt, sterker hygroscopisch zijn dan cellulose zelf, zoodat men daaruit mag concluderen, dat de zuivere cellulose minder hygroscopisch is dan de natieve vezel. Ook de mate van hygroscopiciteit schijnt niet voor alle soorten katoen dezelfde te zijn, terwijl ook de voorgeschiedenis, d.w.z. de vroegere ondergane behandeling van invloed schijnt te zijn.

De verschijnselen die bij meerdere of mindere mate van vocht aantrekking een rol spelen, kan men verdeelen in: a. fysisch niet goed definieerbare, zooals b.v. aanvoelen, aanhechting van drukpappen; b. fysisch goed definieerbare: elasticiteit, hysteresis- en vormverandering.

Aan dit laatste, de anisodiametrische zwelling-verschijnselen, is betrekkelijk weinig aandacht besteed. Bekend is o.a. het krimpen van touw bij natworden, wat reeds de oude Egyptenaren wisten. Ook het lastige opkrullen van weefsels, b.v. jaskragen, is hieraan toe te schrijven. Van vormverandering met als oorzaak de hygroscopische aantrekking van water, is niet zoo heel veel bekend (o.a. Nägeli, Butschli voor vlas).

Bij een onderzoek in een geheel andere richting op sprekers laboratorium werd op een reeks van verschijnselen gestooten, die, ofschoon op zichzelf geen doel, toch te interessant waren om voorbij te gaan. Wanneer n.l. een katoendraad van bepaalde lengte gespannen wordt tusschen een vast punt en een wijzer en daarna aan zichzelf wordt overgelaten, treedt soms verkorting op, soms verlenging, soms beide, soms gebeurt er niets.

De mate van verlenging of verkorting is niet zeer groot, maar duidelijk merkbaar, enkele tiende procenten. Spoedig bleek in een exsiccator gedroogd garen altijd eerst een verlenging, daarna een verkorting te geven bij behandeling met vochtige lucht,

terwijl bij luchtdroog garen de verandering minder merkbaar was. Toen dit vast stond, werd het gedrag bestudeerd van garens, welke in buizen gespannen werden, waardoor afwisselend droge en vochtige lucht kon worden geleid.

Met behulp van lichtbeelden lichtte spr. vervolgens de genomen proeven toe. Tal van grafieken werden getoond, waarop het verloop van bevochtigings- en uitdrogingskrommen waren afgebeeld. Duidelijk was hieruit te zien, dat na verloop van verscheidene vochtige en droge luchtperiodes het geheele systeem zakte (d.w.z. de draad korter bleef dan op een overeenkomstig tijdstip eener vroegere periode) en na eenigen tijd een constante waarde bereikte, constant althans onder gelijkblijvende voorwaarden. Ook bleek, dat de snelheid der lengteverandering in den aanvang met een drogen draad kleiner was dan nadat het garen eenige malen afwisselend aan droge en vochtige lucht was blootgesteld. Klaarblijkelijk wordt het garen „reactiever”. Ditzelfde werd ook geconstateerd aan de vormveranderingen, die één enkele katoenvezel onder het microscoop vertoonde onder soortgelijke omstandigheden als het garen.

Ter verklaring der verschijnselen wees spreker allereerst op den micellairen bouw eener cellulose-vezel, waarbij de micellen met hun lengteassen ongeveer parallel aan de lengteas der vezel zijn geplaatst.

De longitudinale zwelling wijst er op, dat de absorptie van vocht aan den omtrek der micellen het eerst in de lengterichting merkbaar wordt. Eerst daarna treedt verkorting op (touweffect van het garen). Dit beteekent nog niet, dat de absorptie aan het micel aanvankelijk alleen in de lengterichting verloopt, het kan zeer wel zijn, dat dit ook op andere plaatsen van het micel plaats heeft, doch eerst merkbaar wordt, nadat een zekere „dooide” ruimte wordt opgevuld. Dit zou er wel op wijzen, dat in de lengterichting der micellen weinig of geen „dooide” ruimte aanwezig is en aldaar de micellen zeer nauw aansluiten.

Het verschil in „reactiviteit” verklaarde spreker door aan te nemen, dat tusschen de micellen kanalen bestaan, welke door de optredende zwelling worden geopend of afgesnoerd. Door afsnoering wordt het opnemen zoowel als de afgifte van vocht belemmerd. Spreker duidt dit verschijnsel aan met coartatieve retardatie.

Indien men aanneemt, dat bij absorptie elk micel in zijn lengterichting één watermolecule absorbeert, dan moet tusschen de lengte van het micel en de grootste gevonden lengtetoe-neming van het garen een berekenbaar verband bestaan. Gebruik makende van de volgende formule:

$$-\frac{x^2}{\alpha^2 l^2} + \frac{y^2}{\alpha^2 l^2} = 1, \\ (\alpha^2 - 1) 4 \pi^2 n^2$$

waarin x = diameter van den draad, y = lengte van den draad na lengtezweeling, l = aanvankelijke lengte, n = aantal windingen, α = de te vinden verlengingsfactor, gelukte het spreker den laatstgenoemden factor te berekenen op 1.00713. Hieruit zou dan volgen, dat bij absorptie van één watermolecule aan elk micelleinde de gemiddelde lengte van het micel zou bedragen 103 cellobiosegroepen; of 51 cellobiosegroepen indien men veronderstelt, dat slechts $\frac{1}{2}$ watermolecule wordt geabsorbeerd. Dit stemt heel goed overeen met de langs Röntgenografischen weg gevonden waarden.

De verlenging in de lengterichting bedraagt dus 0.71 %.

De berekeningen werden gecontroleerd door directe meting aan een enkele katoen-haar. Dit gaat met groote experimenteele moeilijkheden gepaard. Toch werd hierbij een zeer bevredigende uitkomst verkregen, n.l. $\alpha = 0.68$ %.

Behalve met waterdamp (vochtige lucht) kan men het garen ook met verschillende andere dampen behandelen, o.a. van alcohol, azijnzuur, ammoniak en dergelijke. Spr. besprak alleen het laatste geval. Hierbij zijn zeer merkwaardige dingen geconstateerd. Laat men droge ammoniak inwerken op droog garen, dan treedt langzaam verlenging op, terwijl verkorting geheel uitblijft; de ammoniak wordt klaarblijkelijk aan de uiteinden geabsorbeerd of liever eventuele transversale absorptie wordt op deze wijze niet geconstateerd. Wordt daarentegen droge ammoniak na een vochtige-luchtperiode overgeleid, dan krijgt men eerst een zeer snelle en zeer sterke verkorting, daarna een geringe verlenging. Klaarblijkelijk wordt de ammoniak geabsorbeerd door het reeds aan den omtrek van het micel aanwezige water. Uit berekeningen van spreker volgde, dat bij atm. druk de ammoniak-opneming in het water, geabsorbeerd door de micellen, nooit zeer groot kon zijn, waaruit spr. constateerde, dat hiermede aanwijzingen konden worden verkregen omtrent den druk, waaronder zich het geabsorbeerde water tusschen de micellen bevindt.

Het continu wegen tijdens het reageeren van een draad met

vochtige en droge lucht onder gelijktijdige registratie der lengteveranderingen, moet nog interessante gegevens kunnen verstrekken. Met proeven hierover was spr. nog bezig; deze zijn echter nog niet voltooid, evenals die in zake de dampspanningsbepaling op den omtrek der micellen.

Met enkele korte mededeelingen zette spr. het belang van onderzoek in die richting uiteen, ook voor andere soorten vezels.

Hierop volgde een discussie, waaruit de groote belangstelling der aanwezigen bleek.

* * *

Utrechtsche Chemische Kring. In samenwerking met de Phil. Fac. van het Utr. Stud. Corps zal op Dinsdag 4 Februari te 20 uur een buitengewone vergadering gehouden worden in de Collegezaal van het Org.-Chem. Laboratorium, Catharijnesingel 59. Spreker Dr. F. Feigl; onderwerp: „Qualitative anorganische und organische Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen mit besonderer Rücksicht auf die Verwendung in der qualitativen Mikroanalyse“.

PERSONALIA, ENZ.

Aan de Universiteit te Utrecht is bevorderd tot doctor in de wis- en natuurkunde, op proefschrift „Die Ramaneffek in die chemiese dynamika“, de heer W. F. Beezhold, geboren te Hilversum.

* * *

Aan de Universiteit te Leiden is geslaagd voor het candidaats-examen wis- en natuurkunde L de heer F. van Rhee.

* * *

Aan de Universiteit van Amsterdam zijn geslaagd: voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak chemie, mejuffrouw W. J. Hertogh en voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak pharmacie, de heeren M. de Jong en S. Witteboom.

* * *

Aan de Universiteit te Utrecht zijn geslaagd voor het doctoraal-examen wis- en natuurkunde, hoofdvak pharmacie, mejuffrouw N. Speckman en de heer Th. H. M. Malingré.

* * *

Aan het gymnasium te Assen is benoemd tot leeraar in de natuur- en scheikunde Ir. F. L. Hes.

* * *

Dr. F. Feigl uit Weenen in ons land. Op uitnodiging van de Organisatie van Natuurphilosophische en Technologische Faculteiten in Nederland zal Dr. F. Feigl uit Weenen in ons land een vijftal voordrachten houden en wel 3 en 4 Februari a.s. resp. te Leiden en Utrecht over „Qualitative anorganische und organische Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen mit besonderer Berücksichtigung von Katalysenreaktionen“ en 5, 6 en 7 Februari a.s. resp. te Amsterdam, Delft en Groningen over „Qualitative anorganische und organische Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen“.

Prof. Dr. C. J. van Nieuwenburg uit Delft schrijft over Dr. Feigl het volgende: Aan Dr. Fr. Feigl uit Weenen, die in de week van 3—9 Februari hier te lande spreekt, heeft de kwalitatieve chemische analyse, meer dan aan iemand anders, haar verhoogde belangstelling en haar nieuwen bloei te danken. Een vijftiental jaren geleden was deze tak van wetenschap merkbaar verward, zowel naar haar methodes als naar haar systematiek. Weliswaar was de jonge microchemische analyse, niet het minst door Nederlandsche onderzoekingen, tot behoorlijke, zelfstandige ontwikkeling gekomen, maar van een werkelijk bevruchtenden invloed daarvan op het moedervak was toch eigenlijk nog geen sprake. Het is Feigl geweest, die door het ontsluiten van een grensgebied, dat men als de semi-micro-methodiek zou kunnen aanduiden, tusschen beide een brug heeft geslagen. Zijn druppelanalyse, veelal met behulp van uiterst gevoelige, organische reagentia, heeft ons niet alleen een aantal goede, sterk overtuigende identiteitsreacties geleverd, maar heeft bovendien haar stempel gedrukt op den geheelen „stijl“ van het kwalitatieve chemische onderzoek. Vooral sinds hij dezelfde methodiek in de laatste jaren ook heeft bruikbaar gemaakt voor het aantoonen van bepaalde groepen in organische moleculen, is de vruchtbaarheid van zijn denkbeelden wel ten duidelijkste gebleken. Bovendien heeft hij de analyse verrijkt met een aantal methodes, waarbij wordt gebruik gemaakt van het katalytisch effect van sommige ionen en waardoor het aantoonen en bepalen van uiterst kleine hoeveelheden van deze ionen mogelijk wordt.

* * *

Natuur- en Geneeskundig Congres te Gent. Dit congres vindt, zooals reeds werd vermeld, plaats van Donderdagmiddag 16 April tot en met Zondag 19 April 1936. In verband met de aanwezigheid te Gent van Prof. Dr. H. R. Kruyt als titularis van den Francqui-leerstoel, is het de bedoeling, in de afdeeling voor scheikunde en physische scheikunde, een ochtend te reserveeren voor kolloïdchemische mededeelingen. Zij, die dergelijke of andere mededeelingen wenschen te doen, gelieven zich te wenden tot den voorzitter van deze afdeeling, Prof. R. Goubau, Plateastraat 22, Gent.

* * *

Verlaging van de indieningstaxe van octrooi-aanvragen. Met ingang van 1 Januari 1936 is het bedrag, bij de indiening van een octrooi-aanvraag te storten, van f 75.— verminderd tot f 40.—. Bij intrekking van een octrooi-aanvraag, voordat de samenstelling der Afdeeling heeft plaats gehad, vindt de terugbetaling van de helft der indieningstaxe niet meer plaats. De openbaarmaking geschiedt voortaan slechts na betaling van een bedrag van f 35.—. Voor aanvragen, ingediend vóór 1 Januari 1936, blijven de vroegere bepalingen van kracht.

TER BESPREKING ONTVANGEN BOEKEN

(aanvragen te richten tot de redactie).

J. H. Hildebrand, Solubility of non-electrolytes. Reinhold Publishing Corp., New-York, 1936, 203 pp., \$ 4.50.

C. A. Rojahn, Jahresbericht über die Fortschritte in der Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel, 44. Jahrgang, Bericht über 1934. Vandenhoeck & Ruprecht, 1935, 104 pp., RM. 6.—. Philips Technisch Tijdschrift, behandelende technische vraagstukken samenhangende met de producten, werkwijzen en onderzoekingen van de N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken, 1e jaarg., no. 1, Jan. 1936, 32 pp.

M. v. Eekelen, Over opname, verbruk en uitscheiding van vitamine C door de mens, proefschrift. Schotanus & Jens, Utrecht, 1936, 74 pp.

G. Schiemann, Die Chemie der natürlichen und künstlichen organischen Farbstoffe. Verlag Leopold Voss, Leipzig, 1936, 136 pp., RM. 7.20.

M. Minnaert, De natuurkunde van de zon. W. P. v. Stockum, Den Haag, 1935, 157 pp., 60 fig., f 2.75, geb. f 3.75.

G. Dupont, Cours de chimie industrielle, tome I, Généralités, Les combustibles; tome II, Les industries minérales. Gauthier-Villars, Paris, 1936, resp. 184 pp., 118 fig., fr. 35.— en 337 pp., 142 fig., fr. 55.—.

CORRESPONDENTIE, ENZ.

Men vraagt de titels van eenvoudige boeken over de grondslagen der kleurstofchemie (o.a. gegevens over de radicalen, welke kleur veroorzaken).

* * *

S. te Å. Voor *stonon* zie Ullmann, Enzyklopädie der techn. Chemie, 2. Aufl., IX, 524 (1932).

Gevraagde betrekkingen*) (plaatsing gratis voor leden).

No. 33. Dr. in de scheikunde, physico-chemicus, ook analytisch en anorganisch-chemisch goed onderlegd, bekend met bacteriologisch werk, zoekt werkring, ook buitenslands.

No. 84. Chem. drs., 28 jaar, organicus en bacterioloog, laboratoriumpraktijk levensmiddelenonderzoek en chem.-pharm. industrie, zoekt betrekking.

No. 87. Scheik. ing., diploma Delft 1926, met praktijk in zeepfabriek en analytisch laboratorium, zoekt betrekking. Eventueel later financieele deelneming.

No. 90. Chem. drs., bekend met levensmiddelenleer en bacteriologie, zoekt betrekking.

No. 94. Dr. in de scheikunde te Amsterdam is bereid lessen te geven in schei- en natuurkunde bij het gymnasium en middelbaar onderwijs en met studenten te repeteeren: anorg., organ., physische en physiol. chemie.

No. 136. Chem. drs., physico-chemicus, kristallograaf, ook analytisch en anorganisch-chemisch goed onderlegd, met tweejarige ervaring in pharmaceutisch bedrijf, zoekt anderen werkring.

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

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 werkring.

VRAAG EN AANBOD.

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

Ter overneming gevraagd:

J. Phys. Chem. 38 (1934).
Z. anal. Chem. 71 (1927).
J. Chem. Education 10, No. (1933). 10
Een laboratoriuminventaris.
Polarimeter met vaste of afzonderlijke belichtingsinr.
Freundlich, Kapillarchemie, laatste druk.
Eerste klas microscoop met groot statief, wijde tubus, verstelbare tafel, cardioïd-condensor, opvallend licht, etc.

Ter overneming aangeboden:

Dissertaties (chemische en physische) van T. van der Goot (1911), M. J. M. van Everdingen (1914), P. H. J. Hoenen (1912), A. A. M. Witte (1930), H. A. C. Denier van der Gon (1929), H. H. Schreinemachers (1930), A. E. Korvezee (1930), C. E. Bleeker (1928), W. C. van Geel (1928), D. Burger (1928), A. van Wijk (1929), T. Bouma (1930), M. P. J. M. Jansen (1930), H. de Graaf (1930), J. Smitteberg (1931), M. H. Werther (1931), C. W. van Hoogstraten (1931), J. F. H. Custers (1931), J. G. Kerkhof (1930), C. Groeneveld (1930), W. J. van Heteren (1902), H. B. Holsboer (1900), H. J. van Opstall (1932), N. H. J. M. Voogd (1931), M. G. ter Horst (1931), J. Olie (1907), B. J. Karsten (1907), H. S. van Klooster (1910), W. Elenbaas (1930), J. L. Snoek Jr. (1929), F. A. Menalda (1929), G. Bredig (1894), D. H. Cocheret Jr. (1911), A. J. Boks (1902), A. Winter (1906), N. H. Hogervorst (1906), C. van Rossem (1905), J. A. Filedt Kok (1933), B. Elema (1932).
Z. physik. Chem. 1 t/m. 50, de Generalreg. B. 1—24, geb.
Rec. trav. chim. 39 t/m 44, in afleveringen.
Z. Untersuch. Nahrungs- und Genussmittel I—VIII, geb.
Chem. Weekblad, 1903 tot en met 1914 (1906 ontbreekt), geb.
O. Dammer, Handb. der anorg. Chemie, 1892/93.
Beilstein, Handb. der org. Chemie, 3, Ausg., 1893—99; Ergänzungs. I en II.
Ostwald, Grundriss der allgem. Chemie, 4. Aufl., 1909.
Ostwald, Elektrochemie; Ihre Geschichte und Lehre, 1896.
Lothar Meyer, Die modernen Theorien der Chemie, 1884.
van 't Hoff, Ansichten über die org. Chemie, 1881.
van 't Hoff, Vorlesungen über theor. und physik. Chemie, 1898—99.
Höber, Physik. Chemie der Zelle und der Gewebe, 4. Ausg., 1914.
Arrhenius, Immunochemie, 1907.
Industrial & Engineering Chemistry, 1931, 1934.
Nederl. Fabrikaat, 1933, 1934. Schakels, 1930.
Handelsberichten, 1933. Industrie & Handel, 1935.
Nederl. Werkgever, 1933, 1934.
La Potasse, 1934. Kali, 1926.
Le Phosphate et les Engrais, 1920 t/m 1928.
Fördertechnik & Frachtverkehr, 1929, 1930.
The Chemical Age, 1926, 1927, 1928.
L'Engrais, 1920 t/m 1929, 1932, 1934.
Die Ernährung der Pflanze, 1934.
Manufacturing Chemistry, 1932.
The Fertiliser and Feeding-stuffs, 1921, 1923 t/m 1929.
American Fertiliser, 1921, 1926, 1928, 1929.
Chemical Markets, 1928, 1930, 1931.
B. G. Escher, Tabellarisch overzicht der belangrijkste mineralen en isomorphe reeksen (1926).
I. Perrin, Les atomes (1930).
K. Fajans, Radioaktivität (1930).
W. C. McLewis, A system of physical chem. I (1920), II (1920), III (1929).
H. A. Lorentz, De theorie van Maxwell (1925).
H. Bauer, Geschichte der Chemie I (1921), II (1921).
J. Hoppe, Analytische Chemie I (1928), II (1928).
L. Michaelis, Die Wasserstoffionenkonzentration (1922).

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

P. J. van Dijk, Beginselen uit de theorie der determinanten (1926).
K. Arndt, Handb. der physik.-chemischen Technik, geb., 1922.
Lorentz—Schmidt, Lehrb. der Differential- und Integralrechnung, 4e druk, geb., 1922.

Wijmondsche stopfleschjes met 33 anorgan. en 13 organ. stoffen uit de examenlijst voor het 1e gedeelte v. h. Analyst-examen.

M. le Blanc, Lehrb. der Elektrochemie, 7e druk, 1920.
v. Rooyen—de Vooy, Mechanische technologie II² (1925) en I² (1922).

J. Meyer, Die Phasentheorie und ihre Anwendung (1905).

H. A. Lorentz, Beginselen der natuurkunde (1914).

G. Tammann, Heterogene Gleichgewichte (1924).

H. Biltz, Experimentelle Einführung in die unorganische Chemie (1928).

O. Sackur, Die chemische Affinität und ihre Messung (1908).

Einstein, Ueber die spez. und die allgem. Relativitätstheorie (1922).

Lehmann—Neumann, Bakteriologische Diagnostik I (1926).

M. Planck, Thermodynamik, 1922.

H. A. Kramers en Helge Holst, De bouw der atomen, 1927.

Hager—Tobler, Das Mikroskop, 13 Aufl., 1925.

G. Bredig, I. Beiträge zur Stöchiometrie der Ionenbeweglichkeit:

II. Ueber die Affinitätsgrößen der Basen (1894).

A. A. Noyes, The electr. conductivity of aqueous solutions, 1907. Tables Annuelles, vol. III (1912).

J. Dekker, De looistoffen (1906).

J. E. Quintus Bosz, De samenstelling van Indische voedingsmiddelen (1911).

Verslagen Akad. Wetenschappen Amsterdam, 1920 tot en met 1928, gebonden.

Tijdschr. v. toegep. scheikunde en hyg. V (1902) en VI (1903).

INGEZONDEN.

's-Gravenhage, Januari 1936.

Aan

de subcommissie voor de scheikunde inzake aansluiting tussen middelbaar en hoger onderwijs naar aanleiding van de oproep in Chem. Weekblad 48, blz. 688 (1935).

Namens de leraren in de scheikunde bij het openbaar onderwijs te 's-Gravenhage stellen wij er prijs op aan de subcommissie het volgende te antwoorden en tegelijk aan dit antwoord meer bekendheid te geven.

Wij willen dan allereerst verwijzen naar datgene wat ten aanzien van de plannen der subcommissie is bekend gemaakt door Prof. Dr. F. E. C. Scheffer in het Chem. Weekblad 50, 703 (1935) en door den oud-inspecteur Dr. G. H. Coops in het Weekblad voor Gymn. en Middelb. Onderwijs 15, 409 (1935), met de strekking waarvan wij geheel instemmen:

Wij willen vooral nog opmerken:

- 1°. dat eerst onlangs door de Onderwijscommissie van de Ned. Chem. Ver., waarin zowel hoogleraren als leraren bij het M.O. zitting hadden, de eisen voor het schriftelijk eindexamen tot een uiterste minimum zijn teruggebracht en dat hierdoor juist de vrijheid is geschapen om enkele andere onderwerpen naar verkiezing er bij te behandelen, waardoor bijv. een en ander uit de moderne atoomtheorie zou kunnen worden gekozen;
- 2°. dat deze vrijheid gewaardeerd moet worden als een werkelijke vrijheid, waarvan o.i. weinig kan overblijven, als ook de keuze-onderwerpen nauwkeurig worden omschreven en vastgelegd, zoals de subcommissie zich schijnt voor te stellen;
- 3°. menen wij, dat het zeer af te keuren zou zijn, als met behulp van een keuze-onderwerp het mondeling examen werd gemaakt tot een schijnvertoning. Bij de thans geldende regeling heeft o.i. de deskundige het nog volkomen in zijn macht om daartegen te waken;
- 4°. zijn wij van oordeel, dat de regeling, die nu voor het eerst bij het eindexamen 1936 pas van kracht zal zijn, enige tijd moet worden beproefd, voordat beslist mag worden, dat er wijzigingen in moeten worden aangebracht. Er is aan deze regeling veel moeite en kosten geofferd.

C. J. DE GRUYTER.
N. B. VAN WENT.