

## CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSE CHEMISCHE VERENIGING

## INHOUD

|                                                                       | Blz. |                                                                                   | Blz. |
|-----------------------------------------------------------------------|------|-----------------------------------------------------------------------------------|------|
| Verhandelingen, Overzichten, Verslagen                                | 621  | Verenigingsnieuws                                                                 | 631  |
| Dr. G. Salomon, Reacties aan de dubbele binding. I. Polaire reacties. |      | Mededelingen van het Secretariaat. — Contributie. — Secties. — Chemische Kringen. |      |
| Uit Wetenschap en Techniek                                            | 628  | Mededelingen van verwante verenigingen                                            | 634  |
| Prof. Dr. J. A. C. van Pinxteren, De slaapmiddelen van deze tijd.     |      | Mededelingen van verschillende aard                                               | 634  |
| Boekbesprekingen                                                      | 629  | Wij ontvangen.                                                                    | 635  |
| Ontvangen boeken                                                      | 631  | Vraag en Aanbod                                                                   | 636  |
| Korte economische berichten                                           | 631  | Aangeboden betrekkingen.                                                          | 636  |
| Allerlei nieuws op chemisch en aanverwant gebied                      | 631  | Gevraagde Betrekkingen.                                                           | 636  |
| Personalia                                                            | 631  | Correspondentie                                                                   | 636  |
|                                                                       |      | Agenda van Vergaderingen                                                          | 636  |

Verhandelingen, Overzichten, Verslagen

## Reacties aan de dubbele binding\*)

## Deel I. Polaire reacties

door G. Salomon

542.955 : 541.571.3 : 541.636

(Mededeling No. 116 van de Rubber-Stichting, Delft).

A survey is given on olefinic reactivity, essentially in polar reactions, in terms of electronic and kinetical conceptions. Double bond reactivity is defined by availability and localisation of  $\pi$ -electrons.

Donor properties of olefins are illustrated by the reversible reaction with iodine and that with silver salts. The steric hindrance due to bulky alkyl groups which interferes with double bond reactivity, is illustrated by a comparison of alkylamine-alkylboron complex equilibria.

The addition of organic peracids to olefins is a convincing example for the correlation between olefinic structure and  $\pi$ -electron availability. The analogous nucleophilic reaction of alkylated olefins with halogen becomes complicated by side reactions. Addition of hydrogen halides can be formulated as a nucleophilic reaction of the olefin, but becomes kinetically complicated by the intermediate formation of labile complexes. Markownikoff's rule follows now logically from an electronic interpretation of olefinic reactivity.

The distribution of electrons in three membered ring compounds is closely related to that in olefins.

*Inleiding.*

In het gestadige groeiproces, dat zich aan ons chemisch inzicht voltrekt, kan men telkens bepaalde richtingen aanwijzen, die op eens een periode van stormachtige ontwikkeling doormaken. Dit is in de laatste tien jaren gebeurd, met onze inzichten omtrent de reactiviteit van de dubbele binding. Het resultaat van deze vooruitgang is niet alleen te constateren in een winst aan preparatieve methodiek, maar vooral in het bereiken van nieuwe fundamentele opvattingen. Het begrip „electronen van de tweede soort” of „lone pairs” zoals wij deze in stikstof, zuurstof en zwavelverbindingen aantreffen, maakt het mogelijk de reactiviteit van de  $\pi$ -electronen in dubbele bindingen in een breder verband te zien. Wij zullen dit aspect in deel I van ons overzicht nader belichten. Reacties van dubbele bindingen met radicalen, zoals

deze voornamelijk uit de polymerisatietechniek zijn voortgekomen, zullen dan in het tweede deel worden besproken.

De onvolmaaktheid van de valentie-streepjes schrijfwijze heeft men reeds in de laatste eeuw aan-gevoeld. Kékulé's geniale conceptie van de benzeen-structuur en Thiele's „Partialvalenzen” zijn eerste pogingen om met dezelfde formule, structuur en reactiviteit van een stof te omschrijven. Thans kunnen wij de ruimtelijke rangschikking van atomen in een olefine precies aangeven, dank zij de toepassing van fysische meetmethodes, maar het lukt nog niet praktisch bruikbare algemene wetten over de reactiviteit van onverzadigde groepen te formuleren. Deze onbevredigende toestand is ook niet essentieel gaan veranderen, toen men omstreeks 1925 begon de valentie-streepjes door electronenstipjes te vervangen. Hier-voor zijn verschillende oorzaken aan te wijzen.

In de eerste plaats ontbrak toen nog het juiste inzicht omtrent het voorkomen en de levensduur van

\*) Naar aanleiding van lezingen gehouden voor de Chemische Kring Eindhoven op 8 December '48 en op het Organisch-Chemisch colloquium te Leiden op 10 Januari 1949.

vrije radicalen en carbonium ionen in de vloeibare phase. Als gevolg hiervan mislukte dikwijls de interpretatie van kinetische metingen. In de tweede plaats beschikte men nog niet over een semi-quantitatieve groepering van de electronegativiteit van de atomen <sup>1)</sup>. Weliswaar was toen bekend, dat de electronen in de K L M N banen van de atomen verschillende energieniveau's (s, p, d toestanden) kunnen innemen, maar de betekenis van dit feit voor het begrip van de koolstofbinding is pas door zeer recente <sup>2)</sup> publicaties algemeen toegankelijk geworden. Tenslotte heeft ook het conservatisme, toegespijst door het ontstaan van de strijd tussen verschillende „scholen“, de praktische toepassing van de electronentheorie in de weg gestaan. Dank zij een kritische studie <sup>3)</sup> is dit stadium nu overwonnen. Alvorens tot een discussie van reacties in de termen van de electronentheorie over te gaan, lijkt het wenselijk op het begrip  $\pi$ -electronen en de hiermede verband houdende denkbeelden over de bindingstoestand in olefinen, iets dieper in te gaan.

### 1. De $\pi$ -electronen.

Zoals bekend zijn de twee bindingsstreepjes van de  $\text{—C=C—}$  binding niet gelijkwaardig. De „binding“ tussen de twee koolstofatomen wordt voornamelijk door één electronenpaar bewerkstelligd, de z.g.n.  $\sigma$ -electronen, terwijl het tweede paar, de  $\pi$ -electronen, de drager van de reactiviteit is. Op de fysische betekenis van deze begrippen komen wij aan het einde van dit gedeelte terug, doch eerst willen wij ons bezig houden met de voor de organicus zo bijzonder belangrijke verdeling van de  $\pi$ -electronen over het molecuul. Nemen wij aethyleen als standaard en vragen wij, welke relatieve veranderingen substituenten te weeg kunnen brengen, dan zal het nodig zijn van de gebruikelijke indeling in een half dozijn effecten (inductief, electromeer en veld effect, mesomerie en hyperconjugatie) af te zien om het antwoord tot enkele regels te kunnen beperken <sup>4)</sup>. Wij onderscheiden:

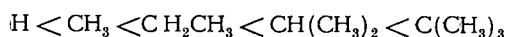
#### 1. De totale beschikbaarheid van de $\pi$ -electronen aan de dubbele binding.

##### 1a. Negatieve substituenten in de bekende reeks

$$\text{NO}_2 > \text{CH} > \text{COOH} > \text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{OCH}_3 > \text{H}$$

verlagen de electronendichtheid aan de dubbele binding, ze verminderen dus de kans op een reactie, waarbij het olefine als electronen-donor optreedt (nucleophile reactie). De electronenbindende werking van deze substituenten is zonder meer uit hun positie in de electronegatieve reeks <sup>1)</sup> te begrijpen.

##### 1b. Electronen afstotende substituenten: dit zijn in de practijk dus vooral de alkylgroepen. In de typische reeks



wordt de kans op een nucleophile reactie verhoogd. De werking van deze substituenten is niet zonder meer uit de relatieve electro-negativiteit van C en H te begrijpen en ik geef er de voorkeur aan de ingewikkelde theoretische beschouwingen <sup>5)</sup> achterwege te laten. Wij zullen echter zien, dat dit empirisch gevonden effect voor het begrip van de olefine-chemie grote betekenis bezit.

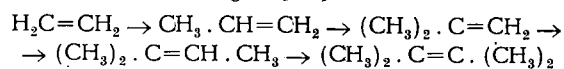
#### 2. De localisering van de $\pi$ -electronen aan het $\alpha$ - of $\beta$ -C-atoom in de verbinding $\text{CH}_2=\text{CH—X}$ .

##### 2a. Negatieve atomen (bijv. F, Cl) veroorzaken een ladingsverdeling $\text{CH}_2=\text{CH—X}$ , zoals men zou kunnen verwachten. Een electrophiel reagens (bijv. $\text{H}^+$ ) zal dus aan het $\beta$ -C-atoom adderen.

##### 2b. Negatieve groepen (bijv. $\text{NO}_2$ , CN, $\text{COOH}$ ) kunnen een positief centraal atoom hebben, de electronenverdeling aan de dubbele binding kan dan omkeren: $\text{CH}_2=\text{CH—NO}_2$ . Deze electronenverdeling kan men wel ad hoc uitleggen, maar niet uit de atomeigenschappen alléén voorspellen. Het is duidelijk, dat het $\beta$ -C-atoom hier als acceptor in een electrophiele reactie (bijv. met $\text{OH}^-$ , $\text{CN}^-$ , $\text{RNH}_2$ als donor) zou kunnen fungeren (zie hoofdstuk 4c).

##### 2c. Electronen afstotende groepen (alkylgroepen) zorgen wederom voor een hoge electronenconcentratie aan het $\beta$ -C-atoom, zodat in dit geval (in combinatie met het sub 1b genoemde effect) aan de nucleophile reactie met een acceptor a priori een hoge graad van waarschijnlijkheid kan worden toegekend.

#### 3. Sterische factoren zijn helaas over deze energetische invloeden gesuperponeerd. In de reeks



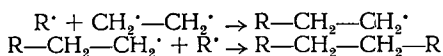
kan dus de toenemende beschikbaarheid en reactiviteit van de  $\pi$ -electronen gedeeltelijk gecompenseerd worden door de ruimtelijke afscherming van de dubbele binding. Een zeer ernstig bezwaar is echter, dat men over de grootte van de remmende factor, die van reagens tot reagens verandert, nauwelijks iets kan voorspellen. Wij zullen op dit hiaat in onze kennis in het volgende hoofdstuk nader ingaan.

#### 4. Hybridisering beschrijft in de taal van de quantummechanica het klassieke tetraëder model van het koolstofatoom. De vier bindingselectronen van koolstof komen immers in twee verschillende energietoestanden voor, nl. in de 2s baan en in de 2p banen. Men zou dus moeten verwachten, dat met het 1s electron van waterstof twee bindingstypen ontstaan: $1s\text{—}2s$ en $1s\text{—}2p$ . Het feit, dat in $\text{CH}_4$ slechts één type C—H binding aan te tonen was, dwong de physici tot de nieuwe opvatting van een energetisch gunstige tussen-toestand: De hybridisering van de s en p banen tot één $sp^3$ baan. De praktische betekenis van het begrip schuilt in de mogelijkheid een geleidelijke overgang van $sp^3$ en $sp^2$ toestanden naar zuivere sp, ss en pp bindingen te omschrijven. Al zullen wij in dit betoog nog geen quantitative toepassingen vermelden (men kan deze slechts uit spectroscopische gegevens afleiden), toch wordt een enkele keer reeds van de nieuwe taal gebruik gemaakt. De C—C binding ( $\sigma$ -electronen) en de C—H bindingen in aethleen bevinden zich dus in de $sp^2$ toestand, de $\pi$ -electronen in de p toestand. Verandering in deze bindingen door substitutie zijn aan elkaar gekoppeld. De sub 1a en 1b besproken werking van het inductieve effect speelt zich af tussen de $\sigma$ -electronen, maar manifesteert

zich in de bewegelijkheid van de  $\pi$ -electronen. Een directe maat voor deze is de eerste ionisatiespanning, afgeleid uit het verre UV-spectrum, gemeten met behulp van hoog-vacuümtechniek <sup>6)</sup>.

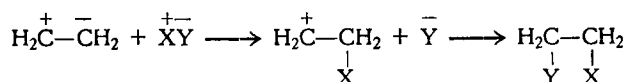
## 2. Polaire en radicaal reacties <sup>4)</sup>.

Het is gebruikelijk en dikwijls nuttig reacties van onverzadigde bindingen naar de aard van het reagens in te delen. Bij de radicaalreactie nemen wij aan, dat de  $\pi$ -electronen met ontkoppelde, parallel gerichte spin, over de beide C-atomen van de dubbele binding verdeeld zijn. Het bindings-electron van een radicaal zal dan met één van deze electronen een paar vormen en zodoende het olefine in een nieuw radicaal omzetten:



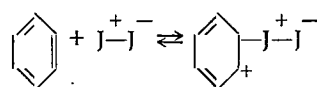
Over deze reactieve toestand van het olefine weten wij weinig, omdat de reacties bij zeer lage temperatuur verlopen (zie verder 'deel II).

De polaire reactie wordt ingeleid door de vorming van een nieuwe covalente binding. Hierbij veronderstelt men een reactie van de gepolariseerde dubbele binding met een donor of acceptor:



Men kan sterke argumenten voor dit verloop in twee trappen aanvoeren en hierop zullen wij nu verder ingaan. Toch blijven zulke formuleringen schematisch, omdat ze niets zeggen over de „actieve” toestand van de dubbele binding <sup>7)</sup>. Bij aromaten en

violet optreden <sup>10)</sup>. Men heeft lange tijd tevergeefs gepoogd deze kleur met „associatie” van vloeistof en jodium in verband te brengen. Vloeistoffen, die in hun dipool-moment sterk verschillen, zoals  $CHCl_3$  en  $CCl_4$ , geven beide een violette jodiumoplossing. „Polariteit” alleen kan dus niet aansprakelijk zijn voor de opvallende verschuiving in de lichtabsorptie. De verrassende ontknoping van het raadsel kwam uit het laboratorium van *Hildebrand* <sup>11)</sup>, de onderzoeker, die zich al 40 jaren lang met de fysische chemie <sup>12)</sup> van jodiumoplossingen bezighoudt. Gebleken is, dat de indeling in twee groepen oplosmiddelen onjuist is. Reeds in benzeen vindt men een nieuwe absorptielijn bij 2970 Å over die bij 5000 Å gesuperponeerd en de kleur verandert in de reeks benzeen < toluëen < o-xyleen < mesityleen <  $\alpha$ -methylnaphtaleen geleideijk naar bruin-rood. Dit is dus een reeks van toenemende beschikbaarheid van  $\pi$ -electronen aan de dubbele binding. *Hildebrand* en *Benesi* nemen dan ook een evenwicht



aan (analoog aan het ontstaan van  $J_3^-$  uit  $J^- + J^+ - J^-$ ). Dit evenwicht verschuift door methylering van de benzeenkern naar rechts.

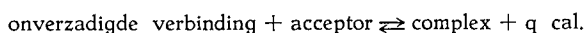
Een tweede argument voor deze opvatting danken wij aan *Fairbrother* <sup>13)</sup>. Deze onderzoeker bepaalde het dipool-moment van jodium in aromaten, in cyclohexeen en di-isobuteen (in het donker is de additiereactie voldoende langzaam) en vond de volgende correlatie:

| donor                 | $C_6H_{12}$ | $C_6H_6$   | p- $CH_3C_6H_4$ | c- $C_6H_{10}$ | di-iso-buteen | dioxaan |
|-----------------------|-------------|------------|-----------------|----------------|---------------|---------|
| kleur $J_2$ oplossing | violet      | viol.-rood | rood            | rood-bruin     | r.-br.        | bruin   |
| $\mu$ (D)             | 0.0         | 0.6        | 0.9             | 1.1            | 1.5           | 1.4     |

geconjugeerde olefinen kunnen hier essentiële verschillen met de electronendichtheidsverdeling in de grondtoestand optreden <sup>8)</sup>. Bovendien kan in een molecuul in aangeslagen toestand de polaire ladingsverdeling met een oneven aantal electronen gecombineerd zijn. Zulke „odd ions”, die dus het karakter en van een radicaal en van een ion hebben, zijn van betekenis voor de juiste formulering van biochemische redox-reacties <sup>9)</sup>.

## 3. Reversibele polaire reacties.

Wij zullen er nu toe overgaan een reeks reversibele reacties van het type



te bespreken, met het doel iets meer over de invloed van substituenten te weten te komen.

### a. De kleur van jodium oplossingen.

Zoals bekend, kunnen jodiumoplossingen verschillende kleuren hebben. In talrijke organische vloeistoffen vindt men de violette kleur van jodiumdamp terug. Een absorptiemaximum in het rood bij 5000 Å is de oorzaak voor deze kleur. Vele „polaire” vloeistoffen, zoals alcoholen, pyridine, en aether veranderen echter de oorspronkelijke kleur in bruinrood en dus moet een nieuwe lichtabsorptielijn in het ultra-

Ook fijnere nuanceringsen kan men uit deze kleurverandering aflezen. De  $\pi$ -electronen in aromaten zijn minder beschikbaar dan in olefinen, hiermede gaat parallel een violet-rode kleur van benzeen en een rood-bruine kleur van cyclohexeen.

Wij bezitten dus in deze kleurreactie een nieuwe en eenvoudige maatstaf voor de donoreigenschappen van een stof. Zonder twijfel zal hiervan in de toekomst in vele laboratoria dankbaar gebruik worden gemaakt. Tenslotte mag niet onvermeld blijven, dat ook de typische blauwe kleur van kolloïdale oplossingen door deze nieuwe inzichten in een ander licht komt te staan; ik hoop hierop elders terug te komen.

### b. De complexen van donor moleculen met zilverzouten.

Het merkwaardige feit, dat natuurrubber met  $AgNO_3$  een kristallijne complexverbinding vormt, was voor ons aanleiding deze reactie nader te bestuderen <sup>14)</sup>. Heel in het kort zal ik enkele gegevens uit dit onderzoek mededelen <sup>15)</sup>. Olefinen vormen complexen met tal van metaalverbindingen bijv.  $CuCl$ ,  $PtCl_2$ ,  $K_2PtCl_4$ ,  $HgNO_3$ ,  $AgNO_3$  en  $AgClO_4$ . Meestal zal hierbij het olefine als donor van  $\pi$ -electronen optreden. Zilverzouten zijn bijzonder prettig te onderzoeken, omdat de complexvorming niet door neven-

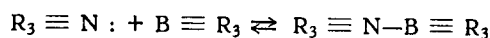
reacties wordt gestoord. In plaats van  $J^- - J^+$  hebben wij nu met  $Ag^+ - NO_3^-$  te maken, dat natuurlijk kan overgaan in de vrije ionen  $Ag^+$  en  $NO_3^-$ . De invloed van het anion uit zich in het feit, dat de zwakke base  $ClO_4^-$  het  $Ag^+$  gemakkelijker dan  $NO_3^-$  los laat, zodat  $Ag^+ClO_4^-$  in aromaten oplosbaar is.  $Ag^+NO_3^-$  echter slechts in olefinen. Een systematische studie van het evenwicht  $AgNO_3 + \text{donor} \rightleftharpoons [\text{donor Ag}]^+ + NO_3^-$  leidt nu tot de volgende inzichten:

1. De complexvorming wordt door oplosmiddelen met een hoge diëlectrische constante bevorderd.
2. Er zijn sterke parallellen in het gedrag van nitril- en aminostikstof, thioaetherzwavel en olefinen.
3. Electronegatieve groepen, voor zover ze geen donoreigenschappen bezitten, verminderen de neiging van onverzadigde stoffen om  $Ag^+$ -complexen te vormen.
4. Opeenhoping van methylgroepen stoort dikwijls de complexvorming.

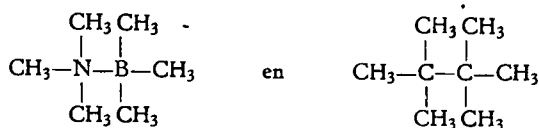
De donoreigenschappen van een olefine kunnen dus ook met dit reagens op eenvoudige manier onderzocht worden. De invloed van het oplosmiddel maakt de zaak weliswaar gecompliceerd, maar gaat toch in de richting, die men bij atoomgroepen met sterk van elkaar verschillende electronegativiteit zou moeten verwachten. Lastiger is de sterische invloed van methylgroepen. Er is geen enkele kwantitatieve weg bekend om deze te voorspellen, maar wij beschikken wel over voorbeelden om de grote betekenis van deze factor te illustreren. Hiervoor zal het echter nodig zijn om van de donor-groep olefinen, naar de donor-groep aminen over te stappen.

### c. De complexen van organische basen en boorverbindingen.

Het inductieve effect in alkylaminen zou de beschikbaarheid van het „lone pair” moeten vergroten en men zou dus kunnen verwachten, dat tri-alkylaminen de sterkste organische basen zijn. Zoals bekend is dit niet het geval. *Brown* en medewerkers<sup>16)</sup> hebben nu nieuwe wegen betreden om deze basische eigenschappen beter te leren kennen. Zij onderzochten het evenwicht tussen de basen en boor-alkyl verbindingen



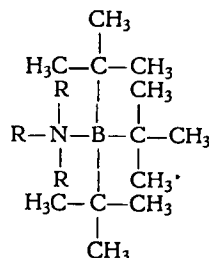
met het doel de sterische invloed van de alkylgroepen te meten. Deze is inderdaad zeer groot. Ik zal hier direct de interpretatie van *Spitzer* en *Pitzer*<sup>17)</sup> (die het in details met *Brown* niet eens zijn) geven. Men kan een parallel trekken tussen het complex in een aethaan derivaat, bijv.:



Uit de thermochemische waarden kan men de spanning, veroorzaakt door de opeenhoping van methylgroepen in het hexamethylaethaan, schatten op 5.0 kcal/mol en uit de evenwichtsmetingen volgt een analoge spanning van 3.3—7.8 kcal/mol in het boor-complex. Het verschil in lading maakt de N—B binding natuurlijk veel instabieler dan de C—C binding, zodat deze complexverbinding reeds bij haar smeltpunt

(128° C) sterk dissocieert in haar componenten. Het systematische onderzoek van *Brown* heeft nu tot het opstellen van de volgende typische stabiliteitsreeksen geleid:

1. donor: methylaminen + acceptor: trimethyl borium; relatieve stabiliteit van het complex:  $NH_3 < CH_3NH_2 < (CH_3)_2NH (!) > (CH_3)_3N$ .
2. donor: aethylaminen + acceptor: trimethyl borium:  $NH_3 < C_2H_5NH_2 (!) > (C_2H_5)_2NH > (C_2H_5)_3N$ . Dus de sterische invloed neemt toe van methyl naar aethylaminen. Bewijzend zijn nu de eigenschappen van de complexen met tri-t-butyl borium, een zeer volumineuse acceptor:



3. donor: methylaminen + acceptor: tri-t-butyl borium:  $NH_3 < CH_3NH_2 (!) > (CH_3)_2NH > (CH_3)_3N$ .
4. donor: aethylaminen + acceptor: tri-t-butyl borium:  $NH_3 (!) > C_2H_5NH_2 > (C_2H_5)_2NH > (C_2H_5)_3N$ .

*De sterische factor wint het van het inductie-effect en maakt in de laatste reeks ammonia tot de sterkste base.*

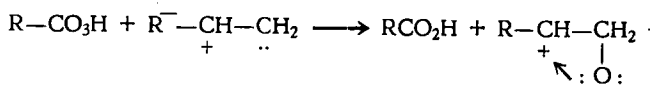
Dit is wel een zeer sprekend voorbeeld van het feit, dat iedere electronentheoretische beschouwing, die niet tevens met de sterische factoren rekening houdt, tot falen gedoemd is. Toch zullen wij in het volgende hoofdstuk enkele eenvoudige gevallen alleen van energetisch standpunt pogen te omschrijven.

### 4. Irreversibele reacties.

Wij zullen nu een reeks polaire additiereacties bespreken met olefinen als donor. Practisch zijn deze reacties irreversibel en men kan dus niet zonder meer de langzaamste, de reactiesnelheid bepalende trap, aanwijzen. De logica van de electronische redenering is echter in haar geheel gezien, naar ik meen, vrij overtuigend.

#### a. De reactie met actieve zuurstof.

In een recente theoretische studie stelt *Swern*<sup>18)</sup> voor de oxydatie van olefinen met behulp van perbenzoëzuur, perazijnzuur en analoge perzuren te formuleren als een polaire reactie met atomaire zuurstof als electrophiel reagens:

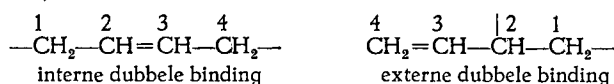


Inderdaad blijkt deze reactie een uitstekende relatieve maat te zijn voor de invloed van alkylgroepen op de reactiviteit van aethyleen:

| Alkylgroepen<br>in aethaan | H atomen | relatieve snelheid<br>reactie met perzuren |
|----------------------------|----------|--------------------------------------------|
| 0                          | 4        | 1                                          |
| 1                          | 3        | 24                                         |
| 2                          | 2        | 500—540                                    |
| 3                          | 1        | 6500                                       |
| 4                          | 0        | onmeetbaar vlug                            |

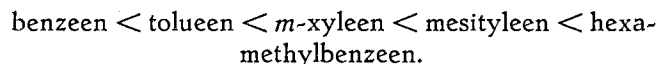
Negatieve substituenten werken vertragend, terwijl de phenylgroep een minder scherp gedefiniëerde werking heeft, zoals dit meestal het geval is. Enige sterische belemmering door een opeenhoping van methylgroepen valt bij deze reactie dus niet waar te nemen, een resultaat dat men niet had kunnen voorzien.

In de rubber technologie heeft *Kolthoff*<sup>19)</sup> en ook andere onderzoekers van dit typische verschil in reactiviteit gebruik gemaakt om in polybutadiënen de (in polaire reacties) meer reactieve „interne” dubbele binding (afkomstig van 1,4-polymerisatie) en de „externe” vinylgroep (afkomstig van 1,2-polymerisatie) te kunnen onderscheiden.



De relatieve snelheden intern : extern = 23 : 1 komen uitstekend met de door *Swern* verzamelde cijfers overeen.

Een andere vorm van actieve zuurstof is ozon. Welke verdeling de bindingselectronen in het ozonmolecuul hebben, valt uit de hypothesen van de specialisten<sup>20)</sup> nauwelijks op te maken, maar wel is duidelijk, dat de zuurstof in ozon, acceptoreigenschappen moet bezitten. Het eerste stadium van de ozonolyse mogen wij dan ook opvatten als een complex tussen de twee componenten (*Ketelaar* en *Kooyman*)<sup>8)</sup>. De beschikbaarheid van  $\pi$ -electronen aan de dubbele bindingen neemt toe door methylering van de benzeenkern en dit feit heeft de te verwachten<sup>8)</sup> invloed op de reactiesnelheid, want *van Dijk*<sup>21)</sup> vindt de volgende reeks van toenemende reactiviteit:

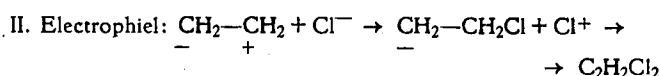
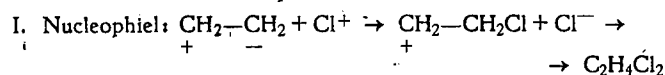


Lucht heeft, zoals iedere technoloog weet, een buitengewoon krachtige, dikwijls ongewenste, invloed op olefinen. Vast staat, dat wij met radicaal-ketenreacties te doen hebben. De eminente betekenis van peroxyden in dit reactiemechanisme is eveneens bevestigd<sup>22)</sup>, maar omtrent de eerste stap, de „start reactie” zijn nauwelijks gedachten geformuleerd, laat staan experimenteel getoetst. Volgens een recente hypothese van *van der Bie*<sup>23)</sup> zullen complexen van metaalzouten en de dubbele binding (met een structuur analoog aan de zilvernitraatcomplexen) in staat zijn de zuurstof op de dubbele binding over te dragen. Hier zou dus een polaire reactie de radicaalreactie inleiden.

In deel II zullen wij later zien, dat hierbij het radicaal niet alleen met de dubbele binding, maar ook met allylwaterstof van de C—H binding kan reageren. In hoeverre dit ook bij polaire reacties met zuurstof mogelijk is, weten wij nog niet. Toch zullen wij bij de discussie van de chlooradditie een analoge reactie leren kennen.

#### b. De reactie met halogeen<sup>24)</sup>.

Kinetische proeven maken plausibel, dat de additie van halogeen aan aetheen in twee trappen verloopt<sup>3)</sup>. Men moet een keuze doen tussen de nucleophile reactie I en de electrophiele reactie II.

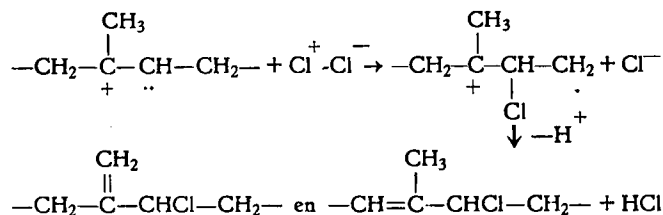


De eerste reactie blijkt nu voor 100 kcal/mol. meer exotherm te zijn dan de tweede (*Remick*)<sup>3)</sup>. Hiermede hebben wij echter nog geen volledig beeld van de kinetica van de halogeen additie. Tal van publicaties houden zich met het ingewikkelde mechanisme bezig. Zo vinden bijv. *Nozaki* en *Ogg*<sup>25)</sup> in zeer nauwkeurige metingen de volgende afhankelijkheid van de concentratie (Et = olefine) voor de broom additie:

$$\frac{-d(\text{Et})}{dt} = k_a (\text{Br}_3^-) (\text{Et}) + k_b (\text{Br}_2) (\text{Et}) + k_3 (\text{Br}_2)^y (\text{Et})$$

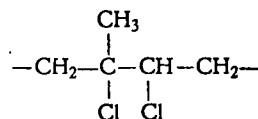
Hierbij is  $y \geq 3$ . De reactie verloopt dus bij hoge broomconcentratie zeer vlug, bij lage in het geheel niet en de snelheid hangt bovendien van neutrale broomzouten af. Klaarblijkelijk is het reagens niet het broommolecuul, maar een complex  $(\text{Br}_2)_n$  of  $(\text{KBr})(\text{Br}_2)_n$ . De dissociatie  $\text{Br}_2 \rightarrow \text{Br}^+ + \text{Br}^-$  is sterk endotherm en het experiment maakt dus aannemelijk dat deze complexen gemakkelijk als bron van  $\text{Br}^+$  kunnen fungeren.

Welke invloed heeft nu de alkylering op deze reactie? A priori zou men moeten aannemen, dat de additiesnelheid toeneemt. Dit is ook het geval voor  $\text{Br}_2$ , maar met  $\text{Cl}_2$  vindt men altijd substitutie als „nevenreactie”. Voor rubber hebben wij het ontstaan van deze allylverbindingen nader onderzocht<sup>14a)</sup> 26) (hierbij gebruik makende van een nieuwe kinetische analyse met behulp van organische basen<sup>27)</sup>) en wij komen nu in navolging van *Taft*<sup>28)</sup> tot de volgende formulering van de reactie:



Het ontstaan van een allylchloride is het gevolg van een protonafplitsing na de additie van  $\text{Cl}^+$ , dus niet een substitutie van allylwaterstof door Cl. Deze merkwaardige instabiliteit van het intermediair gevormde tertiaire carboniumion beheerst het reactiebeeld zelfs bij  $-70^\circ \text{C}$ .

Wil men het rubber dichloride



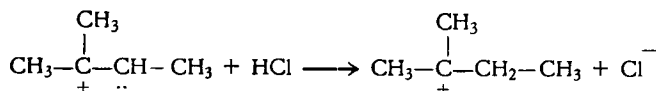
bereiden, dan moet men een radicaalreactie kiezen en wel de bekende *Kharasch*-reactie met  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  en peroxyden<sup>29)</sup>. Het intermediair gevormde  $\text{Cl}^+$  of  $\text{SO}_2\text{Cl}^+$  addeert zonder nevenreactie aan de dubbele binding van rubber en analoog gebouwde olefinen.

Negatieve substituenten (Cl,  $\text{COOH}$ , enz.) in aetheen verlagen de concentratie aan  $\pi$ -electronen en daarmee ook de reactiesnelheid met broom. Kwikzouten zijn in staat complexen en met olefinen en met broom te vormen. Het complex uit  $\text{Br}_2 + \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  is inderdaad een bruikbaar reagens op de dubbele binding in malëinezuuranhydride en alkynen<sup>30)</sup>.

Samenvattend moeten wij dus concluderen, dat men de polaire additie van halogeen aan de dubbele binding in principe wel begrijpt, maar de talrijke mogelijke nevenreacties en kinetische complicaties nauwelijks zal kunnen voorspellen<sup>24</sup>). Het is daarom verheugend in de volgende groep eenvoudige omstandigheden aan te treffen.

c. *De reactie met HCl en HBr, de regel van Markownikoff.*

Tertiaire olefinen adderen HCl reeds bij  $-70^{\circ}\text{C}$ . Men kan ook hier met behulp van thermochemische berekeningen aantonen (Remick)<sup>3</sup>) dat de reactie via de additie van een proton, dus nucleofiel, plaats heeft.



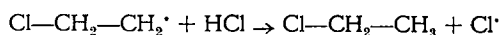
Bij een meer gedetailleerd kinetisch onderzoek bleek echter, dat het mechanisme van deze zo eenvoudig lijkende bimoleculaire reactie vrij ingewikkeld is<sup>31</sup>). Men vindt een sterk negatieve temperatuurfunctie en, evenals bij de halogeenadditie, een hoge reactie-orde. Evenwichtsmetingen gaven reeds vroeger (Maass 1920—1924) aanwijzingen voor het ontstaan van molecuulcomplexen. De meest plausible verklaring ziet men dan ook in HCl-olefine complexen, analoog aan de HF-olefine complexen, als actieve tussenproducten. Het plaats vinden van ionenketenreacties is hierbij geenszins uitgesloten. Bij hoge temperaturen treden deze kinetische complicaties op de achtergrond en men kan dan zelfs een evenwicht, bijv. rubber + HCl  $\rightleftharpoons$  rubber—HCl in dioxaan bij  $130^{\circ}\text{C}$  meten<sup>27</sup>). Een ander middel om kinetisch doorzichtige omstandigheden te bereiken, is de reactie in een oplosmiddel met een hoge diëlectrische constante te laten verlopen. Reeds Michael kon aantonen, dat tertiair chloride met waterig zoutzuur in een dissociatie-evenwicht staan, zodat men bijv. amyleen met geconcentreerd zoutzuur kan hydrochloreren. In ons laboratorium is het nu aan van Veersen<sup>32</sup>) gelukt deze reactie ook op rubber in de vorm van latex over te brengen. Men kan immers de latex door neutrale emulgatoren voor de coagulerende werking van zuur ongevoelig maken, daarna de latex met HCl verzadigen en uit de verzadigde oplossing diffundeert tenslotte het HCl in het rubberbolletje, dat zodoende gemakkelijk en kwantitatief in het hydrochloride wordt omgezet. Deze verbluffend eenvoudige reactie, om rubber in een thermoplastische kunststof om te zetten, is inmiddels aan het laboratoriumstadium ontgroeid<sup>33</sup>).

Evenals de additie van actieve zuurstof, is die van HCl zeer gevoelig voor de structuur van de dubbele binding. De reactiesnelheid neemt af in de reeks tertiair olefine > sec. olefine > vinyl verbinding, dus met afnemende beschikbaarheid van  $\pi$ -electronen. Terwijl nu de vinylgroep nog met perzuren reageert, lukt het niet HCl aan deze groep te adderen<sup>33</sup>). Ik zie dan ook in HCl een veelbelovend reagens voor het structuuronderzoek van polymere olefinen.

De polaire additie van HBr komt mutatis mutandis overeen met die van HCl. De additie gekatalyseerd

\*) Het Rubber Latex Hydrochloride zal onder de naam Rulahyd door Störk-Chemie worden geproduceerd.

door middel van radicalen, leidt — zoals bekend is — tot een „omkering” van de regel van Markownikoff (Kharasch). Deze „omkering” komt tot stand doordat een Br<sup>•</sup> atoom en niet een proton aan de negatieve koolstof van de dubbele binding addeert. De radicaalreactie wordt door verdunning belangrijk minder geremd dan de complex-polaire additie en wint het dus van de „normale” reactie, bij een doelmatige keuze van de „proefomstandigheden”<sup>34</sup>). Men heeft zich natuurlijk afgevraagd, waarom deze omkering met HCl niet te verwezenlijken is. Het antwoord is, dat men HCl, met UV-licht of peroxyden geactiveerd, wel aan aethyleen kan adderen<sup>35</sup>). Het lukt echter niet deze radicaalreactie ook op propyleen en andere vertakte olefinen toe te passen en wel omdat de laatste schakel in de reactieketen



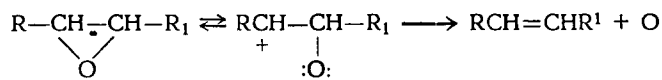
endotherm is<sup>36</sup>). De vraag of een verbinding HX met behulp van een radicaalreactie aan de dubbele binding kan adderen, is dus niet volgens algemeen geldende regels te beantwoorden. Een vrij uitgebreid experimenteel materiaal staat ter beschikking over de additie van zwavelverbindingen van het type RSH. Het radicaal RS<sup>•</sup> addeert hierbij altijd aan het negatieve C-atoom van de dubbele band, dus „tegen” de regel van Markownikoff in<sup>37</sup>).

Veel langer bekend zijn bepaalde polaire reacties die eveneens als „uitzondering” op Markownikoff's regel gelden: In olefinen met negatieve substituenten, die een positief centraal atoom bezitten  $\overset{+}{\text{C}}\equiv\text{N}$ ,  $\overset{+}{\text{N}}\text{O}_2$ ,  $\overset{+}{\text{S}}\text{O}_2\text{R}$ ,  $\overset{+}{\text{C}}\text{OOR}$ ) wordt het waterstofrijke koolstof positief ( $\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}-\text{R}$ ) en bovendien is de totale concentratie aan  $\pi$ -electronen laag. Deze olefinen worden dus electrophiele reagentia en nemen donorgroepen van het type  $\text{R}_2\text{HN}$ -,  $\text{RHS}$ - en  $(:\text{CN}:)^-$  aan het positieve koolstofatoom op<sup>4</sup>). Het zwakke blauwzuur kan niet nucleofiel, analoog aan de „normale” HCl additie, reageren, omdat het proton te vast aan de CN-groep is gebonden. In een electrophiele reactie bestaat daarentegen geen essentieel verschil tussen het Br<sup>-</sup> ion en het CN<sup>-</sup> ion. Dit is dus een afdoende kinetische verklaring voor het feit, dat HCN met de nucleophile gealkyleerde olefinen niet kan reageren. Hiermede is niet gezegd, dat de reactie in het geheel niet mogelijk is. De in een recent octrooi<sup>38</sup>) genoemde proefomstandigheden ( $350^{\circ}\text{C}$  en metaaloxys katalysatoren) voor de HCN-additie aan tertiaire olefinen, wijken dan ook sterk van het hier besproken reactieschema af.

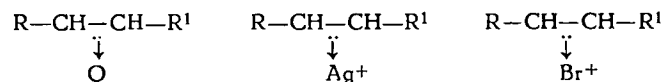
##### 5. Grenzen van de structuurformule.

Tot nu toe hebben wij het begrip „onverzadigdheid met de aanwezigheid van  $\pi$ -electronen kunnen identificeren. Er is echter ook een groep „verzadigde” verbindingen, die in vele opzichten met de olefinen gemeenschappelijke eigenschappen bezit. Dit zijn de drieringen afgeleid van cyclopropaan, aethyleenimine, aethyleenoxyde en -sulfide. Men heeft dit in de taal van de quantenmechanica ongeveer zo uitgedrukt<sup>39</sup>): de overgang van de bindingstoestand van  $\text{sp}^3$  naar  $\text{sp}^2$  in de koolstofatomen van deze ringen is vloeiend. Er zijn weliswaar geen „zuivere”  $\pi$ -electronen aanwezig, maar de electronen zijn ook niet gelijkwaardig aan  $\sigma$ -electronen. De „ $\pi$ -electronen” zijn verdeeld

over de 3 atomen van de ring. Het onverzadigde karakter van de drieringen hangt hoofdzakelijk af van de door substituenten veroorzaakte elektronische asymmetrie. Terwijl niemand minder dan Sir Robert Robinson tegen deze enigszins „speels” aandoende denkbeelden heeft geprotesteerd, bleek al spoedig hun praktische betekenis uit onderzoekingen van Karrer<sup>40)</sup>. Tal van epoxyden reageren met KJ onder vrijmaken van jodium en deze ontleding is niets anders dan het omkeren van de reactie tussen olefinen en perzuren:



Ook de typische neiging polymerisatie te ondergaan, wijst op de verwantschap tussen 3-ring systemen en olefinen. Het UV-spectrum van vinylcyclopropaan kan eveneens als argument genoemd worden, want men vindt er absorptielijnen in, die typisch zijn voor geconjugeerde dubbele bindingen<sup>41)</sup>. Er heeft dus een wisselwerking tussen de „ $\pi$ -electronen” van de 3-ring en die van de vinylgroep plaats. Het vruchtbare van deze nieuwe denkbeelden mogen wij zien in het feit, dat electronen van de tweede soort drie atomen kunnen verbinden. Zodoende mogen wij een meer dan formeel verband zien<sup>14b)</sup> 39) 42) tussen de 3-ringen en complexen:



## 6. Toekomstige ontwikkeling.

Het praktische nut van de hier geponeerde denk-

beelden rijkt tot nu toe niet veel verder dan dat van de „klassieke” electronen theorie. Men kan reeds bekende reactie en syntheses iets beter begrijpen en men kan ook, zij het nog onvolmaakt, voorspellingen doen. Een belangrijke toekomstige taak zie ik in een hernieuwde rangschikking van de stof, ten behoeve van de technoloog en de biochemicus. Ik denk hierbij aan de parallelen tussen stikstof en zwavel, zoals ze bijv. in mosterdgas en „stikstofmosterd” naar voren komen. Dan aan de merkwaardige fungicide werking van „thiuram”, een zwavelhoudende versneller uit de rubbertechnologie. In de laatste tijd is deze ook nog bekend geworden door de verrassende remmende werking op de verbranding van alcohol in het menselijk lichaam. Verder de nieuwe fractioneerproblemen, die zich voordoen bij het zuiveren van „Middle East” olie, die veel organische zwavelverbindingen bevat. Hier zou eveneens de electronentheorie een nuttig werktuig in de hand van de technoloog kunnen zijn.

Modelproeven met eenvoudige acceptormoleculen, zoals jodium<sup>11)</sup> en zilverzouten<sup>15)</sup> zullen hier een nuttige functie kunnen vervullen. Kleurreacties van aromatische stikstofverbindingen zijn door van Veersen in ons laboratorium reeds tot praktische bruikbaarheid voor het aantonen van donoreigenschappen ontwikkeld<sup>43)</sup>. Meer kwantitatieve informatie over de reactiviteit van onverzadigde stoffen mogen wij van studies over ionisatiespanningen verwachten<sup>6)</sup>. Deze worden beter toegankelijk naarmate de experimentele moeilijkheden bij de vacuum-UV-spectroscopie overwonnen zijn.

Delft, 1949.

- 1) Pauling, L., The nature of the chemical bond, Cornell University Press, New York 1945, 2e druk.
- 2) Coulson, C. A., Quart. Revs. 1, 144 (1947); Staverman, A. J., Plastica 2, 112 (1949).
- 3) Remick, A. E., Electronic interpretations of organic chemistry, John Wiley & Sons, Inc., New York, London 1945.
- 4) Price, C. C., Mechanisms of reactions at Carbon—Carbon double bonds, Interscience Publishers, Inc., New York 1946.
- 5) Gent, W. L. G., Quart. Revs. 2, 383 (1948).
- 6) Walsh, A. D., Ann. Rep. on Progress Chem. Chem. Soc. London 44, 32 (1947).
- 7) Ketelaar, J. A. A., De chemische binding, Elsevier Publishing Comp., Inc., Amsterdam 1947.
- 8) Kooyman, E. C. en Ketelaar, J. A. A., Rec. trav. chim. 65, 859 (1946).
- 9) a. Michaelis, L., Schubert, M. P. en Granick, S., J. Am. Chem. Soc. 62, 204, 1802 (1940); ibid. 63, 351, 1636 (1941).
- b. Lewis, G. N. en Bigeleisen, J., ibid. 65, 2419, 2424 (1943).
- c. Weiss, J., Trans. Faraday Soc. 42, 116 (1946).
- 10) Kleinberg, J. en Davidson, A. W., Chem. Rev. 42, 601 (1948), literatuuroverzicht.
- 11) Benesi, H. A. en Hildebrand, J. H., J. Am. Chem. Soc. 70, 2832 (1948).
- 12) a. Hildebrand, J. H., Chem. Revs. 44, 37 (1949).
- b. Hildebrand, J. H., Solubility of non-electrolytes. Am. Chem. Soc. Monograph Series No. 17, 2e druk 1936 (3e druk 1949).
- 13) Fairbrother, F., Nature 160, 87 (1947); J. Chem. Soc. 1948, 1051.
- 14) a. Salomon, G. en Koningsberger, C., J. Polymer Sci. 2, 522 (1947).
- b. Salomon, G., Discussions Faraday Soc. 2, 353 (1947).
- 15) Salomon, G., niet gepubliceerd.
- 16) Brown, H. C. en medewerkers, J. Am. Chem. Soc. 66, 435 (1944); 67, 378, 503, 1453, 1766 (1945).
- 17) Spitzer, R. en Pitzer, K. S., J. Am. Chem. Soc. 70, 1261 (1948).
- 18) Swern, D., J. Am. Chem. Soc. 69, 1692 (1947).
- 19) Kolthoff, I. M., Lee, T. S. en Mairs, M. A., J. Polymer Sci. 2, 220 (1947).

- 20) Dewar, M. J. S., J. Chem. Soc. 1948, 1299.
- 21) Dijk, J. van, Rec. trav. chim. 67, 945 (1948).
- 22) Bolland, J. L., Quart. Revs. 3, 1 (1949).
- 23) v. d. Bie, G. J., Diss. Koperverbindingen in latex en rubber en hun invloed op de duurzaamheid, H. J. Paris, Amsterdam 1948.
- 24) de la Mare, P. B. D., Quart. Revs. 3, 126 (1949).
- 25) Nozaki, K. en Ogg Jr., R. A., J. Am. Chem. Soc. 64, 697, 704, 709 (1942).
- 26) a. Salomon, G., Discussions Faraday Soc. 2, 361 (1947).
- b. van Amerongen, G. J., Koningsberger, C. en Salomon, G., J. Polymer Sci. in druk.
- 27) Salomon, G., Koningsberger, C. en Ultée, A. J., Proc. Rubber Tech. Conf., London 1948, Paper No. 9.
- 28) Taft, R. W., J. Am. Chem. Soc. 70, 3364 (1948), (zie echter 24).
- 29) a. Bloomfield, G. F., J. Chem. Soc. 1944, 114.
- b. van Amerongen, G. J. en Koningsberger, C., J. Polymer Sci. in druk.
- 30) Lucas, H. J. en Pressman, D., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 10, 140 (1938).
- 31) Mayo, F. R. en Katz, J. J., J. Am. Chem. Soc. 69, 1339 (1947).
- 32) van Veersen, G. J., Proc. Rubber Tech. Conf., London 1948, Paper no. 6.
- 33) Salomon, G., Boonstra, B. B. S. T., Meer, S. v. d. en Ultée, A. J., J. Polymer Sci. 4, 203 (1949).
- 34) Mayo, F. R. en Savoy, M. G., J. Am. Chem. Soc. 69, 1348 (1947).
- 35) a. U.S. Patent 2, 418, 832, April 15, 1947.
- b. Raley, J. H., Rust, F. F. en Vaughan, W. E., J. Am. Chem. Soc. 70, 2767 (1948).
- 36) Nozaki, K., Discussions Faraday Soc. 2, 341 (1947).
- 37) Farmer, E. H., J. Soc. Chem. Ind. 1947, 66, 86.
- 38) Octrooi U.S. 2, 455, 995; Dec. 14, 1948.
- 39) Walsh, A. D., Nature 159, 165, 712 (1947); Trans. Faraday Soc. 45, 179 (1949).
- 40) Karrer, P. in Zechmeister, L., Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe, Wien, Springer Verlag 1948.
- 41) Ferguson, L. N., Chem. Revs. 43, 385 (1948).
- 42) Dewar, M. J. S., J. Chem. Soc. 1946, 406.
- 43) van Veersen, G. J., Rec. trav. chim. in druk.

## De slaapmiddelen van deze tijd.

Onder bovenstaand opschrift geeft *Verwey* in het Chemisch Weekblad van 3 Sept. een overzichtje van een aantal veel gebruikte slaapmiddelen, welk overzicht hij besluit met een drietal vragen.

Ik wil trachten hierop een zo goed mogelijk antwoord te geven, maar daartoe zal het nodig zijn iets uitvoeriger op het onderwerp in te gaan, dan *Verwey* in zijn overzicht deed.

Eerst dan de betekenis en de herkomst van de naam barbituurzuur. Ik kende de door V. — op gezag van mevr. *Cohen-de Meester* — gegeven afleiding niet, en wil die graag als juist aannemen. Ik mag misschien toch wel wijzen op een geheel andere afleiding, die minder „profaan” is en die gegeven wordt in het aardige boekje van A. *Lespagnol* „Aspect de la Chimie des Médicaments”. Schrijvende over Veronal zegt *Lespagnol* op pag. 49: „Ce dernier appartient à la classe des dérivés de la „malonylurée qui est également appelée acide „barbiturique” parce que ses cristaux rappellent par leur forme une „lyre (Barbitos). Pour certains, cette désignation trouverait „son origine dans le fait que la malonylurée aurait été „obtenue le jour de la Sainte Barbe!”

Waar ik toch al het Veronal noemde, kan ik misschien het beste antwoord geven op de 2e vraag. Waar en door wie is het middel voor het eerst toegepast?

Dit geschiedde in 1903 door E. *Fischer* en J. v. *Mehring* (Thérapie d. Gegenw. 97 (1903)).

Veel moeilijker zijn beide andere vragen te beantwoorden.

Hoewel het zeer verleidelijk is verband te leggen tussen chemische constitutie en physiologische werking, zeker in het geval als het onderhavige, moeten we toch voorop stellen dat in vele gevallen hiermede weinig of niets is te verklaren.

Welke eis stelt men aan een slaapmiddel en wat is een indicatie tot het gebruik ervan? Een schijnbaar eenvoudige vraag. Minder eenvoudig echter als men bedenkt dat het mechanisme van de slaapregulering onbekend is.

Het is van belang prikkels van buiten uit te schakelen, dus in het slaapvertrek bij voorkeur rust en duisternis te doen heersen, maar eveneens is het van belang dat de ontvankelijkheid van de grote hersenen voor prikkels verminderd wordt. Het is juist op dit punt dat de slaapmiddelen aangrijpen.

Degenen, die aan slapeloosheid lijden, hebben veelal slechts behoefte aan een middel om de slaap te doen intreden, terwijl de lijders aan neurasthenie en ook oude mensen vaak een zeer lichte slaap hebben, dikwijls wakker worden en door het lichtste gerucht worden gestoord; zij hebben behoefte aan een z.g. doorslaapmiddel.

Waarop berust nu het verschil tussen de z.g. inslaap- en doorslaapmiddelen? In de regel vinden we dit in de verhouding tussen de snelheden waarmede een stof wordt geresorbeerd en weer wordt geëlimineerd.

Om nog even bij de derivaten van het barbituurzuur te blijven; het kan de schijn wekken dat alleen om commerciële redenen zoveel variaties aan het 2e C-atoom der malonzuurrest zijn aangebracht.

Hoewel dergelijke redenen in de geneesmiddelindustrie zeker niet onderschat moeten worden, zijn die hier toch van ondergeschikte aard.

Dit wordt duidelijk als men de resorptie- en eliminatiesnelheden der verschillende derivaten eens vergelijkt.

Diaethyl- en phenylaethylbarbituurzuur (Veronal, resp. Luminal) worden langzamer dan andere geresorbeerd. Het duurt dus betr. lang voordat de hypnotische werking zich openbaart. Daarentegen treedt die werking bij allylisopropyl-, allylisobutyl-, diallyl- en aethylcyclohexenylbar-

bituurzuur reeds na 15—30 minuten in. De eliminering geschiedt gedeeltelijk door afbraak, gedeeltelijk door uitscheiding door de nieren. In dit opzicht bestaan er zeer duidelijke kwantitatieve verschillen. Zo wordt van het Veronal ca. 70 pct. in onveranderde toestand uitgescheiden, van het diallylbarbituurzuur ca. 25—30 pct., van phenylaethyl- ca. 15—20 pct., van allylisopropyl ca. 10—15 pct., van aethylcyclohexenyl 2—3 pct. De aan N gemethyleerde derivaten (bijv. Evipan = cyclohexenyl-methyl-N-methylbarbituurzuur en Prominal = N-methyl-phenyl-aethyl-barbituurzuur) worden in het lichaam volledig afgebroken. De eliminatie geschiedt met verschillende snelheid, wat van grote betekenis is voor de therapeutische werking. Na een gift in éénmaal van diaethyl- of phenyl-aethyl-barbituurzuur wordt het grootste deel in de loop van 3—4 dagen uitgescheiden, maar zelfs na 8 dagen is in de urine nog barbituurzuur aantoonbaar.

Barbitalen met vertakte en onverzadigde zijketens, zoals het allylisopropyl- (Numal), allylisobutyl- (Sandoptal) en aethylcyclohexenyl- (Phanodorm) en ook de broomsubstituenten als butyl-β-broomallyl- (Pernocton) worden zo snel afgebroken, dat bijwerkingen van hypnotische doses niet voorkomen, ook niet bij voortgezet gebruik.

Daarentegen leidt een voortgezet gebruik van Veronal (en Luminal) in de gewone dosering tot cumulatie en als gevolg daarvan tot een chronische vergiftiging. Hierdoor is het therapeutische gebruik van deze middelen dus beperkt. Bij slecht functionerende nieren, gepaard gaande met een vrij langzame uitscheiding, is het gebruik ontoelaatbaar.

Preparaten als Luminal en Prominal, die een aromatische rest bezitten, danken hun betekenis aan hun gunstige werking bij epilepsie; hun narcotische werking is hierbij alleen maar een nadeel.

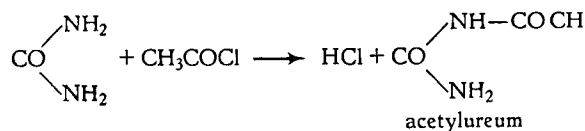
De snel intredende hypnotische werking van aan N' gemethyleerde preparaten maken deze bij uitstek geschikt, niet alleen als inslaapmiddel, maar zelfs ook voor het opwekken van lichte, niet lang durende narcoses.

Uit dit beknopte overzicht moge blijken, dat het verschil in effect van de alkylen onderling in hoofdzaak berust op verschil in fysisch-chemische eigenschappen en zeker niet alleen aan willekeur en empirie is toe te schrijven.

Waarop en op welk deel van het complex voornamelijk, berust nu de narcotische werking, vraagt verder de heer *Verwey*.

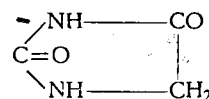
Ik ben geneigd aan het ureumgedeelte toch de grootste betekenis toe te kennen, te meer daar het mogelijk is, uitgaande van deze stof, een logisch schema voor de slaapmiddelen op te bouwen.

Het eerste stikstofbevattende slaapmiddel, het urethaan, dateert van 1886, het is de aethylester van carbaminezuur en staat dus zeer dicht bij het ureum. Behandelt men ureum met een zuurchloride dan wordt aan de NH<sub>2</sub>-groep gesubstitueerd en ontstaan mono- of di-gesubstitueerde ureïden, bijv.



We noemen deze substituenten ureïden met open zijketen, maakt men echter gebruik van alcohol-zuur of van een meerbasisch zuur (als chloride) dan ontstaan ureïden met gesloten keten.

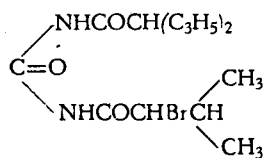
Zo komen we uitgaande van glycolzuur en ureum naar de belangrijke groep der hydantoïnen:



waarin vooral diphenylhydantoïnum als Na-zout in de therapie een belangrijk epilepticum is (In de  $\text{CH}_2$ groep is de waterstof vervangen door  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). Volkomen analoog is de vorming der malonylurea, zodat we in de barbituurzuurderivaten de malonzuurrest niet als een bijzonder actieve groep behoeven te zien.

In de ureïden met open keten, hebben we enkele zeer bekende en betrekkelijk ongevaarlijke slaapmiddelen zoals het Adaline (broomdiaethylacetylureum), het Bromural ( $\alpha$ -broomisovalerianylureum), het Sedormide (isopropylallylacetylureum).

Hebben we hier verbindingen waarin slechts gesubstitueerd is in een der beide  $\text{NH}_2$  groepen van het ureum, het van recentere datum zijnde Franse preparaat Dormène bezit een diallylacetylgroep en een broomisovalerianylgroep:



Het is te zien als een „versterkt” Bromural.

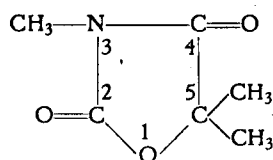
Al deze verbindingen worden in het lichaam snel afgebroken, ze geven dus geen aanleiding tot cumulatie en zijn daardoor minder gevaarlijk dan tal van barbitalen. De hydantoïnen hebben nooit een belangrijke rol gespeeld, het phenylaethylhydantoïne vindt onder de naam Nirvanol beperkte toepassing als slaapmiddel. Het is een minder sterk hypnoticum dan Veronal.

De betekenis van diphenylhydantoïne is al genoemd.

In de latere tijd is gebleken dat ook het thioureum als ureïde met gesloten keten betekenis heeft. We treffen het aan in de belangrijke verbinding Pentothal, een 5-aethyl-5-(1-methylbutyl)thiobarbituurzuur, dat als anaestheticum voor korte narcose toepassing vindt.

Ten slotte moge dan nog genoemd worden een stof die in 1947 in gebruik gekomen is als middel ter bestrijding van het z.g. petit mal (epilepsia mitior) en die in constitutie schijnbaar sterk van de tot dan toe bekende afwijkt.

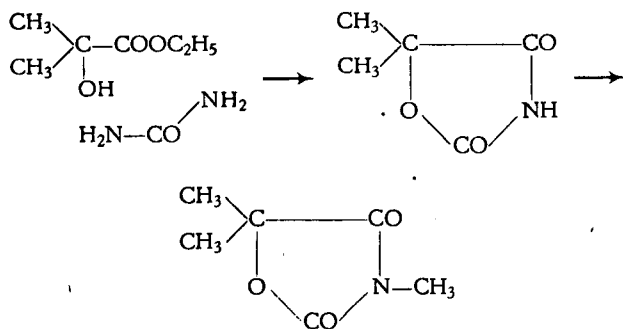
Het is het trimethadion (3-5-5 trimethyl 2-4 dioxoazolidine):



Het middel werkt in de eerste plaats anti-convulsief en heeft slechts minimale analgetische eigenschappen (J. Am. Med. Assoc. 133, 320 (1947)).

Toch kunnen we ook deze verbinding nog opvatten als een ureumderivaat, hetgeen blijkt uit de synthese:

Door condensatie van ureum met de aethylester van het oxy-isoboterzuur ontstaat propazon, dat na methylering het trimethadion oplevert:



Resumerende geloof ik te mogen zeggen dat het antwoord op de eerste vraag van de heer V. moet luiden dat het initiatief voor de toepassing der malonylurea moet worden geacht te zijn voortgekomen uit een logische ontwikkeling in de pharmacologie der gesubstitueerde urea, die, van ureum af, via urethaan (1886) en de ureïden met open keten (1901) tot de ureïden met gesloten keten — waarbij eerst de malonylurea (1903) en vervolgens de hydantoïnen (1916) werden bestudeerd — is voortgeschreden.

Utrecht, September 1949. (Pharmaceutisch Laboratorium der Rijksuniversiteit).

J. A. C. van Pinxteren.

## Boekbesprekingen

665  
*Dr. Phil. Reinhard Lüde, Die Gewinnung von Fetten und fetten Ölen. 2., verbesserte Auflage, Band 47 van Techn. Fortschrittsberichte. Uitgegeven door Prof. Dr. B. Rassow, Leipzig. Verlag Theodor Steinkopff, Dresden en Leipzig 1948, 15 x 21,5 cm, 235 pag., 62 afb., prijs niet vermeld.*

Dit boekje behandelt vrij uitvoerig in de eerste plaats de winning door persing of extractie der plantaardige oliën en vetten, met inbegrip van bedrijfscontrole en analysemethoden. Vervolgens wordt de winning der dierlijke vetten besproken, waarbij men echter de bereiding van rundvet, oleo en dergelijke mist. Enige hoofdstukken omtrent cadaver-verwerking, afvalwater vetten, vitaminen, synthetische vetvorming en bescherming der apparatuur tegen corrosie besluiten het boek.

Men kan zich afvragen of na de voortreffelijke werken op dit gebied, zoals die van Hefter Schönfeld en van Bailey, nog behoefte bestaat aan een dergelijk boek. Deze vraag kan men echter wel bevestigend beantwoorden, daar menigeen wel een beknopter en waarschijnlijk goedkoper boek op dit gebied wenst dan de zojuist genoemde. Voor de geïnteresseerde in de vetchemische techniek kan het

boek worden aangeraden. Het is helaas op sterk hout-slijphoudend papier gedrukt.

S. H. Bertram.

\* \* \*

54(075)  
*Victor Grignard, Précis de chimie organique. Publié par les soins de R. Grignard et J. Colonge, troisième édition. Masson et Cie, éditeurs, Paris, 1949, 17 x 25 cm, XVI + 903 pp., 2600 frs.*

Gebruik makende van de door de beroemde Grignard nagelaten notities hebben zijn zoon en een oud-medewerker dit leerboek geschreven, hetwelk uitmunt door zijn streng systematisch karakter.

Opvallend is ook de ouderwetse indruk, die dit werk maakt. Zo worden de quaternaire ammoniumverbindingen nog met een vijfwaardig stikstofatoom geformuleerd. Verder heeft men enigszins krampachtig steeds aan één verbinding ook slechts één structuurformule willen toekennen. Waartoe dit leiden moet met stoffen als de acetylaazijnester en het triphenylmethyl laat zich raden. De zucht om toch maar met de oude „streepjes”-chemie uit te komen heeft tengevolge gehad, dat men wél de organische phosphor- en arseenverbindingen behandelt, maar de boriumverbindingen niet.

In de bij deze druk behorende inleiding — de eerste druk dateerde van 1937 — wordt met trots gewag gemaakt van vele nieuwigheden, in de eerste plaats een bespreking van de voor de parfumerie zo belangrijke „grote ring” ketonen, welk onderwerp overigens reeds in het bekende leerboek van Karrer van 1933 een plaats gevonden had! Eerlijkheidshalve moet vermeld worden, dat nu ook bijv. de siliconen opgenomen zijn.

Nieuw is ook de bibliographie met een 200-tal verwijzingen naar de litteratuur, waaruit een argeloze Fransman moet concluderen, dat de organische chemie ook wel eens — maar zelden! — buiten Frankrijk beoefenaars vindt. Tenslotte bleek het register met grote slordigheid in elkaar gezet te zijn.

Het is jammer te moeten constateren, dat de samenstellers zo slecht voor hun taak berekend blijken te zijn, dat deze uitgave eigenlijk de naam van de Nobelprijs-winnaar Grignard, die tevens bekend stond als een uitmuntend docent, niet waardig is.

G. Carrière.

\* \* \*

53/54(083)

*Taschenbuch für Chemiker und Physiker*, herausgegeben von F. D'Ans und E. Lax. Mit 350 Abbildungen und graphischen Darstellungen. Zweite, berichtigte Auflage. Springer Verlag, Berlin—Göttingen—Heidelberg, VIII + 1896 pp., 8e. 1949, geb. D.Mark 36.—.

De tweede verbeterde druk van dit in 1943 voor het eerst uitgegeven zakboek, dat door zijn omvang beter handboek genoemd zou kunnen worden, heeft evenals zijn voorganger de bedoeling om de vroeger zo bekende „Chemiker Kalender”, die in de latere jaren als „Chemiker Taschenbuch” verscheen, te vervangen. Speciaal op chemisch gebied hebben de beproefde tabellen van het Chemiker Taschenbuch als grondslag gediend. Verder hebben de samenstellers een dankbaar gebruik gemaakt van de fysische, chemische en technische gegevens van het boek dat bestemd is om de vroegere Landolt—Börnstein te vervangen.

Vele hoofdstukken zijn van een verklarende inleiding en van litteratuuropgaven voorzien.

De indeling van de uitgebreide, zorgvuldig bewerkte en up to date gebrachte inhoud, welke bij steekproeven geen enkele maal teleurstelde, moge uit onderstaand overzicht blijken.

|                                                              |         |
|--------------------------------------------------------------|---------|
| 1. Maszsysteme und Stoffanordnung                            | 27 blz. |
| 2. Allgemeine Konstanten und Angaben über Atome und Moleküle | 183 „   |
| 3. Makroskopische Zahlenwerte                                | 1053 „  |
| 4. Astrophysik, Geophysik, Geochemie                         | 18 „    |
| 5. Eigenschaften von Werkstoffen                             | 198 „   |
| 6. Messtechnische Daten                                      | 139 „   |
| 7. Analyse                                                   | 238 „   |
| 8. Mathematische Tabellen                                    | 26 „    |
| 9. Sachverzeichnis                                           | 16 „    |

De indeling is overzichtelijk, de uitvoering goed en de prijs redelijk.

Redactie.

\* \* \*

54(075.3)

Dr. S. C. Bokhorst, *Leerboek der Scheikunde ten dienste van Hogere Burgerscholen*. Gymnasia en Lyce a. Deel III B, Koolstofchemie, negende druk. J. B. Wolters, Groningen—Batavia, 1948, 128 pp., 15 x 24 cm, f 2.30, geb. f 2.65.

Zoals we dat van deze schrijver gewend zijn, is ook deze druk goed verzorgd. Op duidelijke en overzichtelijke wijze wordt de koolstofchemie behandeld, voorzover het de leerstof van de middelbare school betreft. Ook verschillende organisch-chemische industrieën worden kort

besproken. Een enkele drukfout, zoals bijv. op pag. 113, waar  $C_3H_3Cl_6$  staat i.p.v.  $C_6H_3Cl_3$  en op pag. 126, waar  $H_2SiO$  staat i.p.v.  $H_2SO_4$  behoeft niet storend te werken. Doordat een beknopt werkboekje met een aantal proeven is toegevoegd en doordat vele opgaven tussen de tekst verspreid zijn, is het boek, behalve voor het middelbaar onderwijs, ook zeer nuttig voor zelfstudie.

J. Schrage.

\* \* \*

535.36(083)

*Tables of scattering functions for spherical particles*. National Bureau of Standards. Applied Mathematical Series 4. For the U.S. Department of Commerce by U.S. Government Printing Office, Washington, 1949, 20 x 25 cm, XIII + 119 pp., \$ 0.45.

De klassieke theorie van de verstrooiing van het licht door kleine deeltjes werd gefundeerd door Tyndall (1868) en Lord Rayleigh (1871) en later uitgebreid door G. Mie (1908) voor deeltjes met afmetingen, die vergelijkbaar zijn met de golflengte van het licht. Op de theorie van Mie zijn deze tabellen gebaseerd. Zij zijn op initiatief van V. K. La Mer en onder leiding van A. N. Lowan berekend door het Computation Laboratory of the National Bureau of Standards.

Deel I geeft de verdeling van de intensiteit van het door spherische deeltjes verstrooide licht als functie van de deeltjesgrootte en de golflengte van het licht. Met behulp hiervan is het mogelijk de concentratie en de deeltjesgrootte van suspensies te berekenen uit metingen van de lichtverstrooiing. Deel II geeft de absorptiecoëfficiënt of beter de verstrooiingscoëfficiënt voor transparant materiaal met brekingsindex 1.5, evenals deel III voor absorberend materiaal met brekingsindices variërend van 1,44 tot 1,55. In deel IV zijn tabellen opgenomen, die speciaal dienen voor berekening van de verstrooiing van radarstralen met een golflengte van 10 cm tot 3 mm.

J. B. Roos.

\* \* \*

581.17.576.311

A. Guilliermond (Professor of botany at the Sorbonne, Paris — Membre de l'Institut). *The cytoplasm of the plant cell*. Waltham, Mass.: the Chronica Botanica Co.; Groningen, Holland: N.V. Erven P. Noordhoff. Second printing, 1948. 17 x 25 cm, 247 blz., 152 figures, geb. \$ 5.00.

Elke biochemicus beseft dat zijn wetenschap nog ver van het doel — het beschrijven van de levensverschijnselen in fysisch-chemische termen — verwijderd is. De ingewikkelde structuur van het protoplasma tart de pogingen in deze richting. Juist daarom is het noodzakelijk dat iedere biochemicus dat protoplasma nader leert kennen. Een uitstekende, fraai geïllustreerde gids hiervoor is het boek van Guilliermond, een samenvatting van het levenswerk van deze Franse botanicus. Naast de hoofdschotel (de morfologie van de vele onderdelen van het cytoplasma) krijgt de lezer een uitstekend hors d'oeuvre over de fysisch-chemische eigenschappen. Wanneer men door zijn werk genooddaakt is om dergelijke termen als chondrioom, mitochondriën, microsomen etc., etc. te doorgronden, raadplege men dit werk, dat de historische ontwikkeling van deze begrippen naast de modernere opvattingen (d.w.z. tot 1941) behandelt. Belangrijk is nog dat de schrijver vele malen het cytoplasma van de dieren cel met dat van de plantencel vergelijkt, zodat zijn boek iets meer geeft dan de titel belooft. Het werk bevat een vrij uitvoerige bibliografie, registers van auteurs-, planten- en diernamen, maar merkwaardigerwijs geen zakenregister.

H. L. Booij.

\* \* \*

# Ontvangen Boeken<sup>1)</sup>

A.

P. L. Arens, Het drogen van klei (Litteratuurstudie). Mededeling nr. 10 van het Keramisch Instituut T.N.O., tevens rapport T.A. 259 van de Algemene Technische Afdeling T.N.O., Koningskade 5, 's-Gravenhage, 1949, 21 × 29 cm, 64 pp., tekst, 13 tabellen en 43 fig., (stencil), binnenland f 15.— (buitenland f 17.—).

N. P. Badenhuizen, De chemie en de biologie van het zetmeel. Chemische Monographieën, deel II. N.V. A. Oosthoeks Uitgeversmaatschappij, Utrecht, 1949, 16 × 26 cm, VIII + 309 pp., geb. f 15.—.

M. Davies, The physical principles of gas liquefaction and low temperature rectification. Longmans, Green and Co., London, New York, Toronto, 1949, 16 × 25 cm, VIII + 205 pp., 88 fig., 4 folding charts, geb. 25 s. net.

C. P. Disney and R. F. Legget, Modern railroad structures. McGraw-Hill Book Company, Inc., New York-Toronto-London, 1949, 19 × 26 cm, VIII + 213 pp., ills., geb. \$ 5.00.

Sir James Jeans, De groei der natuurwetenschap. H. P. Leopolds Uitgevers Mij. N.V., 's-Gravenhage, 1949, 14 × 21 cm, XI + 407 pp., X platen, geb. f 8.90.

P. Jellinek, Praktikum des modernen Parfümeurs. Urban & Schwarzenberg, Wien, 1949, 18 × 25 cm, VIII + 239 pp., 9 Abb., geb. S 56.—.

M. J. Schröder en P. van der Wielen, Scheikunde, Overzicht der chemische samenstelling der meest gebruikte geneesmiddelen, 12de druk bewerkt door Dr. C. G. van Arkel, J. B. Wolters, Groningen-Batavia, 1949, 13 × 20 cm, 34 fig., geb. f 6.80.

W. Seith und K. Ruthardt, Chemische Spektralanalyse. Eine Anleitung zur Erlernung und Ausführung im chemischen Laboratorium, 4. Auflage. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1949, 14 × 21 cm, VII + 173 pp., 106 Abb., DMark 16.50.

H. M. Smith, Torchbearers of chemistry. Portraits and brief biographies of scientists who have contributed to the making of modern chemistry. Academic Press Inc., New York, 1949, 18 × 26 cm, 270 pp., geb. \$ 8.00.

Supplement to screw-thread standards for federal services 1944. Supplement to National Bureau of Standards Handbook H 28 (1944). For U.S. Department of Commerce and National Bureau of Standards by U.S. Government Printing Office, Washington, 1949, 20 × 26 cm, 57 pp., 25 \$ cents.

W. Uitterdijk, Inleiding tot de scheikunde en haar toepassingen in de praktijk. Leerboek voor voortgezet lager middelbaar en voorbereidend hoger onderwijs verbonden met zelfwerkzaamheid van de leerling en voor zelfstudie, 4de druk, N.V. Uitgevers-Maatschappij AE. E. Kluwer, Deventer, 1949, 16 × 24 cm, 37 fig., geb. f 6.75.

J. G. Vogel, Richtlijnen tot ordening van het middelbaar onderwijs, in het bijzonder de natuurwetenschappelijke vakken. J. Muusses Uitgever, Purmerend, 16 × 24 cm, 28 pp., geen prijs.

Fr. Weiss, Die Verwendung der Kunststoffe in der Textilveredlung. Springer-Verlag, Wien, 1949, 15 × 23 cm, VIII + 187 pp., 11 Abb., \$ 5.70.

<sup>1)</sup> De onder A vermelde boeken kunnen door de leden ter bespreking worden aangevraagd; de onder B vermelde worden aan dengene, die daarvoor belangstelling heeft, zonder meer afgestaan; in geval zich meer dan één gegadigde aanmeldt, beslist het lot aan wie het gevraagde zal worden toegekend.

## Korte economische berichten

### Prijzen van verschillende chemicaliën vrij.

Met ingang van 16 September 1949 zijn de prijzen van schoencreme, boenwas, aluminium- en koperzouten, ammonium- en magnesiumzouten (andere dan voor bemestingsdoeleinden), badzouten voor galvanische baden en chemische hulpmiddelen voor de galvanische techniek, benzoëzuur, benzoïlperoxyde, borax, carboxymethylcellulose, caustische en koolzure potas, chloorcalcium, chloraten, chromaten, di- en tri-natriumphosfaat, formaleine, impregneringsmiddelen, jodaten, kaliumpermanganaat, loodglit, loodmenie, loofzouten, lijmvlees, magnesia en daaruit vervaardigde producten, natriumbenzoaat, natriumbicarbonaat, natriummetasilicaat, natriumperboraat, nikkeloxyde, primaire en

secundaire vetalcoholen en de sulfoneringsproducten daarvan, kwartsmeel, sel de soude, vetzuren, vetzuurcondensines, wijnsteenzuur, xylenolen, zuurnatriumpyrophosfaat en zwavel vrijgelaten.

P. E. Z.

## Allerlei nieuws

### op chemisch en aanverwant gebied

#### Leveren de nieuwe siliconenisolaties gevaar op voor de gezondheid?

De conclusie uit een onderzoek beschreven in Electrical Engineering 1948, blz. 1142, naar de gevaarlijkheid voor de gezondheid van de nieuwe siliconenisolaties voor motoren is, dat goed bewerkte siliconenisolaties in duikboten, indien de bedrijfstemperatuur 230° C niet te boven gaat, binnen 36 uur geen gevaar opleveren. Hogere temperaturen dan 300° C zijn echter ook indien die kort optreden wel gevaarlijk, hoewel een enkele doorbrandende motor nog geen gevaarlijke concentratie van koolmonoxyde in een duikboot behoeft te geven. Voor oppervlakteschepen behoeft in verband met de daar steeds aanwezige sterke ventilatie in geen enkele omstandigheid aan levensgevaar door vergiftige dampen, afkomstig van siliconenisolaties te worden gedacht, ook niet bij de hoogste motortemperaturen.

## Personalia

De heer K. Gerzon te Ithaca is thans werkzaam als research chemist in the Organic Chemistry Division in the Lilly Research Laboratories van de Eli Lilly Pharmaceutical Company te Indianapolis.

Drs. C. F. Weenig te Wageningen is met ingang van 1 October 1949 benoemd tot scheikundige bij de Koninklijke Nederlandsche Hoogovens en Staalfabrieken te IJmuiden.

Drs. H. van Winzum te Soest is sinds 1 Juni 1949 werkzaam als scheikundige bij de N.V. Fabriek voor Chemische Producten „Vondelingenplaat”.

Dr. A. Tasman te Utrecht is bij Koninklijk Besluit met ingang van 1 Augustus 1948 benoemd tot wetenschappelijk hoofdambtenaar, hoofd van de Volksgezondheids-serologische afdeling van het Rijks Instituut voor de Volksgezondheid te Utrecht.

Aan de Universiteit te Groningen is bevorderd tot doctor in de wis- en natuurkunde, op proefschrift „Antagonisme van pteridine-derivaten ten opzichte van substraten van xanthine-oxydase” de heer B. H. J. Hofstee, geboren te Westeremde, gem. Stedum.

Aan de Universiteit van Amsterdam is geslaagd voor het doctoralexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak scheikunde, de heer C. A. Kuipers.

Aan de Universiteit te Groningen is geslaagd voor het doctoralexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak scheikunde, de heer R. Dijkstra.

## Verenigingsnieuws

### Mededelingen van het Secretariaat

(’s-Gravenhage, Lange Voorhout 5, tel. 110744, postrekening 7680)

Te Deventer is op 25 September 1949 in de ouderdom van 53 jaren overleden de heer J. A. L. van der Lande, directeur van de Koninklijke Industriële Maatschappij voorheen Noury & van der Lande N.V., lid der Nederlandse Chemische Vereniging.

De in het Chem. Weekblad van 30 Juli 1949 onder 236 en 237 genoemde candidaatleden zijn thans aangenomen als buiten-

gewoon, resp. gewoon lid van de Nederlandse Chemische Vereniging.

#### Veranderingen aan te brengen in de ledenlijst 1949.

- Blz. 27: Agterdenbos (J.), chem. cand., Amsterdam, Haarlemmermeerstraat 60 I.  
" 52: Gerzon (K.), Indianapolis 6, Indiana (U.S.A.), c.o. Lilly Research Laboratories.  
" 54: Graaff (Ir. A. de), Eindhoven, Aalsterweg 294.  
" 55: Groot (Ir. J. W. A. Klein de), res.kpt., legerno. 181005014, Cdt. 3e Cie 401 Bat., Veldpost Cheribon, Ind.  
" 58: Have (Ing. P. ten), Maastricht, Jhr. Ruysstraat 6.  
" " : Hazenberg (J. F. A.), chem. stud., Groningen, Floresplein 22 B.  
" 64: Hoyer-van de Kleinmulder (Mevrouw Ir. M. E.), Blaricum, Bierweg 8.  
" 66: Jong (Dr. J. I. de), Eindhoven, Boschdijk 682.  
" 104: Sprang (H. F. van), chem. stud., Utrecht, Buys Ballotstraat 23.

Wie kent het adres van:

Njoo Tjauw Kwie, pharm. stud., vroeger Bandoeng, IJzeranpark 4?

Met mededeling zal men het secretariaat zeer verplichten.

#### Contributie 1949.

De penningmeester doet een beroep op de leden om hun contributie voor het lopende jaar op postrekening 7680 van de Ned. Chem. Vereniging te 's-Gravenhage te doen overschrijven.

Zij bedraagt:

- f 20.— voor gewone leden in Nederland en de overzeese gebiedsdelen; Recueil f 10.—.  
f 22.— voor gewone leden in het buitenland; Recueil f 10.—.  
f 10.— voor buitengewone leden (studenten); Recueil f 6.—.  
f 11.— voor gewone leden van de Vlaamse Chemische Vereniging of van de Société Chimique de Belgique.  
f 6.— voor studentleden van beide hiervoor genoemde verenigingen.  
f 15.— voor gewone leden van het Kon. Instituut van Ingenieurs, (geassocieerd lid v. d. Ned. Chem. Ver.) wier ingenieurs- of doctoraalexamen na 1 Januari 1939 plaats vond,  
f 10.— voor alle andere gewone leden van het Kon. Instituut van Ingenieurs (geassocieerd lid v. d. Ned. Chem. Ver.).

Voor leden van de Nederlandse Natuurkundige Vereniging bedraagt de contributie van de Ned. Chemische Vereniging f 17.50.

De contributie als geassocieerd lid van de Vlaamse Chemische Vereniging bedraagt voor onze gewone leden 175 B.Frs (f 10.70) en voor onze buitengewone leden 100 B.Frs (f 6.10).

De contributie als geassocieerd lid van de Société Chimique de Belgique bedraagt, in afwijking van hetgeen hieromtrent op blz. 66 is medegedeeld, voor onze gewone leden 225 B.Frs (f 13.75).

#### Secties

##### Nederlandse Keramische Vereniging.

(Sectie der Nederlandse Chemische Vereniging).

Symposium op 5 October te Eindhoven in samenwerking met de Nederlandse Natuurkundige Vereniging, over: „De invloed van disperse fazen op de fysische eigenschappen van keramische materialen”.

Voor dit symposium, waarover uitvoerige mededelingen zijn opgenomen in Chemisch Weekblad 45, 570 en 587 (1949), worden opgaven tot deelneming ingewacht tot uiterlijk 3 October door Dr. J. M. Stevels, Petrus Dondersstraat 32, Eindhoven.

##### Symposium over thermodynamica.

Op Maandag 31 October 1949 zal door de Sectie voor Fysische Chemie en Kolloïdchemie der Nederlandse Chemische Vereniging, in samenwerking met de Nederlandse Natuurkundige Vereniging en de Vereniging van leraren in natuur- en scheikunde een symposium over Thermodynamica worden gehouden.

##### Symposiumcommissie:

Prof. Dr. J. Th. G. Overbeek, voorzitter.  
Dr. A. L. W. de Gee.  
Dr. R. L. Krans.

Dr. R. Loosjes.  
Drs. H. Reerink.  
Drs. J. W. Zwartsberg.  
Dr. J. H. van Santen, secretaris.

Het symposium zal worden gehouden in de grote collegezaal van het Organisch Chemisch Laboratorium, Croesestraat 79 te Utrecht.

##### Programa:

- 10.40: Opening door de voorzitter.  
10.45—11.30: Prof. Dr. J. M. Bijvoet, Inleiding.  
11.30—11.45: Discussie.  
11.45—12.45: Drs. L. J. Oosterhoff, Entropie en statistiek.  
12.45—13.00: Discussie.  
13.00—14.15: Lunchpauze.  
14.15—15.15: Drs. J. H. van der Waals, Thermodynamica van oplossingen van macromoleculen.  
15.15—15.30: Discussie.  
15.30—15.45: Theepauze.  
15.45—16.30: Prof. Dr. H. B. G. Casimir, Thermodynamische definitie der temperatuurschaal.  
16.30—16.45: Discussie.

In de eerste twee voordrachten zullen de grondbeginselen en de grondslagen der thermodynamica, zomede het verband met de statistische mechanica, worden behandeld. Deze voordrachten zullen zich ook richten tot diegene die in hun werk betrekkelijk weinig meer met de thermodynamica te maken hebben en daardoor het contact met deze wetenschap enigszins verloren hebben. Er zal hierbij worden nagegaan in hoeverre in het Voorbereidend Hoger en Middelbaar Onderwijs bepaalde onderdelen der thermodynamica een plaats kunnen vinden. In de beide middagvoordrachten worden twee gebieden behandeld waarop de thermodynamica zich in de laatste tijd sterk heeft ontwikkeld.

In de lunchpauze kan een koffiemaaltijd worden gebruikt in het Organisch Chemisch Laboratorium. De kosten hiervan bedragen f 1.25, incl. fooi, ter plaatse te voldoen.

De thee in de middagpauze wordt door de organiserende Sectie aangeboden.

Verzocht wordt zich voor het symposium uiterlijk Maandag 24 October per briefkaart op te geven aan de secretaris der symposiumcommissie onder vermelding van:

1. Naam en adres.
2. Van welke der organiserende verenigingen men lid is (Ned. Chem. Ver., Ned. Nat. Ver. of Velines).
3. Of men aan de koffiemaaltijd wenst deel te nemen.

De secretaris der symposiumcommissie,

Dr. J. H. van Santen,  
Burghstraat 14, Eindhoven.

##### Korte inhoud der voordrachten.

##### Inleiding

door

Prof. Dr. J. M. Bijvoet.

In onderstaand schema zijn met \* aangegeven onderwerpen, de naar oordeel van ref. bij het V.H.M.O. niet onvermeld mogen blijven.

1e Hoofdwet en onmogelijkheid perpetuum mobile van 1e soort \*.

$$\Delta U = \Delta A + \Delta Q \dots \dots \dots (1)$$

2e Hoofdwet en onmogelijkheid perpetuum mobile van 2e soort \*.

(Schip kan niet varen op warmte van oceaan \*; katalysator kan evenwicht niet verschuiven \*; massawerkingswet uit reactiekast van Van 't Hoff).

Iets uit historie van 2e en 1e Hoofdwet \*.

Kringproces van Carnot; thermodynamische temperatuurschaal. Straalkachel en warmtepomp \*.

De formulering: „Een „deel” der energie” is vrij om bij isotherme reversibele omzetting als arbeid verkregen te worden. Bijzondere gevallen.

Het verband:

$$Q_{rev.} = T \frac{d(-A_{rev.})}{dT} \dots \dots \dots (2)$$

De toestandsgrrootheid entropie

$$S_B - S_A = T \int_A^B \frac{dQ_{rev.}}{T}$$

en het gebruik van thermodynamische toestandsfuncties ter vervanging van kringprocessen.

$$A_{\text{rev.}} = \Delta U - Q_{\text{rev.}} \rightarrow A_{\text{rev.,T}} = (\Delta U - T \Delta S)_T = \Delta(U - TS)_T$$

In laatste gelijkheid liggen zowel (1) als (2) besloten. De isotherme reversibele arbeid blijkt dus gegeven door de verandering in vrije energie  $F \equiv U - TS$  en bepaald zowel door de verandering in energie als in entropie. Tabellering. Statistische interpretatie der entropie ( $S = K \ln W$ , 2e voordracht) stelt de verschillen tussen de situaties uit de besproken bijzondere gevallen duidelijk voor ogen.

**Evenwichtsprincipe.** Zeer klaarblijkelijk wordt het evenwicht niet bepaald door het minimaal zijn van de energie bij constante  $T$  (en  $v$ )\*. (Endotherme reacties (o.a. smelten)\*; niet aflopende reacties in mengsels\*). Het is de vrije energie welke bij  $T$  en  $V$  constant minimaal wordt — equivalent van: de entropie ( $S$ , of ook  $W$ ) wordt maximaal in afgesloten systeem —. Enerzijds bij gegeven  $T$  streven naar kleine  $U$ , anderzijds naar grote  $S$ ; de zwaartefactor  $T$  in  $U - TS$  oorzaak der verschuiving van een evenwicht met  $T$ . Een analogie\*.

**Evenwicht en snelheid.**

### Entropie en Statistiek.

door

Drs. L. J. Oosterhoff.

Met het begrip entropie blijkt men moeilijker vertrouwd te raken dan met het begrip energie. Vooral wanneer men zich tot de thermodynamica beperkt en de samenhang tussen de fenomenologische eigenschappen van de materie en de moleculaire structuur buiten beschouwing laat.

De interpretatie van de entropie met behulp van de statistiek van grote aantallen moleculen kan tot verheldering van het inzicht in de betekenis van de entropie bijdragen en tevens het hanteren van deze grootheid bij praktische berekeningen vergemakkelijken.

In enkele gevallen kan men betrekkelijk eenvoudig laten zien dat de entropie evenredig is met de logarithme van de „waarschijnlijkheid“, een gebruikelijke en minder juiste uitdrukking voor het aantal manieren, waarop een systeem dat macroscopisch door enkele grootheden als aantal moleculen, volume en energie is bepaald, microscopisch (op moleculaire schaal bekeken) kan worden gerealiseerd.

Zo kan voor een ideaal gas de volumeafhankelijkheid van de entropie

$$S = R \ln V + f(T)$$

gemakkelijk met een statistische beschouwing worden verduidelijkt. Dit geldt ook voor de mengtentropie van twee ideale gassen

$$\Delta S = R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$$

$x_1$  en  $x_2$ : molfracties van de beide componenten.

Deze uitdrukking is afkomstig van de statistische formule

$$\Delta S = k \ln \frac{N!}{N_1! N_2!}$$

( $N_1$  en  $N_2$ : aantallen moleculen van de beide componenten;  $N = N_1 + N_2$ ).

Voor de volledige statistische formulering van de entropie is het nodig bij de microscopische beschouwing van een systeem niet alleen de ruimtelijke verdelingen, maar ook de energetisch mogelijk toestanden in het oog te vatten. Deze toestanden kunnen duidelijkst worden gedefinieerd met behulp van de quantumtheorie.

Tot de aanschouwelijkheid van het entropiebegrif kan bijdragen, dat men het aantal microscopische realiseringmogelijkheden van een systeem met een korrel zout als de bewegingsvrijheid van het systeem kan aanduiden. Dit kan nader worden toegelicht aan de hand van enkele evenwichten: verdampings-evenwicht, adsorptieevenwicht, chemische dissociaties enz.

In de laatste twintig jaar heeft men geleerd om van vele verbindingen de entropie in de ideale gastoestand te berekenen op grond van gegevens omtrent de structuur van de moleculen (ruimtelijke bouw, vibraties en inwendige rotaties). Hierdoor is de ligging van vele evenwichten berekenbaar geworden.

Omgekeerd kan de experimentele bepaling van de entropie uit soortelijke warmte metingen, meting van verdampingswarmte enz. bijdragen tot de kennis van de structuur van de moleculen.

### Thermodynamica van oplossingen van macromoleculen

door

Drs. J. H. van der Waals.

We beperken ons tot binaire mengsels:  $n_1$  molen van component 1 en  $n_2$  molen van component 2 (resp.  $N_1$  en  $N_2$  moleculen). Molaire grootheden en partieel molaire grootheden; definitie en fysische betekenis.

Definitie  $G$ -functie:  $G = U - TS + pV$  en formulering van het evenwichtsprincipe met behulp hiervan; chemische potentialen:  $\mu_1, \mu_2$ .

Beperking tot mengsels waarvoor  $\Delta U = 0$  en  $\Delta V = 0$ , ( $\Delta U =$  inw. energie v. h. mengsel — som v. d. inwendige energieën der beide componenten vóór het mengen bij  $p, T =$  constant;  $\Delta V$  idem). Daarvoor geldt dan:  $\Delta G = -T\Delta S$  en ook  $\Delta \mu_1 = -T\Delta S_1$ , etc.

Tot zover thermodynamische hulpmiddelen, de verdere kennis wordt uit de door een der vorige sprekers behandelde statistiek geput.

Voor twee soorten even grote bollen, door gelijke krachten omgeven, was de entropietoename bij het mengen:

$$\Delta S = k \ln \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!} \text{ bij uitwerken geeft dit}$$

$$\Delta S = -Nk \{x \ln x + (1-x) \ln (1-x)\} \left(x = \frac{N_2}{N_1 + N_2}\right) \quad (1)$$

de bekende „paradoxale term van Gibbs“, welke de mengtentropie bij ideale mengsels voorstelt (voortaan door  $\Delta S^*$  aan te duiden). Uit de waarde van  $\Delta S_1^*$  die bij  $\Delta S^*$  hoort, volgen de wetten der ideale oplossingen op eenvoudige wijze.

Differentieren van (1) geeft nl.:

$$\Delta S_1^* = -R \ln (1-x)$$

en op grond van het evenwichtsprincipe en de uitdrukking voor de entropie van een Boyle-gas volgt hieruit, bijv.:

$$p = p_0 (1-x), \text{ de wet van Raoult.}$$

Bij een verdunde oplossing ( $x \rightarrow 0$ ) kan men de logarithme in (1) ontwikkelen en krijgt men:

$$\Delta S_1^* \sim R \{x + \frac{1}{2} x^2 + \dots\} \quad (2)$$

Uit deze vgl. volgen de wetten van Van 't Hoff voor de verdunde oplossing, bijv. die voor de osmotische druk. (Er zij uitdrukkelijk op gewezen dat de onderstelling  $\Delta U = 0$  en  $\Delta V = 0$  onnodig beperkend zijn voor de geldigheid van de wetten der verdunde oplossing).

In de statistische mechanica blijkt dat de eis dat de moleculen even groot zijn een noodzakelijke voorwaarde is tot het verkrijgen van een ideaal mengsel; dit heeft men zich vroeger niet voldoende gerealiseerd. Aan de hand van een eenvoudig voorbeeld zal kwalitatief worden gedemonstreerd dat  $\Delta S > \Delta S^*$  voor moleculen van ongelijke grootte.

Eenvoudige afleiding van de formule van Flory voor de mengtentropie van een oplossing van ketenvormige macromoleculen die  $r$  maal zo groot zijn als de oplosmiddelmoleculen:

$$\Delta S = -R \{x \ln \varphi + (1-x) \ln (1-\varphi)\} \quad (3)$$

( $x, 1-x$  zijn molfracties en  $\varphi, 1-\varphi$  volume fracties).

Door differentiatie van (3) krijgt men na reeksontwikkeling voor kleine  $\varphi$ :

$$\Delta S_1 \sim R \left\{ \frac{1}{r} \varphi + \frac{1}{2} \varphi^2 + \dots \right\}$$

Wanneer men de  $\varphi$  door  $x$  vervangt en  $r$  heel groot is, wordt deze reeksontwikkeling:

$$\Delta S_1 \sim R \{x + \frac{1}{2} r^2 x^2 + \dots\} \quad (4)$$

Discussie van het verschil tussen de formules (2) en (4) aan de hand van een getallenvoorbeeld en aan meetresultaten uit de literatuur.

Wanneer  $x \ll \frac{1}{2} r^2$ , zal zelfs een polymeeroplossing zich als een verdunde oplossing in de zin van Van 't Hoff gaan gedragen. Dit is de reden waarom men ook bij polymeren in principe het moleculairgewicht door extrapolatie van osmotische druk metingen naar  $x=0$  kan bepalen, evenals dat voor kleinere moleculen het geval is.

door

Prof. Dr. H. B. G. Casimir.

Een van de fraaiste resultaten der Thermodynamica is dat zij het mogelijk maakt de temperatuur te definiëren onafhankelijk van de eigenschappen van een bepaalde stof. Het eenvoudigst kan dit geschieden door een reversibel kringproces te beschouwen verlopende volgens twee dicht bijeen gelegen adiabaten waar tussen twee stukjes isotherm. Zij  $Q_1$  en  $Q_2$  de respectievelijk op de bovenste en onderste isothermen toegevoerde hoeveelheden warmte, dan geldt voor de verhouding der temperaturen op deze isothermen

$$T_1 : T_2 = Q_1 : Q_2.$$

Deze vergelijking is reeds lang bekend. Tot voor kort was haar betekenis echter hoofdzakelijk van theoretische betekenis. De experimentele vastlegging van temperaturen geschiedde door middel van de gasthermometer. Pas het gebied der door middel van adiabatische demagnetisatie verkregen temperaturen heeft ons een voorbeeld gegeven hoe deze thermodynamische vergelijking ook rechtstreeks gebruikt kan worden voor een temperatuurmeting. Hiertoe ontmagnetiseert men uitgaande van twee dicht bijeen gelegen toestanden en bepaalt de hoeveelheid warmte nodig om van de ene eindtoestand naar de andere eindtoestand te geraken. Enige bijzonderheden, die zich bij de uitvoering van dergelijke experimenten voordoen, worden beschreven terwijl tevens wordt besproken waarom een dergelijke van principiële standpunt uit beschouwd zo bevredigende werkwijze bij hogere temperaturen niet tot een voldoende nauwkeurige thermometrie kan leiden.

## Nederlandse Vereniging voor Biochemie.

(Sectie van de Ned. Chem. Vereniging).

### Nederlandse Vereniging voor Endocrinologie.

Vergadering op Zaterdag 8 October 1949 in paviljoen I van het Wilhelmina Gasthuis, Amsterdam-West.

#### Agenda:

- 11.40 uur: S. J. Folley, „The physiology of prolactin”.
- 14.00 uur: S. E. de Jongh, „Over groei-hormoon”.
- C. H. Li, „Recent advances in the isolation of anterior pituitary hormones”.

## Chemische Kringen

*Chemische Kring Eindhoven, den Bosch e.o.* Vergadering op Maandag 17 October 1949 te 20.00 uur in het gebouw van het Academisch Genootschap, ten Hagestraat 1 te Eindhoven.

#### Agenda:

1. Verkiezing van een secretaris voor de periode 1 Jan. 1950—1 Jan. 1953 als opvolger van Dr. J. H. van Santen. Het bestuur stelt candidaat Drs. E. W. Gorter.
2. Voordracht van Dr. A. J. Klein over „Het virusonderzoek, in het bijzonder van het influenzavirus”.

\* \* \*

*Haagse Chemische Kring.* Vergadering op Dinsdag 11 October 1949, des avonds 8 uur in „Diligentia”, Lange Voorhout 5.

Voordracht van Prof. Dr. Ir. W. F. Brandsma, hoogleraar in de mechanische technologie en metallografie te Delft, over: „Structuur en mechanische eigenschappen van metalen”.

## Mededelingen van verwante verenigingen

### Bond voor Materialenkennis.

#### Kring metalen.

De eerstvolgende vergadering van de Kring Metalen zal worden gehouden op Vrijdag 21 October a.s., 10 uur in Esplanade, Utrecht.

#### Agenda:

- J. S. Abcouwer, Moderne productiemethodes in de gieterij, en een terugblik op het gieterijcongres 1949.
- Ir. R. J. Forbes, De historie van de metallurgie.

## Nederlandse Natuurkundige Vereniging.

### Symposium.

over

#### Geofysische golfverschijnselen.

Het symposium zal worden gehouden op Zaterdag 15 October 1949 in de grote collegezaal van het Fysisch Laboratorium, Bijlhouwerstraat 6 te Utrecht.

Symposiumcommissie: Prof. Dr. Ir. F. A. Vening Meinesz, voorzitter; Drs. D. J. Bouman, K.N.M.I. de Bilt, secretaris; Dr. P. Groen; Prof. Dr. S. R. de Groot (symposiumcommissaris N.N.V.); Prof. Dr. M. G. Minnaert; Prof. Dr. J. A. Prins.

#### Dagorde:

- 10.15—10.30 uur: Prof. Dr. Ir. F. A. Vening Meinesz: Inleidend openingswoord.
- 10.30—11.30 uur: Dr. P. Groen: Zwaartegolven op en in de oceanen.
- 11.30—12.30 uur: Drs. D. J. Bouman: Golven van Helmholtz in de atmosfeer.
- 12.45—13.45 uur: Gemeenschappelijke lunch in het Universiteitshuis.
- 14.00—15.00 uur: Dr. H. Bremmer: Voortplanting van radio-golven in de troposfeer.
- 15.00—16.00 uur: Dr. J. Veldkamp: Geluidsgolven in de atmosfeer en in de oceanen.

Na afloop van elke voordracht bestaat gelegenheid tot discussie waarvoor ongeveer een kwartier tijds beschikbaar is gesteld.

Gedurende de pauze zal er gelegenheid bestaan de lunch te gebruiken in het Universiteitshuis, Lepelenburg 1, Utrecht.

Het Universiteitshuis is op ongeveer 15 minuten gaans van het Fysisch Laboratorium gelegen. De kosten bedragen f 0.85 per persoon.

Men wordt verzocht zich voor Zaterdag 8 October op te geven bij de secretaris: Drs. D. J. Bouman, K.N.M.I. de Bilt en daarbij te vermelden of men aan de lunch wenst deel te nemen. Aan de deelnemers zal een toegangskaart worden gezonden, op vertoon waarvan men de bonnen voor de lunch in het Universiteitshuis kan verkrijgen.

De voordrachten met discussie zullen worden gepubliceerd in het Nederlands Tijdschrift voor Natuurkunde. Zij, die geen lid zijn van de Nederlandse Natuurkundige Vereniging, kunnen overdrukken van het verslag verkrijgen tegen betaling van f 1.50, bij vooruitbetaling te voldoen bij intekening tijdens het symposium of door storting op gironummer 263079 t.n.v. de Bureaucommissaris der Nederlandse Natuurkundige Vereniging te Utrecht.

De korte inhoud der voordrachten zal worden afgedrukt in het Chemisch Weekblad van 8 October a.s.

\* \* \*

### Wetenschappelijke vergadering

op Zaterdag 22 October 1949 om 14.30 in het Zeeman-Laboratorium, Plantage Muidergracht 4, Amsterdam-C.

#### Dagorde:

1. P. F. A. Klinkenberg (Amsterdam): „Problemen van de spectra der zwaarste elementen”.
2. J. H. van Santen (Eindhoven): „De diëlectrische eigenschappen van bariumtitaanaat in verband met zijn kristalstructuur” (met demonstratie).

Dr. H. Brinkman, 2e secretaris.

\* \* \*

Leden der Nederl. Chem. Vereniging hebben toegang tot de vergaderingen en de symposia der Nederl. Natuurkundige Vereniging.

## Mededelingen van verschillende aard

### Internationale Latexdag te Brussel.

Onder auspiciën van de gemeenschappelijke Research- en Development-Instituten van de Britse, Franse en Nederlandse rubberproducenten zal op 19 October a.s. in Brussel een Internationale Latexdag gehouden worden. Bij deze gelegenheid zullen sprekers van de verschillende Instituten de industriële mogelijkheden naar voren brengen, welke rubberlatex thans biedt. Het zal blijken, dat deze mogelijkheden in de latere jaren enorm zijn.

ontwikkeld, hetgeen allerhande aspecten voor verschillende industrieën biedt, zodat men kan verwachten, dat de introductie, die latex reeds in de niet-rubber industrie gevonden heeft (bijv. de leerindustrie) in aanzienlijke mate zal toenemen.

Dergelijke latexdagen, hoewel niet in internationaal verband, werden reeds door de Rubber-Stichting Delft georganiseerd en in het najaar zullen er opnieuw enige te Delft gehouden worden, zodat het voor de Nederlandse industrieën niet noodzakelijk is hiervoor apart naar Brussel te reizen.

Deze Internationale Latexdag te Brussel, welke georganiseerd wordt door het Belgisch Rubber Kantoor, een filiaal van de Rubber-Stichting te Delft, zal de eerste zijn van een serie van dergelijke dagen, te houden in verschillende industriële centra van Europa, Engeland, Frankrijk, Scandinavië, Zwitserland enz. staan alle op het programma.

## Derde Wereld Petroleum Congres te Scheveningen.

30 Mei tot 8 Juni 1951.

Zoals reeds in Chemisch Weekblad 45, 381, 464 (1949) werd vermeld, zal in 1951 in Nederland het Derde Wereld Petroleum Congres worden gehouden. Het doel van dit congres kan als volgt worden samengevat: het belichten van de huidige stand van wetenschap en techniek op aardoliegebied. Hierbij kan het terrein in de volgende hoofdgroepen worden onderscheiden, zonder dat zulks een volledig beeld van de te behandelen onderwerpen beoogt te geven: geophysica en geologie, productietechniek, opslag en vervoer, verwerkingstechniek, toepassingen van de verschillende aardoliefracties, chemische industrie gebaseerd op aardolie.

De organisatie van het Congres is in handen van de „Permanent Council” van Wereld Petroleum Congressen, welke op dit ogenblik bestaat uit afgevaardigden van de Verenigde Staten, Groot-Brittannië, Frankrijk, Canada, Venezuela, België en Nederland. Voorzitter van deze Permanent Council is Col. L. Pineau, Parijs, secretaris de heer D. A. Hough, Londen. Voor Nederland hebben zitting in de Permanent Council: Ir. G. A. Tuyl Schuitemaker, Ir. J. A. Beukers en Dr. Ir. N. J. Perquin.

De Permanent Council heeft in Mei 1949 tot het houden van het Derde Wereld Petroleum Congres besloten. De organisatie daarvan werd eerst aan de Verenigde Staten aangeboden, doch op grond van het feit, dat dit land reeds vele congressen op dit gebied ontvangt konden zij deze uitnodiging niet aanvaarden. De Council besloot daarop het congres in Nederland te doen plaats vinden. De afdeling Petroleumtechniek van het Koninklijk Instituut van Ingenieurs in Den Haag werd uitgenodigd de organisatie op zich te nemen en het bestuur van deze sectie heeft de uitnodiging aanvaard, nadat men zich verzekerd had van de medewerking van de Nederlandse aardolie-industrie. Een speciaal comité voor de organisatie van het congres werd gevormd, bestaande uit leden van de afdeling Petroleumtechniek van het K.I.V.I., uitgebreid met enkele vertegenwoordigers van de Nederlandse aardolie-industrie. Dit comité bestaat uit de heren: Ir. G. A. Tuyl Schuitemaker, voorzitter, Ir. A. A. G. Schieferdecker, vice-voorzitter, Ir. J. A. Beukers, penningmeester, Drs. J. W. Zwartsenber, secretaris, A. Beydals, Prof. Ir. J. J. Broeze, Dr. Ir. J. Heslinga, Dr. H. H. Mooy, Ir. N. P. Pel, Dr. J. N. J. Perquin, Dr. Ir. J. C. Vlughter, Ir. W. F. Westenenk.

Het ligt in de bedoeling het congres te houden van 30 Mei tot 8 Juni 1951 te Scheveningen. De zittingen der secties zullen, evenals de plenaire zittingen, plaats vinden in het Kurhaus. Op de plenaire zittingen zullen enkele voordrachten worden gehouden door sprekers met internationale reputatie, die daartoe zullen worden uitgenodigd.

De procedure van het congres zal als volgt zijn: In ieder land waar een vereniging van Petroleumtechnici aanwezig is, wordt een Nationaal Comité opgericht. Dit zal in het desbetreffende land stimulerend optreden t.a.v. de inzending van bijdragen, het zal zorgen voor de noodzakelijke schifting van die bijdragen en vervolgens voor doorzending daarvan aan het Organisatie Comité in Nederland. Het Nationale Comité zal verder zorg dragen dat in het desbetreffende land de nodige publiciteit aan het congres wordt gegeven en het zal over het congres alle informatie kunnen verstrekken.

Het Organisatie Comité in Nederland heeft tenslotte de uiteindelijke beslissing over wat in de verschillende secties ter tafel zal worden gebracht. In de sectie-vergaderingen zullen geen voordrachten worden gehouden, daar alle wetenschappelijke bijdragen drie maanden voor de aanvang van het congres aan de deelnemers in druk zullen worden toegezonden. Rapporteurs leveren slechts ter vergadering de samenvatting van de ingezonden voordrachten, waarna deze in discussie worden gebracht. De discussies en conclusies zullen worden gepubliceerd in de „Proceedings” van het Congres.

De talen op het congres zullen uitsluitend Frans en Engels zijn. Bijdragen zullen dus hetzij in het Frans hetzij in het Engels dienen te worden ingeleverd, het liefst in beide talen.

Naast de vergaderingen zullen excursies plaats vinden, die gedeeltelijk een technisch karakter zullen hebben, anderzijds van toeristische aard zullen zijn. Voor de dames der congressisten zullen de nodige voorzieningen worden getroffen, opdat zij tijdens de zittingen door excursies en ontvangsten nader met Nederland kunnen kennis maken.

Zoals vanzelf spreekt kunnen de kosten van een dergelijk congres niet door de deelnemers alleen worden gedragen en het Organisatie Comité heeft zich daarom gewend tot geïnteresseerden in de aardolie-industrie in Nederland, België, Groot-Brittannië en Frankrijk, met het verzoek tot het opgerichte fonds te willen bijdragen. Hoewel dit fonds nog niet is voltekend, is de medewerking zodanig verblijdend dat — financieel — het doorgaan van het congres is verzekerd.

Nadere gegevens inzake het programma van het congres kunnen aan het einde van dit jaar worden tegemoet gezien.

Zoals uit het, voorgaande de lezer duidelijk zal zijn, belooft dit Derde Wereld Petroleum Congres, (het eerste werd in Londen in 1933 en het tweede in Parijs in 1937 gehouden) een zeer belangrijke gebeurtenis te worden voor Nederland in het algemeen en voor de afdeling Petroleumtechniek van het K.I.V.I. in het bijzonder. Nederland neemt op het gebied der aardolie-industrie een belangrijke plaats in en ongetwijfeld zal een goed verloop van dit congres er toe bijdragen om deze goede naam nog eens te bevestigen. Wij wensen het Organisatie-Comité van harte succes toe in zijn arbeid en we zijn er van verzekerd dat de leden van het K.I.V.I. bereid zullen zijn, voor zover nodig, een aandeel te nemen in de ongetwijfeld uitgebreide en moeizame arbeid die wacht.

## Het Seagram International Fellowship Program.

In 1941 organiseerde Joseph E. Seagram & Sons Inc., Whiskey-fabrikanten te Louisville Kentucky, voor de eerste maal een cursus voor buitenlandse academici in hun fabriek te Louisville Ky. Deze cursus duurt 52 weken en is sedert 1941 onafgebroken gehouden.

Gedurende de eerste jaren kon men om praktische redenen vrijwel alleen Zuid-Amerikanen uitnodigen; sedert heeft men het aantal landen, waarheen invitatie's gezonden worden, uitgebreid tot Europa, Azië en het Nabije Oosten.

In de regel heeft men 30 „fellows” tegelijk, van wie de helft op eigen kosten aan de cursus deelneemt en de helft op kosten van Seagram. Op het ogenblik zijn 25 „fellows” aanwezig, afkomstig uit India, Pakistan, China, Siam, de Philippijnen, Frankrijk, België, Spanje, Italië, Oostenrijk, Mexico en Israël.

Voor plaatsing wordt vereist, dat de candidaat afgestudeerd is aan een Universiteit, derhalve voor de Nederlander, dat hij scheikundig ingenieur is of doctorandus in de chemie.

De leeftijd der huidige „fellows” varieert van 25 tot 30 jaar. Verlangd wordt, dat zij enige praktijkervaring hebben op het gebied der fermentatie-industrie.

In de loop dezer studie maken de „fellows” het gehele proces der distilleerderij mede en nemen daaraan actief deel (de verkoops- en publiciteitszijden behoren niet tot het programma). Zij zijn in „units” georganiseerd, die verschillende fasen van het fabricageproces bijwonen. Op deze manier is nimmer de gehele groep in één fabrieksgedeelte bezig en is het voorts mogelijk om met deelneming aan de cursus op verschillende tijdstippen te beginnen.

De kandidaten moeten zich interesseren voor fermentatie en bacteriologie. Zij krijgen gelegenheid tot het bezoeken van andere fabrieken, ook grotere weekend-excursies worden georganiseerd, bijv. naar de Tennessee Valley werken.

De financiële steun wordt aan degenen, die geheel op kosten van Seagram te Louisville verblijven, in contanten uitbetaald. Het bedrag is \$ 52.— per week, hetgeen meer dan voldoende is. Voor onderdak en voeding is niet meer dan \$ 150.— per maand nodig; de studenten wonen bij particuliere families ter plaatse.

Begin 1950 komt een plaats met volledige betaling van de onkosten in de U.S.A. open. Men wil deze gaarne aan een Nederlander geven, hetgeen dan voor de eerste maal het geval zou zijn.

Belangstellenden wordt verzocht zich zo spoedig mogelijk, doch in ieder geval voor 15 October a.s., in verbinding te stellen met het Ministerie van Economische Zaken, Bezuidenhoutseweg 30, 's-Gravenhage, t.a.v. Ir. W. Wigman, tel. 720133.

## Wij ontvangen:

Jaarverslag 1948 van de Algemene Technische Afdeling T.N.O.

## Vraag en Aanbod

Plaatsing geschiedt alleen voor leden der Nederl. Chem. Vereniging.

Correspondentie wordt over deze rubriek niet gevoerd: de Redactie, Lange Voorhout 5, 's-Gravenhage, zendt alleen brieven door, waarvoor men porto insluite.

### Ter overneming gevraagd:

Polarisatiemicroscop.  
Chem. Weekblad 1942, 1943 en 1944, geb. of in afl. Endeavour, 4, (1945) nrs. 15 en 16.  
Chem. Techniek 1 (nrs. 1—24); 2 (nrs. 1—6).  
W. Ohlmüller & O. Spitta, Die Unters. u. Beurteilung d. Wassers u.d. Abwassers 5, of latere Aufl.

### Ter overneming aangeboden:

Kleine laboratoriuminventaris (analytisch).  
Recueil 1943 t/m 1946.  
Chemische Berichten 1949.  
Atack, Chemists yearbook 1947.  
Went, Alg. plantkunde.  
Gmelins Handb. d. anorg. Chemie, 8. Aufl. Systemnr. 29 t/m 33.  
Nieuwe agaat mortier, zonder fouten, Ø 34 mm, ± 50 g.  
Derksen en de Laive, Logarithmen tafels in 5 dec.  
Haverkorn van Rijsewijk, Natrium en kwiklampen.  
Hückel, Theor. Grundl. d. org. Chem. I en II, 2. Aufl. 1934—'35.  
Wenusch, Chem. d. Tabakblattes 1940.  
Wenusch, Der Tabakrauch 1939.  
Behre, Chem. physik. Laboratorien, 3. Aufl. 1942.  
C. G. v. Arkel, Onverenigbaarheid v. geneesmidd. 2. dr. 1943.  
Zeiss microscoop met 2 tubi (voor mineralogisch werk (microchemie) en voor bacteriologisch werk met tekenapparaat) en de objectieven A, C, D en F.  
R. Nauth, The Chem. a. Tech. of Plastics 1947.  
E. Abderhalden, Lehrb. d. physiol. Chem. 1942.  
Het Hormoon 10, no. 1 t/m 7 (tegen verzendkosten).  
Voeding 5, nr. 1, 3 t/m 6; 6 compl.; 7, 1, suppl., 2 + kaartsyst.  
H. Mark, Teilchenstrahlen S.G. 1934.  
R. Clausius, Ueber d. bewegende Kraft d. Wärme (Oster. Kl.).  
De Ingenieur sedert de bevrijding.  
Chem. Weekblad sedert de bevrijding.  
Prof. Ornstein, Trillingstheorie.  
Prof. Ornstein, Thermodynamica.  
MacGillavry, Röntgendiffractie van veellingskristallen.  
Le Heux, De betekenis der Nomographie voor het univers. onderwijs.  
T. B. Robertson, The physical chemistry of the proteins.  
W. F. Meyer, Differentialrechnung.  
M. Goudekot, Isothermen van waterstof en deuterium.  
Liveing-Dewar, Collected papers on spectroscopy.  
F. Klockmann, Lehrbuch der Mineralogie.  
J. H. Vermeulen, Vraagstukken der chemische analyse.  
W. A. Roth, Thermochemie.  
N. Schoorl, Quantitatieve analyse der metalen.  
B. Weitbrecht, Ausgleichungsrechnung.  
R. Hausner, Darstellende Geometrie.  
G. Jäger, Theoretische Physik.  
Graetz, Die Atomtheorie.  
H. A. Lorentz, Beginselen der natuurkunde.  
Kruyt, Inleiding tot de fysische chemie.  
F. Henrich, Les théories de la chimie organique.

De opgaaft van het aangeboden en gevraagde wordt tweemaal geplaatst. Wenst men daarna nog plaatsing, dan is daarvoor een nieuwe opgaaft nodig. Men wordt dringend verzocht dadelijk kennis te geven, indien plaatsing niet meer nodig is.

## Aangeboden betrekkingen

Zie de advertenties in no. 39.

Bij de Plantenziektenkundige Dienst te Wageningen wordt gevraagd een scheikundige (Dr., Drs. of Ir.).

Bij de Algemene Technische Afdeling T.N.O., Koningskade 5, 's-Gravenhage kan worden geplaatst een chemicus (academische opleiding) met fysisch-chemische aanleg.

Gevraagd een technoloog-chemicus (ceramicus) in staat leiding te geven aan researchafdeling en fabricatie van glazuren, emails, kleuren, etc. voor de keramische, glas- en emailleerindustrie.

Seagram International Fellowship. Zie de bijzonderheden in dit nummer.

## Gevraagde betrekkingen

- 769: Scheikundig ingenieur, diploma Delft 1932, zoekt werk als adviseur. Genegen op elk terrein werkzaam te zijn.
- 818: Dr. in de chemie, 8 jaar ervaring in voedingsmiddelen-analyse en literatuurstudie, zoekt bijverdienste voor de avonduren.
- 821: Chem. Dra., hoofdvak organische chemie, bijvakken microbiologie en fysiologische chemie, met 3 jaar ervaring in literatuurstudie en research, goede talenkennis, wonend in Amsterdam, zoekt thuiswerk eventueel ook op ander gebied.
- 822: Scheikundig ingenieur, diploma Delft 1932, zoekt passende functie; ervaring op het gebied van gasfabricage, stremselfabricage en celluloselakken. Ook genegen op ander terrein werkzaam te zijn.
- 827: Scheikundig ingenieur (academicus) met jarenlange ervaring in binnen- en buitenland op gebied van bedrijfsleiding, research- en octrooibewerking; goed organisator. Grondige kennis van organische chemie; plastica en lakken; Fysische chemie; adsorptie en filtratie, wenst van werkkring te veranderen.
- 828: Chem. Drs., physico-chemicus, promotie voorbereidend, met onderwijs ervaring (bevoegdheden, natuurk., mechanica) zou gaarne enige avonden en eventueel een aantal uren overdag productief maken (Amsterdam of omgeving).

## Correspondentie

Correspondentie over advertenties. Alle correspondentie over advertenties, dus zowel aanbieden van advertenties ter opneming in het Chemisch Weekblad als antwoorden op advertenties, adresseer men, ter voorkoming van vertraging en ter vermindering van onnodige moeite en extra port, uitsluitend aan de N.V. D. B. Centen's Uitgevers Maatschappij, Sarphatijkade Amsterdam-C en niet aan het Secretariaat van de Nederlandse Chemische Vereniging of aan het Redactie bureau van het Chemisch Weekblad.

## Agenda van vergaderingen

- 3—12 Oct.: 41ste jaarlijkse bijeenkomst van het Institute of Metals (Parijs). Zie voor bijzonderheden Chem. Weekblad pg. 556.
- 4 October: Nederl. Ver. voor Textielchemie en Bond voor Materialenkennis (Tilburg). Zie Chemisch Weekblad pg. 604.
- 5 Oct.: Nederlandse Keramische Vereniging: Symposium over de invloed van disperse fazen op de fysische eigenschappen van keramische materialen. Zie Chem. Weekblad pg. 570 en 587.
- 8 October: Nederl. Ver. voor Biochemie (Sectie d. Ned. Chem. Ver.) (Amsterdam). Zie het programma in Chem. Weekblad. pg. 634.
- 11 October: Nederl. Ver. voor Textielchemie en Bond voor Materialenkennis (Hengelo-O.). Zie Chem. Weekblad pg. 604.
- 11 October: Haagse Chemische Kring ('s-Gravenhage): Prof. Dr. Ir. W. F. Brandsma, Structuur en mechanische eigenschappen van metalen. Zie Chem. Weekblad pg. 634.
- 15 October: Nederlandse Natuurk. Ver. (Utrecht): Symposium over geofysische golfverschijnselen. Zie het volledige programma in Chem. Weekblad pg. 634.
- 17 October: Chemische Kring Eindhoven, den Bosch e.o. (Eindhoven): Dr. A. J. Klein, Het virusonderzoek, in het bijzonder van het influenzavirus. Zie Chem. Weekblad pg. 634.
- 19 October: Internationale Latexdag te Brussel. Zie Chem. Weekblad pg. 634.
- 21 October: Bond voor Materialenkennis. Kring Metalen (Utrecht): Zie voor het programma Chem. Weekblad pg. 634.
- 22 October: Nederl. Natuurk. Vereniging (Amsterdam): Wetenschappelijke vergadering. Zie voor het programma Chem. Weekblad pg. 634.
- 31 October: Symposium thermodynamica (Utrecht). Zie Chemisch Weekblad pg. 571.