

CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSE CHEMISCHE VERENIGING

INHOUD

	Blz.		Blz.
Verhandelingen, Overzichten, Verslagen	493	Personalialia	505
Ir. T. Tromp, Afscheidscollege Prof. Ir. E. L. Selleger.		Verenigingsnieuws	505
Dr. E. J. Arlman, Vrije radicalen in polymerisatiereacties.		Mededelingen van het Secretariaat. — 104e Algemene Vergadering der Nederlandse Chemische Vereniging. — Examens voor Analyst. — Secties.	
Dr. A. J. Verbrugh, De belangstelling voor de middelbare chemische opleiding.		Mededelingen van verschillende aard	508
Laboratoriummededelingen	501	Wij ontvingen	508
Dr. H. Jakobs en Oey Yauw Hong, De waardebepalings van D.D.T.		Vraag en Aanbod	508
Uit Wetenschap en Techniek	504	Ingezonden	508
Dr. D. A. A. Mossel, Verdelingschromatografie als hulpmiddel bij het onderzoek naar de stofwisseling van microorganismen.		Aangeboden betrekkingen	508
Allerlei nieuws op chemisch en aanverwant gebied	505	Verbetering	508
		Agenda van Vergaderingen	508

Verhandelingen, Overzichten, Verslagen

Afscheidscollege Prof. Ir. E. L. Selleger.

92 (E. L. Selleger)



Prof. Ir. E. L. Selleger.

De aftredende bijzonder hoogleraar in de Papierfabricage aan de T.H., Prof. Ir. E. L. Selleger hield op 21 Juni zijn afscheidscollege in het Laboratorium voor Technische Botanie te Delft. De overvolle zaal

vertoonde het bekende beeld van zijn doorgaans druk bezochte voordrachten, slechts de gemiddelde leeftijd der toehoorders was ditmaal een andere dan gewoonlijk. Velen, die in hun werk met Prof. Selleger in aanraking waren gekomen, hadden met collega's, oud-leerlingen en studenten op de collegebanken plaats genomen.

Prof. Selleger begon met zijn dank te betuigen aan zijn oud-leermeester Prof. v. d. Burg, die in hem de belangstelling had gewekt voor het vezelonderzoek en op wiens aanraden hij na zijn afstuderen in 1900 een werkkring had gezocht in de papierindustrie. Spreker behandelde vervolgens de stadia welke deze tak van nijverheid had doorlopen, van de grondstoffen, aanvankelijk slechts lompen, terwijl al het andere „surrogaten” werd genoemd, tot deze laatste uit hout en stro door toenemende veredeling thans konden worden beschouwd als volwaardige elementen.

Een nog opzienbarende ontwikkeling had plaats gevonden in de outillage der papierfabrieken, die steeds breder, tot ruim 8 meter, en sneller machines ontvingen, thans zelfs van 1000 meter per minuut. Hoewel deze vooruitgang wel het meest door werktuigkundige ingenieurs is tot stand gekomen, kan men de scheikundige ingenieur de successen toeschrijven verkregen bij de chemische ontsluiting, de meervoudige bleekmethode, de samenstelling en bereiding van zovele bijzondere papiersoorten. Over dit alles deelde spreker belangwekkende feiten mede.

Voor Prof. Selleger was het steeds een grote voldoening geweest bij de a.s. scheikundige ingenieurs belangstelling te mogen wekken voor deze tak van

nijverheid. Onder dankzegging voor de genoten gast-vrijheid in het gebouw der Technische Botanie en vooral voor de aldaar ondervonden medewerking van de beide hoogleraren Prof. van Iterson en Prof. Roelofsen met hun staf, besloot spreker zijn voordracht.

De Rector Magnificus Prof. Dr. Ir. C. B. Biezeno sprak namens Curatoren, de Hogeschoolraad en de Senaat dank uit voor al hetgeen de scheidende hoogleraar vele jaren naast zijn drukke werkzaamheden voor de Technische Hogeschool had gedaan en voor de bijzondere wijze, waarop die taak was vervuld. Niet slechts van zijn geestelijke gaven heeft de T.H. geprofiteerd maar ook in materieel opzicht is zij aan Prof. Selleger verplicht. Door diens toedoen immers werd het Laboratorium voor Technische Botanie verrijkt met een prachtige installatie, waarmee de studenten de praktijk der papierfabricage hier in Delft kunnen beoefenen.

Vervolgens trad naar voren Mr. F. H. A. de Graaff, Voorzitter der Vereniging van Nederlandse Papierfabrikanten, die namens de gehele papierwereld hulde en dank bracht voor alles wat Prof. Selleger voor deze industrie had gedaan. Een industrie waar vroeger slechts ervaring en gevoel een rol speelden doch waarin Prof. Selleger wetenschappelijke methodes van onderzoek en controle heeft ingevoerd. Van zijn werk aan de Technische Hogeschool heeft de Ned. Papierindustrie op velerlei manier profijt getrokken. Dit alles te kunnen doen naast zijn taak van Directeur der Papierfabriek „Gelderland” wekt ieders bewondering doch deze mag zich dan ook wel uitstrekken tot Mevrouw Selleger aan wie, de on-dankbare taak was toegefallen daardoor zo dikwijls alleen te zijn.

Als Voorzitter van het Huldigings Comité bracht Prof. Dr. G. van Iterson Jr. op de hem eigen wijze onder woorden hetgeen al diegenen hadden ondervonden, die in de loop der jaren met Prof. Selleger in aanraking waren gekomen. Allen hadden in hem een bekwame adviseur gevonden op wiens hulpvaardigheid nimmer een vergeefs beroep werd gedaan. Hoezeer ook overstelpt met eigen werk, had hij voor een ieder tijd behalve voor zich zelf.

Zijn colleges trokken grote belangstelling, en velen zijn onder die bekwame leiding afgestudeerd en voor de papierindustrie opgeleid. Geen wonder dat men aan de zijde dier fabrikanten erkentelijk was voor het werk hier verricht. Men liet dit wel op zeer bijzondere wijze blijken. Spreker herinnert aan de dag, waarop Prof. Selleger hem, toen Beheerder van dit Laboratorium, als geschenk van de Nederlandse en Indische papierfabrikanten een complete proef-papiermachine kwam aanbieden, die op enige vrachtauto's hier de poort kwam binnen rijden.

Bij alle vreugde over dit geschenk bleek het toch een paard van Troje te zijn. Immers voor de opstelling van deze machine was een uitbreiding van het gebouw nodig en dat voor elkaar te krijgen was toen heel wat moeilijker dan nu.

Zij, die de scheidende hoogleraar deze dag hulde brachten, wilden dat eveneens vergezeld doen gaan van enkele materiële blijken van waardering.

Een portret, geschilderd door de heer J. Bruyn, wordt aangeboden en daarbij de hoop uitgesproken dat dit schilderij t.z.t. een zodanige plaats moge vinden, dat het nageslacht een blik kan werpen op de beeltenis van deze zo vitale en sympathieke figuur. De beschikbare fondsen waren hiermede' echter niet uitgeput. Het Huldigings Comité had dan ook gemeend nog een ander geschenk te moeten aanbieden waarvan het nut duidelijk zal zijn aan een ieder die wel eens zo'n in trein of wachtkamer geschreven briefje van Prof. Selleger had ontvangen. Deze werd nu een als een lederen actetas uitgevoerde reisschrijfmachine overhandigd.

Prof. Dr. P. A. Roelofsen, beheerder van het Laboratorium voor Technische Botanie, kwam als laatste spreker met verontschuldiging voor de wijze, waarop Prof. Selleger in dit laboratorium was ontvangen. Wel had men plaats ingeruimd voor de kostbare installaties, doch degene, door wiens toedoen dit alles was verkregen, had zelfs geen eigen kamer, zodat tentamens werden afgenomen ergens in de bibliotheek of in het museum. De laatste candidaat werd door Prof. Selleger tijdens een wandeling naar het station geëxamineerd. Spreker kon echter de verzekering geven dat een vaste plaats voor deze hoogleraar was ingeruimd in de harten van de gehele staf namens welke hij een schilderijtje aanbood van de Delftse Oostpoort.

De afscheidsreceptie werd hierna gehouden in de machinehal waar de prachtig in de verf gezette papiermachine veler bewondering trok; men moest echter de gezelligheid onderbreken om aan tafel te gaan, waarvoor de tocht naar het Hoofdgebouw der T.H. op het Oude Delft werd ondernomen.

Hier werd nog het woord gevoerd door Ir. J. R. H. van Nouhuys, Directeur van het Vezelinstituut T.N. O., die hoewel niet gaarne in herhaling vervallend, toch ook zijn dank wenste uit te spreken voor de prettige samenwerking waarvan alle andere sprekers des ochtends hadden gewaagd, hem tevens dankend voor hetgeen hem was geschonken in gesprekken buiten het werk om.

Tenslotte kwam de Voorzitter van het Technologisch Gezelschap de aftredende hoogleraar bedanken, hem in het bijzonder hulde brengend voor de organisatie van de vele interessante excursies naar papierfabrieken in ons land waarbij niet slechts de honger naar wetenschap bij de deelnemers werd gestild. Spreker doelde hierbij op de gulle ontvangst die de studenten ook tijdens de bezettingsjaren op sommige papierfabrieken was ten deel gevallen. Het Ere-diploma van het T.G. werd aan Prof. Selleger uitgereikt, waarvoor deze met enkele passende woorden dankte, zich mede richtend tot allen die dit afscheid voor hem tot een onvergetelijke dag hadden gemaakt.

Men ging uiteen onder de indruk dat de Technische Hogeschool met Prof. Selleger wel een zeer bijzondere hoogleraar had verloren.

T. Tromp.

Vrije radicalen in polymerisatiereacties ^{*)}

door E. J. Arlman.

541.515 : 542.952.6

(Koninklijke/Shell-Laboratorium, Amsterdam)

A short review of the kinetic mechanism in free radical initiated polymerization reactions is given.

Only one step reaction in the kinetic chain, viz. the propagation step giving information about reactivity of free radicals towards monomers is dealt with. It is possible to determine relative activity of a certain free radical towards different monomers in a relatively simple way from copolymerization experiments on the basis of the equation of Mayo, Lewis, Alfrey and Goldfinger. These relative reactivities of free radicals may be related to structure of radicals and monomers by the theory of Alfrey and Price. It is suggested that an analogous relation should hold for radical-radical interactions (termination in copolymerization).

One method is described for determination of absolute values for the reaction constant of propagation including measurement of life time of free radicals in photo-initiated polymerization (rotating sector method).

Inleiding.

Een symposium over vrije radicalen zou niet volledig zijn zonder een poging de rol te beschrijven, welke vrije radicalen spelen bij polymerisatiereacties.

Na de uiteenzettingen van de voorgaande sprekers is het niet nodig nogmaals in te gaan op de definitie van een vrij radicaal. Wat de term polymerisatiereacties betreft, zal ook niet worden besproken, welke reacties daartoe al of niet behoren. Een discussie over deze kwestie is reeds bij een vorige gelegenheid ¹⁾ gehouden. In dit overzicht zullen alleen die reacties van onverzadigde moleculen worden besproken, welke leiden tot de vorming van macromoleculen, via een kettingmechanisme, waarin vrije radicalen als kettingdragers fungeren ²⁾. We zullen buiten beschouwing laten reacties, die waarschijnlijk via een ionenmechanisme verlopen, bijv. polymerisaties met behulp van polaire stoffen zoals AlCl_3 , BF_3 en zuren.

Het type reacties, dat besproken zal worden is van groot praktisch belang. De meeste thermoplastische kunststoffen zoals polyvinylchloride, polystyreen, polymethylmethacrylaat — om slechts enkele te noemen — worden gevormd in reacties van het te bespreken type.

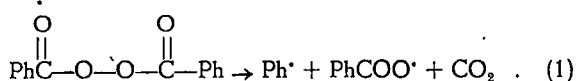
Reactieschema.

De kinetika van deze processen zal niet uitvoerig behandeld worden, maar we zullen volstaan met een korte schets van het algemene schema.

Ten minste drie opeenvolgende deelreacties kunnen worden onderscheiden.

1°. Startreactie (initiation).

Een monomeermolecuul ($\text{CH}_2=\text{CHX}$) wordt door chemische of fysische middelen in een radicaal omgezet bijv. door een katalysator (beter initiator) zoals benzoylperoxyde.



De radicalen van reactie (1), verder R genoemd, initiëren nu de polymerisatie.



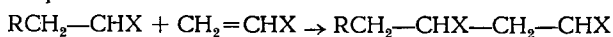
Initiatie kan ook plaats vinden door ultraviolette straling.



(het mechanisme van de photoïnitiatie kan overigens van geval tot geval verschillen en is nog verre van voldoende opgehelderd).

2°. Groeireactie (propagation).

Het bij de startreactie gevormde radicaal addeert een monomeermolecuul. De chemische activiteit gaat hierop over

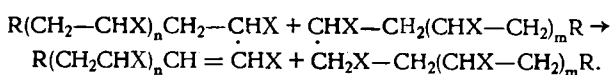


Het nieuw gevormde grotere radicaal addeert op overeenkomstige wijze weer monomeer enz.

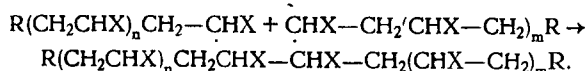
3°. Stopreactie (termination).

Het vrije radicaal wordt omgezet tot een „dood” molecuul. In vele gevallen geschiedt dit door reactie met een ander radicaal. Hierbij kunnen dan nog twee mogelijkheden worden onderscheiden:

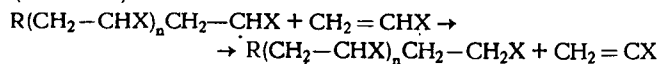
a) disproportionnering (veelal overgang van een H atoom van het ene radicaal naar het andere:



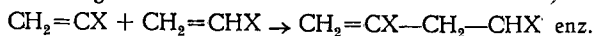
b) combinatie van radicalen:



Bij deze reacties wordt zowel de groei van het ketenmolecuul als de kinetische ketting beëindigd. Er zijn echter gevallen, waarin wel de groei van het ketenmolecuul wordt beëindigd maar de kettingreactie doorloopt. Dit treedt op bij kettingoverdracht (transfer) met monomeer



en vervolgens



Indien dit verschijnsel van transfer zich in sterke mate voordoet is dus de ketenlengte van het molecuul belangrijk kleiner dan de kinetische ketting.

Transfer kan men overigens ook bewerkstelligen

^{*)} Voordracht gehouden op het door de Sectie voor organische chemie van de Nederlandse Chemische Vereniging georganiseerde symposium over organische radicalen, op 6 Mei 1949 te Utrecht.

door speciale toevoegingen (mercaptanen, tetra-chloorkoolstof). Wij zullen hierop niet verder ingaan. Een andere vorm van een stopreactie door een monomeermolecuul is die, waarbij het nieuwe door transfer ontstane radicaal niet verder met monomeer reageert daar het te stabiel is door resonantie. Het verdwijnt dan per slot van rekening door dimerisatie of door reactie met andere radicalen. Deze „monomer termination” treedt waarschijnlijk op by allyacetaat³⁾.

Behalve de genoemde reacties kunnen nog vertakking- en netvormende reacties plaats vinden doch deze zullen wij hier buiten beschouwing laten.

Argumenten voor opvatting als kettingreactie.

De argumenten welke pleiten voor de opvatting, dat men bij de polymerisaten met een kettingreactie te doen heeft, zullen wij slechts even noemen. In de eerste plaats het verschijnsel van inhibitie: kleine hoeveelheden van sommige stoffen bijv. chinon, hydrochinon of zuurstof hebben een buitengewoon grote invloed op het verloop dezer reacties en kunnen deze geheel verhinderen, doordat ze snel ieder gevormd radicaal omzetten.

Een tweede argument is dat de vorming van een macromolecuul in dit soort processen een kwestie van seconden is en het molecuulgewicht onafhankelijk is van de tijd gedurende welke de reactie wordt voortgezet, een onderscheid met polycondensatiereacties. (Nylon).

Tenslotte: een quantitative beschrijving van de kinetica der processen is alleen mogelijk als men een kettingmechanisme aanneemt.

Argumenten voor radicaal als kettingdrager.

Een direct bewijs voor het vrije radicaal karakter van de kettingdrager is nog niet geleverd. De vrije radicalen zijn paramagnetisch, maar hun concentratie is zo uitermate gering, dat het buitengewoon moeilijk zal zijn het paramagnetisme, dat te wijten is aan hun aanwezigheid, te meten.

Desalniettemin bestaat er weinig twijfel aan de juistheid dezer opvatting. Het is bekend, dat triphenylmethyl de polymerisatie van styreen inleidt en verder, dat als starters kunnen fungeren verschillende stoffen, waarvan bekend is, dat ze onder die omstandigheden in vrije radicalen dissociëren. Tetraphenylbarnsteenzuurdinitril geeft bij hogere temperatuur dan ca. 70° C vrije radicalen en initieert dan de polymerisatie van styreen en methylmethacrylaat. De kinetica van deze processen kan volledig gecorreleerd worden met de dissociatiegraad van deze verbinding⁴⁾.

Blijkbaar zijn dus vrije radicalen nodig voor het polymerisatieproces en aangezien meestal één radicaal per macromolecuul aanwezig is, lijkt het wel gerechtvaardigd aan te nemen, dat het hele proces bepaald wordt door het karakter van vrij radicaal van de kettingdrager.

Bespreking groei-reactie.

Het is niet de bedoeling in detail in te gaan op alle hierboven genoemde deelreacties. We zullen voornamelijk nader ingaan op de groei-reactie, d.i. de reactie tussen een radicaal RCH_2-CHX of $R(CH_2-CHX)_nCH_2-CHX$ met een monomeermolecuul. De bepaling van de reactieconstante van

dit proces is pas kort geleden mogelijk geworden. Tot voor kort werden bij de bestudering van polymerisatiereacties slechts gemeten:

- 1°. polymerisatiesnelheid en
- 2°. gemiddelde polymerisatiegraad van het product.

Voor het eenvoudigste kinetische schema (start-, groei- en stopreactie door disproportioneerings) geldt dan

$$\frac{-d(M)}{dt} = k^{1/2}(C)^{1/2} \frac{k_p}{k_t^{1/2}} (M)^{3/2} \text{ en } \bar{P} = \sqrt{\frac{-d(M)}{dt} \frac{1}{k_t(M)(C)}}$$

waarin

(M) = concentratie van monomeer

$\sqrt{\frac{-d(M)}{dt}}$ = polymerisatiesnelheid

$\bar{P}$ = gemiddelde polymerisatiegraad (getalgemiddelde)

k_i = reactieconstante voor initiatiereactie

k_p = „ „ „ groei „

k_t = „ „ „ stop „

(C) = concentratie van katalysator.

Hieruit kunnen alleen k_i en $k_p/k_t^{1/2}$ worden bepaald.

Wij komen op de bepaling van k_p en k_t afzonderlijk nog terug. Men kan echter op eenvoudige wijze over de groei-reactie gegevens verkrijgen. Daarvoor moet men slechts de reactie nog ingewikkelder maken en copolymerisatie bestuderen.

Copolymerisatie: copolymeersamenstellingsvergelijking.

In een mengsel van 2 monomeren A en B heeft men te maken met radicalen met een A-einde (P) en met een B-einde (Q). Er zijn dus vier groeireacties.

reactie	reactieconstante	snelheid
$P + A \rightarrow P$	k_{aa}	$r_{aa} = k_{aa}(P)(A)$
$P + B \rightarrow Q$	k_{ab}	$r_{ab} = k_{ab}(P)(B)$
$Q + B \rightarrow Q$	k_{bb}	$r_{bb} = k_{bb}(Q)(B)$
$Q + A \rightarrow P$	k_{ba}	$r_{ba} = k_{ba}(Q)(A)$

De snelheid waarmee de monomeren verbruikt worden is dus:

$$\frac{-d(A)}{dt} = k_{aa}(P)(A) + k_{ba}(Q)(A)$$

$$\frac{-d(B)}{dt} = k_{bb}(Q)(B) + k_{ab}(P)(B).$$

$\frac{d(A)}{d(B)}$, het quotient van deze beide uitdrukkingen, geeft de verhouding, waarin (A) en (B) worden verbruikt en als men dus (A) en (B) zoveel mogelijk constant houdt, bijv. door een geringe conversie, is het de chemische samenstelling van het gevormde copolymeer.

Wanneer een stationnaire toestand optreedt kan dit moeilijk anders dan doordat de snelheden waarmee P-radicalen in Q-radicalen worden omgezet en omgekeerd, aan elkaar gelijk zijn, dus

$$k_{ba}(Q)(A) = k_{ab}(P)(B).$$

Men vindt op grond hiervan

$$\frac{d(A)}{d(B)} = \frac{\frac{k_{aa}(A)}{k_{ab}(B)} + 1}{\frac{k_{bb}(B)}{k_{ba}(A)} + 1}$$

of

$$\frac{d(A)}{d(B)} = \frac{(A)\sigma(A) + (B)}{(B)\mu(B) + (A)} \quad ^5)$$

waarin σ en μ de verhoudingen zijn van de reactieconstanten voor aanlegging van het „eigen” monomeer aan het radicaal tot die van het vreemde monomeer (monomeer reactiviteits ratio).

Deze copolymeersamenstellingsvergelijking ⁶⁾ bevat behalve σ en μ gemakkelijk te meten of in te stellen grootheden. Theoretisch zou men door bij twee verschillende verhoudingen der concentraties van de monomeren de chemische samenstelling der gevormde copolymeren te bepalen reeds σ en μ kunnen berekenen. Het verdient echter de voorkeur ter eliminatie van experimentele fouten met meer dan twee verschillende monomeermengsels te werken.

Van een experimenteel gezichtspunt uit is de bepaling van de verhoudingen van de reactiviteiten der monomeren een van de eenvoudigste opgaven op het terrein van de polymerisatie chemie. Mits reactie plaats vindt en een copolymeer wordt gevormd zijn deze grootheden niet afhankelijk van de aanwezigheid van geringe hoeveelheden verontreinigingen en inhibitoren; zij worden praktisch niet beïnvloed door het optreden van transfer-reacties; polymerisatie in oplossing of in blok geeft dezelfde resultaten. Alleen bij emulsie polymerisatie kan enig verschil optreden als de beide monomeren extreem verschillen in oplosbaarheid in water.

De enige conditie is, dat men werkelijk te maken heeft met een reactie die verloopt via vrije radicalen. Het is gebleken, dat bij gebruik van een Friedel Crafts katalysator andere verhoudingen van de reactiviteiten der monomeren optreden ⁷⁾.

monomeren	radicaalmechanisme		ionenmechanisme	
	σ	μ	σ	μ
styreen/p-chloorstyreen	0.74	1.02	2.7	4.35

De copolymersamenstellingsvergelijking is uiteraard van groot belang bij de bereiding van copolymeren. Kent men eenmaal σ en μ dan kan men de condities, die nodig zijn voor het bereiden van een copolymeer van een bepaalde samenstelling aangeven. Alleen in het geval, dat σ en μ beide groter of kleiner dan 1 zijn, bestaat er een monomeerverhouding, waarbij het copolymeer dezelfde samenstelling heeft als het monomeer

$$\frac{(A)}{(B)} = \frac{d(A)}{d(B)} = \frac{(\mu - 1)}{(\sigma - 1)}$$

Ideale copolymerisatie, d.w.z. een reactie waarbij geen structuurfactoren van monomeer en radicaal een rol spelen, treedt op als $\sigma\mu = 1$. Wanneer σ of $\mu = 0$, krijgt men ketenmoleculen, waarin nu en dan een enkele schakel door een van de monomeren wordt gevormd ($\rightarrow A-B-A-A-A-B-A$). Alternering der monomere schakels treedt op als $\sigma = \mu = 0$, bijv.

als de monomeren zelf niet polymeriseren (stilbeenmaleïnezuuranhydride).

Hoe kleiner het product is, des te sterker is de tendens tot alternering van de monomere schakels in het product.

Tal van systemen zijn onderzocht ⁸⁾ en daardoor beschikt men thans over veel gegevens omtrent de relatieve reactiviteit van verschillende monomeren ten opzichte van een bepaald radicaal.

Copolymerisatiereactiviteit en -structuur.

Men kan nu trachten deze gegevens in verband te brengen met de structuur der monomeren. Doet men dit met de reactiviteit ten opzichte van het styreen radicaal dan komen interessante parallellen naar voren.

Stelt men de reactiviteit van styreen ten opzichte van het styreenradicaal op 1 dan volgt uit de σ -waarden voor de systemen styreen-monomeer de gezochte relatieve reactiviteit.

De eenvoudigste veranderingen, die in het styreenmolecuul kunnen worden aangebracht zijn substituties in de benzeenkern. Men vindt nu voor gesubstitueerde styrenen:

monomeer	relatieve reactiviteit	$\log \frac{k_{\text{gesubstitueerd benzoëzuur}}}{k_{\text{benzoëzuur}}}$
p-methoxystyreen	0.86	-0.268
p-dimethylaminostyreen	0.98	-0.205
styreen	1.00	0
p-chloor	1.35	0.227
p-broom	1.44	0.232
p-jood	1.61	0.276
p-cyaaan	3.57	1.0
p-nitro	5.26	1.27
p-chloor	1.35	0.227
m-chloor	1.56	0.373

Uit deze tabel blijkt, dat dezelfde factoren welke de zuursterkte der gesubstitueerde benzoëzuren bepalen, een rol spelen bij de reactiviteit der gestubstitueerde styrenen met het styreenradicaal.

Deze parallel kan beschouwd worden als een argument voor de opvatting, dat deze reactiviteit voor een belangrijk deel door dezelfde polaire factoren bepaald wordt als de sterkte der zuren.

In het bovenstaande hebben wij de reactiviteit van verschillende monomeren met eenzelfde radicaal beschouwd. Men kan zich nu ook afvragen hoe het gesteld is met de reactiviteit ten opzichte van verschillende radicalen eindigend met de bovengenoemde monomeren. De nauwkeurigheid in de μ -waarden voor deze systemen is echter onvoldoende om er een dergelijke discussie op te kunnen baseren.

Iets gunstiger ligt de zaak in het geval van copolymeren van methylmethacrylaat met gesubstitueerde styrenen. Men vindt dan:

reactiviteit van monomeren t.o.v. methylmethacrylaatradaal	reactiviteit van radicalen t.o.v. methylmethacrylaatmolecuul
methylmethacrylaat	1.00
styreen	2.2
p-methylstyreen	2.3
p-methoxystyreen	3.1
p-dimethylaminostyreen	9
p-chloor	2.4
p-broom	2.5
p-jood	2.8
p-cyaaan	4.5
	1.1
	0.9
	ca. 0.9
	0.7

De bovenste helft van de tabel wijst erop, dat de volgorde van reactiviteit van verschillende monomeren ten opzichte van een zeker radicaal dezelfde is als die van de reactiviteit der verschillende radicalen ten opzichte van hetzelfde monomeer. De benedenste helft suggereert echter een precies tegengestelde volgorde.

Deze situatie moet o.i. tot grote voorzichtigheid manen, wanneer men uit reactiviteit van een monomeer conclusies trekken wil omtrent de reactiviteit van radicalen.

Ook in het geval van copolymeren van styreen met butadienen blijkt de parallel niet te bestaan.

	reactiviteit van monomeren t.o.v. styreenradicaal	reactiviteit van styreen t.o.v. de andere radicalen
styreen	1.00	1.00
isopreen	0.7	0.5
butadien	4.5	0.7
chloropreen	zeer groot	0.16

Men kent gewoonlijk aan de C=C binding in styreen een negatief karakter toe als gevolg van de neiging der phenylgroep als electrondonor op te treden. Men neemt veelal aan, dat het styreenradicaal daardoor ook een relatief negatieve eindgroep bezit. Men kan de toeneming der reactiviteit der butadienen ten opzichte van het styreenradicaal nu verklaren door het van isopreen naar chloropreen toenemende positieve karakter van de dubbele binding. Een overeenkomstige verklaring voor de reactiviteit van styreen met de verschillende radicalen faalt echter.

Behalve polaire factoren dienen ook nog andere in in een discussie van reactiviteiten te worden betrokken. Als twee monomeren met eenzelfde radicaal kunnen reageren zal de vorming van het meest stabiele radicaal worden begunstigd. De stabiliteit zal des te groter zijn naarmate de resonantiemogelijkheden groter zijn. Op deze grond mag men verwachten, dat een styreenradicaal stabiel is dan een vinylideenchlorideradicaal. Polaire effecten zouden er toe leiden te verwachten dat er een voorkeur bestaat voor een styreenradicaal om vinylideenchloride en voor een vinylideenchlorideradicaal om styreen te adderen. Beide vertonen echter voorkeur voor het styreen hetgeen door de grotere resonantiemogelijkheden zou moeten worden verklaard.

Het bovenstaande moge voldoende zijn om een indruk te geven van de redeneringen welke gebruikt worden om de reactiviteit te verklaren. In kwantitatief opzicht zijn ze in vele gevallen onvoldoende gefundeerd en min of meer gebaseerd op „feeling”.

Copolymerisatie: karakteristiek van een monomeer door twee factoren.

Alfrey en Price¹⁾ hebben getracht de reactiviteit kwantitatief te karakteriseren door middel van twee factoren, nl. algemene reactiviteit en polariteit van radicalen en monomeren.

Voor de reactieconstante van de groei wordt geschreven:

$$k_{aa} = A_{aa} \exp. \frac{-\Delta F_{aa}}{RT}$$

waarin A_{aa} de waarschijnlijkheidsfactor en ΔF_{aa} de activeringsenergie is.

Voor ΔF_{aa} wordt nu geschreven:

$$\Delta F_{aa} = p_a + q_a + e_a^2$$

p_a = algemene reactiviteit van de eindgroep

q_a = algemene reactiviteit van het monomeer
 e_a = polaire term, waarvan wordt aangenomen dat hij dezelfde is voor radicaal en monomeer.

Overeenkomstig geldt:

$$\Delta F_{ab} = (p_a + q_b + e_a e_b)$$

en dan volgt

$$\sigma = \frac{A_{aa}}{A_{ab}} \exp. \left\{ - \frac{(q_a - q_b) + e_a(e_a - e_b)}{RT} \right\}$$

Indien er geen sterische hindering is mag men stellen $A_{aa} = A_{ab}$ en de uitdrukkingen transformeren in $k_{aa} = P_a Q_a \exp. (-e_a^2)$ $k_{ab} = P_a Q_b \exp. (-e_a - e_b)$ en dus

$$\sigma = \frac{Q_a}{Q_b} \exp. \{-e_a(e_a - e_b)\} \quad \mu = \frac{Q_b}{Q_a} \exp. \{-e_b(e_b - e_a)\}$$

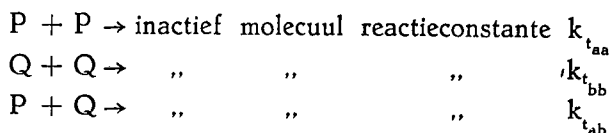
Kent men dus aan de monomeren een algemene reactiviteit Q en een polariteit e toe, dan kunnen hieruit de monomeerreactiviteitsverhoudingen berekend worden en wordt het dus mogelijk een voorspelling te doen van de uitslag van experimenten met monomeren over wier copolymerisatie nog niets bekend is.

De Q factor voor styreen wordt willekeurig vastgesteld op 1, de e -factor op -1 . Uit de gemeten σ en μ -waarden in copolymerisatiesystemen van styreen met andere monomeren en van deze monomeren met weer andere kan het gehele systeem van Q en e -waarden worden opgebouwd. Men bedenke echter steeds, dat dit systeem slechts een oriëntatie kan geven in verband met de vereenvoudigingen, die zijn toegepast en de hypothese dat de polaire factor voor radicaal en monomeer dezelfde is, hetgeen — zoals wij reeds aangaven — aan twijfel onderhevig is.

In het bovenstaande hebben wij enkele aspecten van de groeireactie belicht. Het lijkt niet uitgesloten dat op een dergelijke wijze ook de initiatiereactie kan worden behandeld, welke immers eveneens bestaat uit een reactie van radicalen met een monomeer. Wat de stopreactie betreft, hiervoor kunnen analoge formules worden opgeschreven als voor de groeireactie.

Copolymerisatie stopreactie.

Voor de wederzijdse desactivering van twee radicalen, by copolymerisatie bestaan er 3 mogelijkheden, nl.



Hiervoor zou gelden

$$\begin{aligned} k_{t_{aa}} &= A_{aa} P_a^2 \exp. (-e_a^2) \\ k_{t_{bb}} &= A_{bb} P_b^2 \exp. (-e_b^2) \\ k_{t_{ab}} &= A_{ab} P_a P_b \exp. (-e_a e_b) \end{aligned}$$

waaruit volgt

$$k_{t_{ab}}^2 = \frac{A_{ab}}{A_{aa} A_{bb}} \exp. (e_a - e_b)^2$$

Aangezien $\sigma \mu = \exp. \{-(e_a - e_b)^2\}$ zou dus moeten gelden

$$k_{ab}^2 = \frac{A_{ab}^2}{A_{aa}A_{ab}} \frac{1}{\sigma\mu}$$

Dit zou dus betekenen, dat als de waarschijnlijkheidsfactoren hier ook gelijk mogen worden genomen, de reactie tussen twee ongelijke radicalen de voorkeur heeft en wel des te sterker naarmate $\sigma\mu$ kleiner is. Dit blijkt inderdaad het geval te zijn voor de weinige copolymerisaties waarvan de kinetica volledig is onderzocht.

$$\sigma\mu \quad \varphi = \sqrt{\frac{k_{ab}^2}{k_{aa}k_{bb}}}$$

styreen-methylmethacrylaat ¹⁰⁾	0.25	17
styreen-methylacrylaat ¹¹⁾	0.16	40
styreen-butylacrylaat ¹⁰⁾	0.07	100

Hoe groter de neiging tot alterneren der monomere schakels in het copolymeer ($\sigma\mu$ klein), des te groter ook de voorkeur voor de beëindiging der molecuulgroei door reactie van ongelijke radicalen.

Meting der absolute grootte van de reactieconstanten.

In het bovenstaande hebben wij de bepaling van de verhouding der aangroeiensnelheden van een radicaal met verschillende monomeren besproken. Het is echter ook mogelijk de absolute grootte van de aangroeiingssnelheid te bepalen. Wij zagen reeds, dat door meting van polymerisatiesnelheid en osmotisch molecuulgewicht de initiatiesnelheid en de verhouding $\frac{k_p}{k_t^{1/2}}$ kunnen worden bepaald.

We hebben dus een derde meetbare grootte nodig. Deze kan gevonden worden in de gemiddelde levensduur (τ) van een radicaal ¹²⁾.

Als de polymerisatie met constante snelheid verloopt mag aangenomen worden dat een stationnaire toestand is verkregen waarin het aantal radicalen, gevormd bij de startreactie, gelijk is aan het aantal radicalen vernietigd in de stopreactie, dus

$$k_i(M) = k_t(P)^2 = \frac{(P)}{\tau}$$

De term $k_i(M)$ behorende bij een bepaalde polymerisatiesnelheid is bekend. Meting van τ zou ons dus direct (P) kunnen opleveren, $(P) = k_i(M)\tau$ en dan kunnen k_t en k_p achtereenvolgens worden berekend. De meting van de levensduur van de radicalen is nu mogelijk voor die polymerisaties, welke door licht geïnitieerd kunnen worden en waarbij mutual termination optreedt.*

In dat geval is nl. de snelheid evenredig met de wortel uit de intensiteit $R \sim I^{1/2}$. Men gebruikt nu

intermitterend licht, hetgeen kan worden gerealiseerd door in de lichtweg een roterende schijf te plaatsen waaruit bijv. twee tegenovergestelde sectoren van 90° zijn uitgesneden. Als men nu de schijf laat roteren met een zeer hoge snelheid is de lichtflits kort vergeleken met de gemiddelde levensduur der radicalen. In dat geval zal het resultaat hetzelfde zijn als wanneer men met een lichtbron van halve intensiteit zou belichten.

$$R_{k\text{ort}} = R_{\text{vol}} \times \frac{1}{\sqrt{2}}$$

Indien de sector zeer langzaam draait zal de lichtflits langer zijn dan de levensduur van de radicalen. Het resultaat zal dan dus zijn alsof men met volle intensiteit gedurende de helft van de tijd belicht, dus

$$R_{\text{lang}} = R_{\text{vol}} \times \frac{1}{2}$$

Voor tussengelegen waarden van de lichtflits zal dus een continue daling van de polymerisatiesnelheid optreden van $R_{k\text{ort}}$ tot 70 % van $R_{k\text{ort}}$.

Uit de mathematische behandeling van het beschreven experiment volgt dat in dit geval (gelijke licht en donker perioden) de levensduur van de radicalen overeenkomt met de duur van de lichtflits bij een polymerisatiesnelheid van 92 % van $R_{k\text{ort}}$. Op deze wijze kan men dus de k_p en de k_t experimenteel bepalen.

Wij hebben hier slechts de eenvoudigste methode besproken. Niet onvermeld mag blijven, dat ook Bamford en Dewar ¹³⁾ een methode hebben aangegeven inhoudende de bepaling van de intrinsieke viscositeit van het reactiemiddel bij een photo-geïnitieerde reactie gedurende en na afloop der bestraling.

De mogelijkheid de afzonderlijke reactieconstanten te meten stelt ons ook in staat de afhankelijkheid van de besproken deelreacties van de temperatuur te bestuderen. Het blijkt, dat de activeringsenergie voor de initiatiereactie hoog, voor de groeireactie klein en voor de stopreactie zeer klein is.

Het lijkt me gewenst erop te wijzen dat de bepaling der absolute reactieconstanten aanzienlijk moeilijker is dan de bepaling der relatieve, de monomeer reactiviteitsverhoudingen, aangezien in het eerste geval zeer hoge eisen moeten worden gesteld aan de zuiverheid der monomeren. Het is zeer goed mogelijk, dat discrepanties in de resultaten van verschillende laboratoria hieraan moeten worden toegeschreven. Aangezien echter in verschillende laboratoria intensief gewerkt wordt op dit gebied, lijkt het niet uitgesloten, dat binnen enkele jaren een voldoende aantal betrouwbare gegevens zal zijn verzameld om aan een overzicht van de reacties van radicalen met elkaar en met monomeren een stevige experimentele fundering te kunnen geven.

1) Kappelmeyer, C. P. A., Chem. Weekblad 45, 133 (1949).
 2) Zie bijv. Bawn, C. E. H., The Chemistry of High Polymers. Butterworths Scientific Publications London (1948).
 3) Bartlett, P. D. and Altschul, R., J. Am. Chem. Soc. 67, 815 (1945).
 4) Mc Laren, Thesis Aberdeen, 1948.
 5) Mayo, F. R. and Lewis, F. M., J. Am. Chem. Soc. 66, 1594 (1944); Alfrey, T. and Goldfinger, G., J. Chem. Phys. 12, 205, 322 (1944).
 6) Een afleiding dezer vergelijking is ook mogelijk zonder het aannemen van een stationnaire toestand. Zie Goldfinger, G. and Kane, T., J. Polymer Sci. 3, 462 (1948).

7) Alfrey, T. and Wechsler, H., J. Am. Chem. Soc. 70, 4266 (1948).
 8) Zie bijv. Simha, R. and Wall, L. A., J. Research Natl. Bur. Standards 41, 521 (1948).
 9) Alfrey, T. and Price, C. C., J. Polymer Sci. 2, 101 (1947).
 10) Arlman, E. J., Melville, H. W., L. Valentine, Rec. trav. chim. 68, 945 (1949).
 11) Walling, C., J. Am. Chem. Soc. 71, 1930 (1949).
 12) Burnett, G. M. and Melville, H. W., Proc. Roy. Soc. A 189, 456 (1947).
 13) Bamford and Dewar, Proc. Roy. Soc. 192 A, 309 (1948).

De belangstelling voor de Middelbare chemische opleiding.

In het Chemisch Weekblad No. 24, (1950) blz. 417, geeft *Hoekstra* een overzicht van de vraag naar middelbare chemici door de Nederlandse industrie. In dit artikel wordt er op gewezen, dat er niet alleen vraag is naar middelbare chemici die kunnen medewerken met de productiechemicus, maar ook naar medewerkers van de research- en de ontwikkelchemicus. Daarvoor ware het gewenst dat de afdeling chemie van een of meer M.T.S.-en een splitsing onderging, en naast het huidige type middelbare chemici (richting bedrijf) ook een nieuw type middelbare chemici (richting research) ging opleiden. De schrijver betreurt het dan, dat de belangstelling voor de middelbare chemische opleiding nog zo gering is.

De cijfers hierover vallen echter mee. *Hoekstra* schrijft, dat zich bij de M.T.S. „Amsterdam” in 1948

krijgen, verdient de in het artikel van *Hoekstra* gegeven tabel echter verre de voorkeur boven de tevens afgedrukte graphiek, waarin een storende onjuistheid is geslopen. Volgens de bijschriften zijn daarin uitgezet het totaal aantal afgestudeerde chemici van 1929 af, en wel van de drie M.T.S.-en in Dordrecht, Amsterdam en Heerlen. Volgens de graphiek schijnt het dan, dat Dordrecht nog niet een derde van het aantal afgestudeerden leverde dat in Heerlen werd afgeleverd, terwijl het cijfer voor Amsterdam daartussen in ligt. Maar in werkelijkheid waren in deze graphiek uitgezet *a* het aantal afgestudeerden van Dordrecht, *b* de afgestudeerden van Dordrecht en Amsterdam tezamen en *c* de afgestudeerden van Dordrecht, Amsterdam en Heerlen tezamen.

A. J. Verbrugh.

KALENDERJAAR		1945	1946	1947	1948	1949
Toegelaten tot het 1e jaar der chem. afd.	Dordrecht. Amsterdam Heerlen	17	21 12	25 15	37 9 12	34 15
Direct toegelaten tot het 2e jaar der chem. afd.	Dordrecht Amsterdam Heerlen	22	12 17	17 21	14 22 21	18 16
Totaal aantal nieuw toegelatenen	Dordrecht Amsterdam Heerlen	39	33 29	42 36	51 31 33	52 31
Geslaagden voor het eindexamen	Dordrecht Amsterdam Heerlen	10	45 31	16 14	31 17 15	16 13

slechts 5 kandidaten meldden voor de toelating tot de afdeling chemie. Nu is het niet gemakkelijk om preciese gegevens op dit gebied te verkrijgen; dikwijls moet worden afgegaan op privé-mededelingen van de administratie der MT-scholen, oude leerlingen-lijsten, enz. Echter leveren de jaarverslagen (indien beschikbaar) een betrouwbare bron van inlichtingen. Pag. 7 van het verslag over 1948 van de M.T.S. „Amsterdam” vermeldt, dat er toen in werkelijkheid 31 nieuwe leerlingen zijn toegelaten, nl. met Mulo B 6, met 3 j. H.B.S. 1, met 4 j. H.B.S. 1, met 5 j. H.B.S. 21, overigen 2. Een overzicht van de aantallen nieuw toegelaten leerlingen, ontleend aan de hier nog aanwezige officiële gegevens, geeft de volgende tabel.

De belangstelling vertoont dus een stijgende tendens, die overeenkomt met de Nederlandse industrialisatie. De mogelijkheid om t.z.t. tot een splitsing als hier genoemd over te gaan, is dus waarschijnlijk wel aanwezig.

Binnen enkele jaren zal de na-oorlogse verhoging van het aantal toegelaten leerlingen ook merkbaar worden in het aantal geslaagden der eindexamens M.T.S. Om van deze aantallen een overzicht te ver-

Antwoord:

De heer Verbrugh ben ik dankbaar voor zijn aanvullende gegevens: wat betreft de nieuwe leerlingen in 1948 voor de chemische afdeling van de M.T.S. te Amsterdam zal het getal 31 zeker juist zijn; door een onoplettendheid mijnerzijds staat er nu in mijn stuk onderaan pg. 420: „Er meldden zich . . .”. Oorspronkelijk stond er in mijn manuscript „. . . . afgewezen 499 kandidaten, waarvan 0 chemici met MULO B of H.B.S. 3-j c. en 5 chemici met H.B.S. 5-j. c.”. Door redactionele verbetering van deze zinsnede is nu de door de heer Verbrugh gesignaleerde onjuistheid ingeslopen, wat mij ontgaan is. De 5 kandidaten met H.B.S. 5-j. c. behoorden dus tot de afgewezenen!

Fig. 2 op pg. 422 moet zoals vanzelf spreekt gelezen worden zoals de heer Verbrugh aangeeft, doch ik dacht dat dit wel duidelijk was. Oorspronkelijk had ik de namen der drie M.T.S. plaatsen schuin tussen de lijnen geplaatst, doch de netheid heeft hier naderhand de duidelijkheid bedrogen.

J. Hoekstra.

De waardebepaling van DDT

door H. Jakobs en Oey Yauw Hong

615.778.386:543

The analysis-methods of DDT are examined. The official method for the determination of the labile chlorine content gives results that are too high. It is shown that satisfactory results are obtained by treating the DDT sample with 0.1 N KOH at room temperature, instead of at reflux temperature as called for in the official analysis.

Of the colorimetric methods, the procedure of *Schächter* is most satisfactory for general analytical practice.

1. Inleiding.

DDT, het synthetische insecticide dat in de oorlogsjaren zo algemeen in gebruik gekomen is, dankt deze populariteit aan enkele belangrijke eigenschappen. In de eerste plaats is de giftigheid voor vele insecten zeer groot, verder is de stof gemakkelijk in het groot technisch te bereiden uit chlooraal en chloorbenzeen. Deze bereiding is reeds 75 jaar geleden door *Zeidler* (1874) beschreven. De insecticide werkzaamheid werd pas veel later ontdekt en eerst in 1940 werd door de J. R. Geigy A.G. te Basel hierop octooi aangevraagd.

Bij het grote gebruik van DDT is de waardebepaling door chemische analyse een belangrijk probleem. De daartoe beschikbare methodes kunnen worden verdeeld in werkwijzen, die op bepaling van chloor neerkomen en in colorimetrische methodes. Zowel de Cl-bepaling als de colorimetrische methodes kunnen weer op verschillende wijzen worden verricht welke in onderstaand overzicht zijn samengevat.

A. Chloorbepalingsmethodes.

- 1e. Bepaling van het beweeglijke chloor: *Gunther* (1945).
- 2e. Bepaling van de totale hoeveelheid chloor: *Umhoefer* (1943).

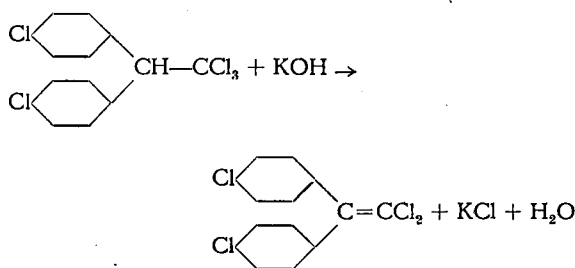
B. Colorimetrische bepalingen.

- 1e. Methode van *Chaikin* (1946), azijnzuur/zwavelzuur.
- 2e. Methode van *Illing & Stephenson* (1946), nitrering.
- 3e. Methode van *Stiff en Castillo* (1945), xanthhydrol/pyridine.
- 4e. Methode van *Bailes en Payne* (1945), Friedel Crafts reactie.
- 5e. Methode van *Schächter* en medewerkers (1945), nitrering.

2. Bepaling van het beweeglijke chloor.

Reeds kort na de heropening van het Laboratorium voor Scheikundig Onderzoek te Buitenzorg in 1946 werden aldaar monsters DDT ter waardebepaling ingezonden.

Het enige dat in de ons toen ter beschikking staaude literatuur over dit onderwerp kon worden gevonden, was de reeds genoemde mededeling van *Gunther* (1945) die voor de analyse teruggreep op de waarneming van *Zeidler* (1874) dat p.p'-DDT bij koken met alcoholische KOH aan een terugvloei-koeler één molecule HCl verliest volgens de vergelijking:



Hierbij vormt zich dus één chloor-ion dat titrimetrisch volgens *Volhard* kan worden bepaald.

De volgens het voorschrift van *Gunther* door ons verkregen resultaten waren te hoog; voor technisch DDT werd een gehalte van 117.1 % gevonden; voor p.p'-DDT met smeltpunt 108° C (gezuiverd door drie maal omkristalliseren uit 75 % alcohol), een gehalte van 103 %.

Blijkbaar wordt meer dan één molecule HCl afgesplitst. De gedachte lag voor de hand om onder milder omstandigheden te werken dan *Gunther* deed. Na een aantal oriënterende proeven werd een serie verzepingen verricht bij kamertemperatuur waarbij de tijd van de verzeeping werd gevarieerd van 10 minuten tot 6 uur. 2.000 g DDT (gezuiverd) werd opgelost in benzeen tot 500 ml; hiervan werden voor elke bepaling 20 ml afgepipetteerd en verzeept met 50 ml 0.1 N alcoholische KOH.

De volgende resultaten werden verkregen:

Duur van de hydrolyse	% DDT gevonden:		Gemidd.
	A	B	
10 min	27.54	26.69	27.11
20 "	42.36	41.51	41.93
30 "	55.92	56.34	56.13
40 "	69.47	69.90	69.68
50 "	77.10	17.79	77.94
60 "	84.30	84.72	84.51
2 uur	97.86	97.43	97.64
3 "	99.55	99.13	99.34
4 "	100.40	99.55	99.97
5 "	98.70	98.70	98.70
6 "	99.13	99.97	99.55

In fig. 1 zijn deze resultaten grafisch weergegeven. Het blijkt dat drie uur verzeppen bij kamertemperatuur onder de gekozen verhoudingen voldoende is voor de hydrolyse van het zuivere p.p'-DDT en dat bij langer staan verder geen HCl wordt afgesplitst.

Ook *Wain en Martin* (1947) hebben kritiek uitgeoefend op de methode van *Gunther*. Zij vinden dat de te hoge resultaten zijn toe te schrijven aan een gedeeltelijke omzetting van de $-\text{CCl}_3$ -groep in $-\text{COOH}$, waarbij drie chloor-ionen vrij komen in

plaats van één. Ook deze Engelse auteurs komen tot de conclusie dat bij hydrolyse met kaliloog bij kamertemperatuur per molecule DDT slechts één chloor-ion ontstaat. Volgens hen zou de reactie met 1 N

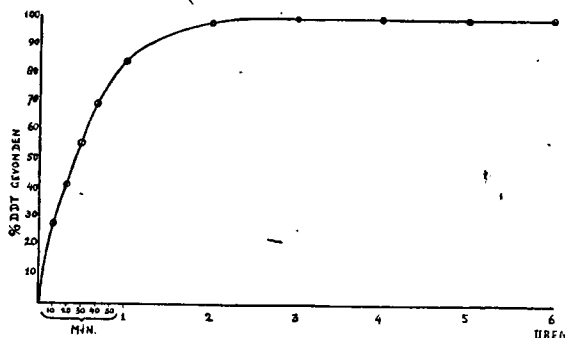


Fig. 1. Verband tussen de duur van de behandeling met 0.1 N KOH en het gevonden percentage DDT.

KOH reeds na ca. 5 min beëindigd zijn en met 0.1 N KOH na ca. één uur.

Bij te Buitenzorg nader verrichte proeven is gebleken dat inderdaad soms na één uur de afsplitsing van het ene Cl-atoom volledig is. Dikwijls echter is dat niet het geval. De periode van drie uur staan is dus nodig. Er bestaat geen gevaar dat bij een lang contact van de DDT-oplossing met KOH teveel HCl zal worden afgesplitst.

Door ons werd niet onderzocht wat de oorzaak was van het soms wat sneller verlopen van deze reactie; wellicht zal de verklaring gevonden kunnen worden in het bekende feit, dat bepaalde metaalionen (bijv. ijzer) de dehydrohalogenatie van DDT versnellen (Fleck, 1945).

De methode van Gunther is door verschillende onderzoekers, Wichman (1946), Fleck (1945), Fahey en Rusk (1947) gebruikt of aanbevolen, blijkbaar zonder dat hun opviel dat te hoge waarden worden verkregen. Dit wordt begrijpelijk als men bedenkt dat technisch-DDT (waarmee werd gewerkt) een ingewikkeld mengsel van vele chloreringsproducten is, zodat het gevonden chloor niet precies behoeft te kloppen met één chloor-ion per grammolecuul DDT.

Haller en medewerkers (1945) hebben de samenstelling van enkele monsters technisch DDT nagegaan en noemen als de belangrijkste componenten:

1 : 1 : 1 : -trichloor-2 : 2-bis (*p*-chloorphenyl) aethaan (*p*, *p*'-DDT) 63—77 %;

1 : 1 : 1 : -trichloor-2 : o-chloorphenyl-2 . *p*-chloorphenyl aethaan (*o*, *p*'-DDT) 8—21 %;

1 : 1 : -dichloor-2 : 2-bis (*p*-chloorphenyl) aethaan (*p*, *p*'-DDT) 0.2—4.0 %.

Niet geïdentificeerd en verliezen 5.1—10.6 %.

Dat het ortho-*p*'-DDT bij koken met loog meer dan 1 mol. HCl afgeeft was reeds in 1945 opgevallen (Gunther, 1945). Cristol en Haller (1945) konden uit het reactieproduct isoleren *o*, *p*'-dichloordiphenylazijnzuur. Men meende toentertijd dat in dit opzicht het *o*, *p*'-isomeer zich anders gedroeg dan het *p*, *p*'-isomeer.

In een recent overzicht van de DDT analysemethodes beveelt Fleck (1948) aan, de bepaling van het beweeglijke chloor — waarbij in de U.S.A. koken met 0.1 N loog wordt voorgeschreven (Methods of Analysis Ass. Off. Agr. Chemists 1945) — te wijzigen door de chloorafplitsing met deze loog bij kamer-

temperatuur te doen plaatsvinden. Goede resultaten bij kamertemp. met 0.1 N alcoholische loog werden verkregen door Vogelenzang en v. d. Sande (1946). La Clair (1946) werkte met N alcoholische loog.

De op grond van het voorgaande in het Laboratorium voor Scheikundig Onderzoek te Buitenzorg aangenomen werkwijze voor de waardebepaling van DDT is als volgt.

In een 250 ml Erlenmeyerkolf met ingeslepen stop wordt zoveel van het benzeen-extract van de te onderzoeken stof gebracht dat deze ca. 0.1 g DDT bevat. Hieraan wordt toegevoegd 10 ml benzeen en 50 ml 0.1 N alcoholische KOH. Indien een „spray” wordt onderzocht wordt hieraan alleen de alcoholische KOH toegevoegd. De kolf wordt gesloten en voorzichtig geschud waarna het mengsel gedurende drie uur aan zichzelf wordt overgelaten. Daarna wordt achtereenvolgens bijgevoegd 50 ml gedestilleerd water, 50 ml 0.2 N salpeterzuur en 50 ml water (waarbij de stop en de kolfwand worden afgespoeld), 3 ml nitrobenzeen en 5 ml 0.1 N AgNO₃. Kleurt hierbij het reactiemengsel bruin of ontstaat daarin een gekleurd neerslag dan bevatte het te onderzoeken uitgangsmateriaal verontreinigingen welke met AgNO₃ reageren. Deze bepaling is dan verloren en moet worden overgedaan waarbij de oplossing, na het bijvoegen van salpeterzuur, ter reiniging tweemaal met aether moet worden uitgeschud alvorens er nitrobenzeen en zilvernitraat oplossing aan toe te voegen. Het verschijnsel komt eigenlijk alleen voor bij „spray's”, „wetable powder” en dergelijke handelspreparaten. In het geval dat deze moeten worden onderzocht kan de eventuele noodzaak van het uitwassen met aether in een voorproefje worden vastgesteld.

De kolf wordt met gesloten stop enkele seconden krachtig geschud om het AgCl-neerslag en de nitrobenzeen te doen samenballen. Tenslotte wordt 2 ml van een verzadigde ferri-ammoniumsulfaat-oplossing als indicator toegevoegd en de overmaat AgNO₃ getitreerd met 0.1 N KCNS-oplossing. De hele bepaling wordt daarnaast in blanco verricht; het verschil tussen bepaling en blanco geeft de hoeveelheid DDT (1 ml 0.1 N KCNS-opl. = 0.0354 g DDT).

3. Bepaling van de totale hoeveelheid chloor.

De omzetting van alle organisch gebonden chloor in chloorion wordt volgens Umhoefer (1943) bewerkt door het te onderzoeken preparaat, opgelost in water-vrije benzeen, te dehydrohalogeneren met natrium en absolute propylalcohol. Het verkregen chloor-ion wordt vervolgens bepaald door titratie volgens Volhard. Deze totale chloor-methode is niet alleen minder specifiek doch ook minder eenvoudig dan de bepaling van het beweeglijke chloor. Bijvoorbeeld moeten de benzeen en de isopropylalcohol volkomen watervrij zijn daar anders de reactie niet quantitatief verloopt. Wij geven dan ook de voorkeur aan de bepaling van het beweeglijke chloor, waarbij alleen stoffen met labiel chloor storend werken.

4. Colorimetrische methodes.

Indien zeer geringe hoeveelheden DDT aanwezig zijn komen door de grotere gevoeligheid de onder B genoemde colorimetrische methodes, waarmee uiterst geringe hoeveelheden DDT nog quantitatief met redelijke nauwkeurigheid zijn te bepalen, meer in aanmerking.

Bij het bestuderen en naverken van de verschillende methodes bleek het volgende:

1e. Methode van *Illing en Stephenson* (1946); deze methode komt evenals die van *Schechter* (1945) neer op een nitratie van DDT. Aangezien de methode volgens *Schechter* eenvoudiger is, verdient de laatste de voorkeur.

2e. Methode van *Chaikin* (1946); hierbij werd een Beckman photoëlectrische spectrophotometer gebruikt, welk apparaat ons niet ter beschikking stond, zodat de methode niet kon worden beproefd.

3e. Methode van *Stiff en Castillo* (1945); geconstateerd werd dat de bij deze methode ontwikkelde kleur afhankelijk is van het watergehalte van de pyridine welke moet worden gebruikt, zodat de bepaling ons weinig betrouwbaar voorkomt.

4e. Methode van *Bailes en Payne* (1945); bij deze methode wordt een Friedel-Crafts reactie toegepast met AlCl_3 . Het is nu gebleken dat alleen bij gebruik van AlCl_3 uit ampullen welke onmiddellijk vóór de bepaling worden geopend, reproduceerbare resultaten werden verkregen. Andere AlCl_3 -preparaten of zulke die eerst aan de atmosfeer zijn blootgesteld geweest geven geheel afwijkende uitkomsten. De methode moet dan ook ongeschikt worden geacht.

5e. Methode van *Schechter* (1945); deze methode leverde bij naverken wél een bevredigend resultaat op. Volgens het voorschrift wordt het monster, dat 0.2 tot 2.0 mg DDT bevat, in een reageerbuis genitreerd met 2.0 ml nitreerzuur bestaande uit gelijke volumina sterk HNO_3 (SG. 1.5) en sterk H_2SO_4 (SG. 1.84). Dit nitreren geschiedt onder de normale voorzorgen met ijskoeling in het begin en wordt voltooid door één uur verwarmen op 100°C . Na afkoelen wordt de inhoud van de reageerbuis verdund met 25 ml ijswater en na goed schudden overgebracht in een scheidrecther. Het reactie-product wordt opgenomen in 50 ml aether. De aetherische oplossing wordt met 10 ml 2% NaOH zuurvrij gemaakt, daarna nog tweemaal met telkens 10 ml verzadigde zoutoplossing gewassen en onder filtreren door een propje watten, overgebracht in een Erlenmeyer kolfje (naspoelen) waarna de aether wordt afgedampt.

Het aldus verkregen residu wordt in de afgesloten Erlenmeyer opgelost in precies 5 ml water vrije benzeen en vervolgens gemengd met precies 10 ml van een water vrije Na-methylaar oplossing in methylalcohol. Deze laatste oplossing bevat tot op 0.1 % nauwkeurig 10.0 g Na-methylaar per 100 ml. De na 15 min ontwikkelde kleur wordt gemeten, volgens een der bekende colorimetrische methodes. Door ons werd een DuBosq colorimeter gebruikt. De daarbij met 0.2, 0.5, 0.7 en 1.0 mg DDT verkregen resultaten zijn in tabel III vermeld, en in fig. 2 grafisch weergegeven. De bij verschillende concentraties verkregen kleur volgt de wet van *Beer-Lambert*.

Tabel III.

Resultaten verkregen met verschillende DDT-concentraties.		
DDT in mg	colorimeter schaaldelen	1/schaaldelen
0.2	10.0	0.100
0.5	4.2	0.238
0.7	3.0	0.333
1.0	2.1	0.476

Door *Schechter* en medewerkers wordt aangegeven dat de ontwikkelde kleur snel verbleekt indien de gebruikte Na-methylaar-oplossing niet volkomen water vrij is. Dit zou bij het gebruik te Buitenzorg een

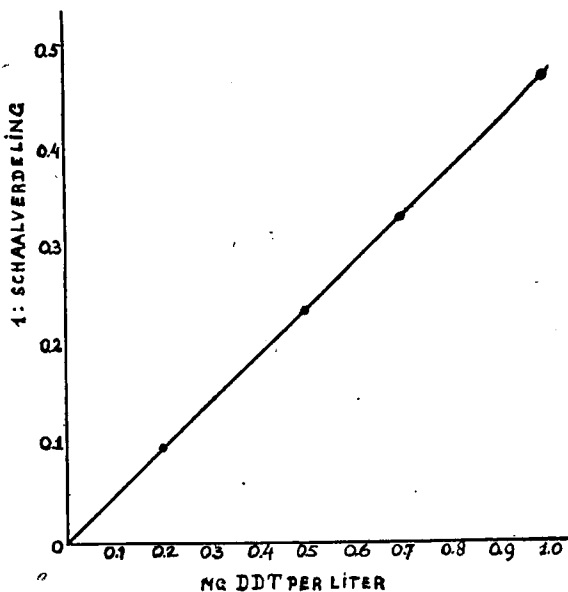


Fig. 2. Verband tussen de DDT-concentratie en de aflezing van de colorimeter.

ernstig bezwaar kunnen zijn wegens het hoge vochtgehalte van de lucht. Aan een bepaling welke werd aangezet met 0.5 mg DDT werd nu nagegaan hoe de kleur verandert met de tijd. Daartoe werd de kleur vergeleken met een onveranderlijke standaardkleur, welke zo goed mogelijk met de volgens de analyse-methode verkregen kleur overeenkwam, en welke werd verkregen door 1 dl van een 10 % opl. van $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (Baker purified) te mengen met 6 dln. van een 10 % opl. van $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (Kahlbaum p.a.). Voor de hierbij verkregen colorimeter-aflezingen zie tabel IV.

Tabel IV.

Achteruitgang van de kleur als functie van de tijd.

Tijd in minuten na het toevoegen van Na methylaar	Schaalaflezing v. d. colorimeter	Achteruitgang v. d. kl. in %
15	10.5	—
30	10.6	1.0
45	10.7	1.8
60	11.0	4.6

Uit deze cijfers blijkt dat bij betrachten van de nodige zorgvuldigheid geen vrees behoeft te bestaan voor fouten door het verbleken van de ontwikkelde kleur. De aflezing moet geschieden tussen 15 en 30 min na het toevoegen van de Na-methylaar-oplossing.

Aangezien het in onze bedoeling lag de colorimetrische methode te gebruiken voor analyse van DDT-residu's welke na bespuitingen nog teruggevonden worden, werden verschillende soorten bladeren behandeld met oplossingen, welke 100 mg DDT per liter bevatten. De in deze oplossingen vervolgens bepaalde DDT-concentraties lagen slechts 1 tot 3 % te hoog. Hoewel voor ieder geval opnieuw moet worden nagegaan of het te onderzoeken plantmateriaal de bepaling stoort, bestaat er dus alle reden om te verwachten dat zulks niet het geval zal zijn.

De methode is in de U.S.A. reeds in verschillende gevallen met succes toegepast voor de bepaling van DDT-residu's (*Wichman* 1946, *Wilson* en *Allen* 1947, *Lardy* 1948, *Carter* 1948). Zij is eenvoudig, geschikt voor seriewerk, geeft betrouwbare uitkomsten

en is daarom aan het Laboratorium voor Scheikundig Onderzoek te Buitenzorg aanvaard als standaard-colorimetrische methode.

Buitenzorg, Laboratorium voor Scheikundig Onderzoek, December 1949.

- 1) *Bailes, E. L., Payne, M. G., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 17, 438 (1945).*
- 2) *Carter, R. H., Ind. Eng. Chem. 40, 716 (1948).*
- 3) *Chaikin, S. W., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 18, 272 (1946).*
- 4) *Cristol, S. J., Haller, H. L., J. Am. Chem. Soc. 67, 2222 (1945).*
- 5) *Fahey, J. E., Rusk, H. W., J. Ass. Off. Agr. Chem. 30, 349 (1947).*
- 6) *Fleck, E. E., J. Assoc. Off. Agr. Chem. 28, 585 (1945).*
- 7) *Fleck, E. E., J. Assoc. Off. Agr. Chem. 31, 368 (1948).*
- 8) *Fleck, E. E., Haller, H. L., Ind. Eng. Chem. 37, 403 (1945).*
- 9) *Gunther, F. A., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 17, 149 (1945).*
- 10) *Haller, H. L. en medewerkers, J. Am. Chem. Soc. 67, 1591 (1945).*
- 11) *Illing, E. T., Stephenson, W. H., Analyst 71, 310 (1946).*
- 12) *La Clair, J. B., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 18, 763 (1946).*

- 13) *Lardy, H. A., Ind. Eng. Chem. 40, 710 (1948).*
- 14) *Methods of Analysis Assoc. Off. Agr. Chem., 1945, 86. Sec. 6.151.*
- 15) *Schechter, M. S., Soloway, S. B., Hayes, R. A., Haller, H. L., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 17, 704 (1945).*
- 16) *Stiff, H. A., Castillo, J. C., Science 101, 440 (1945).*
- 17) *Umhoefer, R. R., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 15, 383 (1943).*
- 18) *Vogelenzang, E. H., van de Sande, J. M. H., Pharm. Weekblad 81, 145 (1946).*
- 19) *Wain, R. L., Martin, A. E., Analyst 72, 1 (1947).*
- 20) *Wichman, H. J., Patterson, W. I., Clifford, P. A., Klein, A. K., Claborn, H. V., J. Assoc. Off. Agr. Chem. 29, 188 (1946).*
- 21) *Wilson, H. F., Allen, N. N., Bohstedt, G., Bethel, J., Lardy, H. A., J. Econ. Entomol. 39, 801 (1947).*
- 22) *Zeidler, O., Ber. 7, 1180 (1874).*

Uit Wetenschap en Techniek

Chromatografie

576.343 : 576.8 : 545.844

Verdelingschromatografie als hulpmiddel bij het onderzoek naar de stofwisseling van microorganismen.

Het mag algemeen bekend worden verondersteld, dat in de microbiologie sedert ettelijke decennien de tendenz bestaat, om het morphologisch differentiëren van microorganismen aan te vullen door het in de vergelijking betrekken van physiologische eigenschappen. Zo zijn van de belangrijkste microorganismen bekend: bij welke temperatuur zij het beste tot ontwikkeling komen (optimum-temperatuur), welke temperaturen de ontwikkeling onmogelijk maken (minimum-, resp. maximum-temperatuur) en soortgelijke gegevens voor waterdamp-activiteit, pH en zuurstofspanning.

Naast deze z.g. *ontwikkelings-parameters* bestudeert men de *verrichtingen* van de microorganismen, zoals de wijze van afbraak van eiwitten, peptiden en aminozuren; de splitsing van verschillende suikers, glycosiden, cellulose, zetmeel en pectine; de omzetting van vetten, t.w. lipolyse en afbraak der gevormde vetzuren. Parallel met de ontwikkeling van analytisch-chemische micro-methodes werden de hierbij toegepaste technieken verfijnd. Volstond men aanvankelijk met vrij ruwe criteria, zoals vervloeijing van gelatine, afbraak van suikers tot zuren + gas (resp. uitsluitend tot zuren) en „aantasting” van cellulose, tegenwoordig wordt veel verder gegaan. Vooral de verdelingschromatografie met behulp van filterpapier bewijst hier belangrijke diensten en bij enkele bacteriën is bijv. reeds met succes nagegaan op welke wijze hun stikstof-stofwisseling precies verloopt.

Een naar referents mening in dit kader zeer belangrijke stap vooruit betekent een zojuist gepubliceerde mededeling uit het laboratorium voor microbiologie van de Harvard Medical School. In dit laboratorium hebben *Magasanik* en *Umberger* de verdelingschromatografie toegepast op *ketozen*, welke, zoals bekend, een centrale positie innemen in de stofwisseling van microorganismen. Als hydrophobe fase gebruiken deze onderzoekers een oplossing van 5% mierenzuur of propionzuur in n.-butanol, terwijl de concentratievelden tot

ontwikkeling worden gebracht door verhitting met semicarbazine.HCl en natriumacetaat. Met deze techniek konden hoeveelheden tot 5 μ g ketozen in cultuurvloei-stoffen worden aangetoond.

Een overzicht van de aldus verkregen R_F -waarden geeft onderstaande tabel:

Ketozuur	R_F	
	Mierenz./bu.	Propionzuur/bu.
Oxaalazijnzuur	0.08	—
α -ketoglutaarzuur	0.51	—
Pyrodruivenzuur	0.64	—
α -ketoboterzuur	0.76	0.40
α -ketoisovaleriaanzuur	0.83	0.52

Ook een *kwantitatieve* bepaling van de ketozen bleek goed mogelijk. Daartoe werden de concentratievelden (gelocaliseerd met behulp van een vergelijkingspatroon) uitgeknipt en geëxtraheerd met een waterige oplossing van 2,4-dinitrophenylhydrazine.HCl. In het extract werd de hoeveelheid hydrazone colorimetrisch bepaald.

Met deze methode kon tenslotte nog gemakkelijk worden bestudeerd of een zeker ketozuur een nutrient, dan wel een inhibitor was voor een bepaald microorganisme. Daartoe behoefde slechts een dergelijk uitgeknipt concentratieveldje te worden aangebracht op een plaat, geschikt geïnoculeerd met het te onderzoeken microorganisme en te worden nagegaan op welke wijze e.e.a. het schaalbeeld beïnvloedde.

De physiologische microbiologie is een belangrijke methode rijker geworden!

Utrecht, Juni 1950.

D. A. A. Mossel.

Magasanik, B. and H. E. Umberger. The separation and identification of ketoacids by filter paper chromatography. *J. Am. Chem. Soc.* 72, 2308 (1950).

Allerlei nieuws

op chemisch en aanverwant gebied

Comptes rendus de la quinzisième Conférence de l'Union Internationale de Chimie pure et appliquée. De „Comptes rendus” van de 15e Conférence van de Union, die van 5—10. September 1949 te Amsterdam werd gehouden zijn thans in boekvorm verschenen (191 pp., 27 × 21 cm).

Personalia

Mevrouw Prof. Dr. C. H. MacGillavry, benoemd tot buitengewoon hoogleraar in de chemische kristallografie aan de Gemeentelijke Universiteit van Amsterdam (zie Chemisch Weekblad van 22 April, blz. 273) aanvaardde op Maandag 3 Juli 1950 haar ambt met het uitspreken van een rede, getiteld: „De kristallografie en haar beoefenaars”.

Aan de Universiteit te Groningen is bevorderd tot doctor in de wis- en natuurkunde, op proefschrift „The ionic conductivity of Li-halide crystals, de heer IJ. Haven, geboren te Engwierum.

Aan de Universiteit te Amsterdam zijn geslaagd voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak scheikunde, de heren B. P. Jibben en A. A. Oostra.

Aan de Technische Hogeschool te Delft zijn geslaagd voor het candidaatsexamen voor scheikundig ingenieur de heren: J. F. P. Albert, P. J. Baak, A. P. Bally, S. P. Bertram, E. J. de Boer, H. G. J. de Boer, H. T. E. G. Coolen, B. van Daalen, F. A. Doorman (met lof), C. Habicht, P. A. van Emert, W. Kooistra, F. L. Koorengel, J. O. M. van Langen, J. J. Lussenburg, C. F. Madlener, P. J. Masthoff, J. H. C. van Mourik, H. J. J. Notenboom, J. M. Persijn, H. Peters, W. F. J. van Putten, P. Ratsman, T. F. Sassenus, J. C. Soeterbroek, J. van der Spek, G. Steijger, G. F. van der Stoep, J. F. Stoutjesdijk, A. L. Stuijts, G. P. M. Verbeek, J. Visser, N. P. van Vliet, J. W. A. Voerman, P. Voogel, H. J. Wervers en J. Westerveld.

Aan de Technische Hogeschool te Delft zijn geslaagd voor het ingenieursexamen voor scheikundig ingenieur mejuffrouw P. M. Kupers en de heren A. P. Bally, C. C. T. van den Berg, H. J. B. Biekart, W. Bol (met lof), C. H. Buschmann, J. P. Fortuin (met lof), H. V. M. van Gils, G. E. Huyghe, J. Isphording, B. Jansen, W. F. Jansen Verplanke, W. van Klaveren, B. C. Lippens (met lof), A. L. Mahler, D. Meyer Timmerman Thyssen, A. Mudde, J. Platteeuw (met lof), A. Schoorl, R. J. Schut, M. J. Waale en H. Went.

Aan de Universiteit te Groningen zijn bevorderd tot apotheker mejuffrouw W. C. M. Veeger en de heer H. Dillingh.

Aan de Universiteit te Groningen zijn geslaagd voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak pharmacie, de heren G. H. J. Kapma en Tjee Eng Lee.

Aan de Universiteit te Utrecht zijn geslaagd voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde, letter f, de heren C. F. G. Lehr en H. Stegeman; idem, letter l, de heren M. J. N. Hofstede en J. B. A. Terlingen.

Verenigingsnieuws

Mededelingen van het Secretariaat

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

In de ouderdom van 56 jaar is te Londen overleden Dr. J. G. F. Druce, lid der Nederlandse Chemische Vereniging.

Nieuwe leden .

De in het Chemisch Weekblad van 6 Mei 1950 onder 132 t/m 135 genoemde candidaat-leden zijn thans aangenomen als buitengewone leden.

Candidaat-leden.

- 155: Serlui (R.), chem. cand., Amsterdam-O., Pythagorasstraat 133; voorgesteld door Dr. H. Gerding en Drs. H. H. K. Rossmark, beiden te Amsterdam.
156: Stefanovic (Prof. Dr. Gjorgje), Beograd, Hemiski Institut, Studentskitrg 1, hoogleraar in de organische chemie; voorgesteld door Prof. Dr. J. P. Wibaut te Amsterdam en Dr. T. van der Linden te Voorburg.

Adreswijzigingen.

- Bickel (Dr. A. F.), Amsterdam-Z., Sloestraat 10.
Doornenbal (W.), chem. cand., Amsterdam-Z., Dintelstr. 92III.
Gan Koen Hik, pharm. stud., Bandoeng, Java, Dj. Sawung-galing 14.
Groot (Dr. E. H.), Beverwijk, Wijk aan Duinenweg 11.
Hoekman (J. M.), chem. cand., Steinenburg-Maartensdijk, Utrechtseweg 29.
Keukens (A. G. T.), Nijmegen, Oranjesingel 21.
Kruyt (Th. J.), tech. stud., Delft, Oostsingel 116.
Meijer (Dr. F. G. D.), Goor, Laarstraat 105.
Mosmans (Ir. W. L.), Bilthoven, Nicolailaan 9.
Putten (W. F. J. van), chem. stud., ’s-Gravenhage, Boksdooornstraat 22.
Reitsma (P. J. J.), chem. cand., Amsterdam-N., Spreeuwenpark 44I.
Schute (J. B.), ap., Leiden, Witte Rozenstraat 26.

104^e ALGEMENE VERGADERING

der

NEDERLANDSE CHEMISCHE VERENIGING

op 19, 20 en 21 Juli a.s.

te GRONINGEN.

De volledige programma's van deze Algemene Vergadering zijn opgenomen in de Chemische Weekbladen van 17 Juni en 1 Juli j.l.

Hieraan kan nog worden toegevoegd, dat op Vrijdagmorgen 21 Juli ook door de Sectie voor Organische Chemie een sectievergadering zal worden gehouden. De agenda dezer vergadering met plaats en tijd zal worden medegedeeld in het Chemisch Weekblad van 15 Juli a.s.

Examens voor Analyst

Wij herinneren er aan, dat de aanmelding voor de Analyst-examens tweede gedeelte voor diploma A, B en eerste en tweede gedeelte voor diploma F op 15 Juli a.s. wordt gesloten. De voorwaarden voor deelneming zijn opgenomen in het Chemisch Weekblad van 3 Juni, blz. 389.

Algemeen Analystexamen, eerste gedeelte in 1950.

Voor het Algemeen Analystexamen eerste gedeelte in April 1950 slaagden de dames: E. R. van Abkoude, D. A. Ackers, J. Adelaar, N. P. Akerboom, F. M. Akkerman, H. Akkersdijk, H. M. Andriessen, M. A. Arentsen, Fr. L. Aukema, J. J. Aukema, P. M. van Baar, H. A. Bakker, J. Balt, T. J. Bange, K. Banse, E. Baukema, Th. J. M. Bazelmans, G. van Beek, C. P. Fr. Broekman, A. J. M. Beerling, M. Beets, J. M. H. Beljaars, P. E. van de Belt, R. van der Bend, H. C. J. Beneken gen. Kolmer, T. H. Benes, H. Bennis, M. S. van Berckel, A. Berends, M. J. Berendsen, W. J. Th. van de Berg, C. L. J. van den Berg, H. Fr. H. van den Berg, H. Bergman, M. J. Th. Berke-meijer, E. J. F. van Berkum, J. C. Beun, E. de Beus, W. M. van Beusichem, G. B. van Biessum, J. W. Binkhorst, T. J. Blok, C. J. Blom, J. H. Bloo, A. Bode, M. Boelhouwer, M. C. S. Boer, P. G. I. Bol, A. J. van der Bom, W. H. M. van Bommel, G. J. Boneschanscher, A. J. Bonnerman, J. A. ter Borg, G. A. M. Mertens zur Borg, M. Fr. Bos, L. van den Bosch, P. Bouman, T. M. van den Bout, J. A. Bouwmeester, E. P. A. van den Brink, N. M. Broekhuijsen, R. J. H. Brok, A. J. M. van der Bruggen, C. C. E. Brugman, A. Bruin, R. Bruinsma, A. M. Bruining, L. de Bruyn, M. H. Bunt, H. M. A. Burgers, J. L. Burggraaf, J. C. Buschkens, A. Buys, H. Bijker, P. Clarisse, M. C. M. Cobben, M. C. Coppoolse, Ph. L. G. Cordewener, S. M. J. van Cruchten, M. R. van Daal, M. E. Fr. Dalderup, E. A. van Dalen, M. H. Dechering, C. S. G. Dekeling, M. A. C. de Die, J. E. A. M. Dielwart, H. J. Donck, J. H. van Dooren, A. Fr. Doornbos, C. P. van Dortmond, J. Drinkwaard, Y. Dronkers, N. Drost, A. van Dijk, H. J. van Dijke, A. I. Dijkstra, C. van Eck, M. R. Eickhoff, C. E. van Eggelen, B. Elgersma, G. Elsendoorn, A. G. M. Elzinga, M. van Emmerick, H. W. C.

Engels, M. Enseling, S. A. M. van Erp, F. Essink, K. M. Exalto, A. K. Fast, A. S. Fischer, M. L. Fontijne, M. A. Freeke, Fr. H. M. Friends, J. Gaastra, M. de Gast, A. M. Gauw, C. de Geus, E. Glasius, H. J. M. Godschalx, A. H. M. Th. Gommers, W. C. Goossens, W. Goslinga, M. J. M. de Graauw, M. G. Groen, M. A. H. de Groen, H. G. M. Groenendaal, J. C. M. Groot, G. de Groot, L. L. Guljé, V. E. van Haastert, A. van Haeringen, M. E. Th. A. Haffmans, T. E. Hamerling, F. C. Harnas, G. Hattuma, M. E. Hazevoet, E. W. A. de Heer, J. A. Th. M. van Heesche, E. van der Heiden, A. M. van der Held, T. Hellinga, P. Hennevanger, M. Henneveld, A. E. Hennink, J. M. H. E. Hermens, B. Hertz, C. van Heulen, W. van Heusden, K. E. Heuving, M. Heijmans, J. M. I. C. Heijnen, J. van den Hoef, B. Hoek, J. S. Hoek, Ph. M. van der Hoek, S. C. I. Hollman, E. J. Holter, W. L. J. Hölscher, J. Hoogerbrugge, L. Hoogeveen, E. C. Hörchner, N. van Houselt, A. M. van Hout, C. Hubert, M. E. Hubert, J. M. Huijbers, I. E. de Jager, S. Jans, M. E. Jänsch, M. H. Fr. Jansen, C. J. M. Jellema, A. M. de Jong, F. de Jong, M. H. Th. de Jonge, N. H. Joosten, J. L. K. Karsdorp, A. P. Kaslander, C. E. A. Kasteleijn, M. Kat, C. A. A. Kelder, T. A. E. Kempkes, L. A. M. Kerssemakers, P. T. Keulen, H. C. S. Keuven, Jkvr. B. L. van Beyma thoe Kingma, G. Klaij, G. H. Klomp, P. Klopman, Baerselman, J. M. Th. Klück, M. Knibbe, J. M. de Kock, E. B. Koekoek, A. de Koning, G. C. I. Koonings, M. Koopman, J. E. Kooij, A. Koppejan, N. Korenhof, E. J. Koster, J. Krefft, Hetty van Krieken, Hubertine van Krieken, E. C. J. Kruitwagen, E. Kuitert, M. C. Kummer, N. E. V. E. Lammers, H. de Langen, P. P. Lathouwers, H. G. Lau, H. L. la Lau, E. M. Leer, E. M. van der Lelie, Fr. H. Leo, M. Leunissen, Liem Lan Heng, Liem Si Yoe, G. S. Ligthart, A. Liket, I. M. van Lippenvelde, P. Louwerse, J. T. Lub, Y. A. J. Luber, L. M. J. Lucker, A. R. J. Th. Luger, A. E. Lugtenburg, A. W. van Manen, G. A. M. Mannaerts, A. C. Marbus, E. C. Markus, J. van Mastbergen, A. N. Mastebroek, R. Melis, M. G. Meulmeester, A. M. J. Meijer, A. J. Meynema, N. B. van Minnen, F. Moesker, Th. G. W. van der Molen, E. Mulder, L. M. Mulder, J. C. Müller, P. Muller, A. C. Munters, R. H. G. C. van Neer, C. G. van Neerbos, G. Ph. E. Nelissen, A. E. den Nieuwenboer, B. C. Noldmans, H. Fr. A. van Noort, C. Nouwen, T. Nuis, A. L. Oei, C. H. J. M. Olsthoorn, E. Oosterwoud, I. M. Osten, H. Ouwehand, R. Oznóvicz, E. van der Paauw, J. J. Philips, W. L. M. Pierik, J. M. H. Piets, I. A. Pik, Th. J. A. Pilaar, V. V. Pinckaers, W. van der Plas, J. Pleizier, H. Jonge Poerink, H. D. B. Poggenklaas, H. Polman, Jentje Post, N. Posthumus, B. M. D. Punsellie, B. van Putten, L. van Putten, B. I. M. M. Puijlaert, M. H. Radema, M. J. Rademaker, A. C. Ras, A. B. Rauchbaar, L. van Ree, J. J. Renes, J. C. Rietman, M. H. Rippen, J. H. van Roekel, J. E. M. van Roeij, J. M. Romijn, M. M. Rondel, P. W. Roosa, W. J. M. ten Rouwelaar, J. R. M. I. Rutten, A. M. Ruijsenaars, L. W. A. Rijkeboer, P. C. A. Rijken, J. M. C. Salemans, F. M. Schaafsma, G. E. van der Schaar, U. Schattmann, A. M. Scheen, H. Schipper, P. C. Schipper, A. J. Schogt, J. Scholtus, C. A. Schouten, E. Schuurman, M. E. Servaas, G. M. van Seters, O. Siegmund, M. Th. Siemann, P. M. L. Sisage, C. V. Simons, M. C. Slagt, A. Sloots, I. van der Sluijs, J. P. E. Smid, W. Smid, C. M. Th. Smiers, M. C. Smit, D. M. H. Spierings, A. M. Spronk, Elisabeth Jansje Staal, Elisabeth Josephina Staal, A. Stapert, H. H. M. Steegmans, E. Th. M. Storck, A. M. Th. Straatman, J. E. Stuve, P. Sundermeijer, A. Ph. Surink, L. P. Swaah, M. A. Swart, J. L. P. W. Swinkels, M. G. Sijtsema, S. C. Tanis, T. Tapking, T. Tissot van Patot, B. M. Teunissen, M. Tichelman, M. van Til, M. Timmerman, J. W. Tol, Fr. P. van Tooren, M. G. van Tooren, G. J. E. van Trigt, E. R. Tyssonks, H. G. Uurbanus, P. W. Valkenburg, M. Valster, L. M. Varekamp, R. Veen, R. van der Veen, H. Veenstra, N. in 't Veld, C. J. T. van de Velde, M. I. A. Veldhorst, J. Venema, A. Versloot, E. H. Versteeg, P. C. Vervoort, A. P. M. Verzijden, S. Viersen, C. S. Beckering Vinckers, N. Vink, H. G. Vinke, M. van Vlaardingen, D. A. C. M. Vlak, T. Vleer, R. W. Volkers, S. Voors, J. Vos, C. G. de Vriendt, A. I. G. M. de Vries, G. de Vroet, L. van Waard, G. M. J. Warringa, C. van de Water, G. A. Weenink, R. van Weeren, I. M. E. van Wees, M. L. Weinreich, Th. C. J. M. Wentholt, A. Westerhuis, L. A. J. Wetzels, A. van der Weij, W. H. Weijers, Tr. Wieling, C. J. M. Willekens, Fr. H. M. Willems, J. Willemse, J. van der Winde, A. B. Winkel, A. C. Wit, M. H. E. C. Witmans, N. Witschey, M. C. E. Wolfs, V. L. E. Wolters, E. Wooldrik, M. E. Wulff, G. C. de Wijn, Johanna van Wijngaarden, R. C. van Wijngaarden, M. A. Th. van Ijzendoorn, Tr. Zeilstra, E. M. E. Zeiss, A. van Zutphen, C. H. Zwaan, M. Zwaan, H. J. Zwarts,

en de heren: H. Akse, I. W. Annushek, H. Arends, P. R.

van Assche, D. Baars, J. L. Baggen, E. Bakker, J. D. Bakker, M. A. M. Bakker, P. van den Ban, H. L. Beckers, A. de Beer, J. Beevendorp, J. Berg, W. H. van Bergen, W. L. M. Bettonvil, J. van Beveren, T. A. Biere, A. C. Biesheuvel, J. G. A. Bitter, E. Bloem, J. W. Bloemendaal, L. de Blois, Jan de Boer, N. Borgman, R. H. van den Bosch, Th. van den Bosch, Y. Botma, J. Bouma, A. Branbergen, R. ten Broeke, A. P. H. M. Brouns, H. Brouwer, G. M. de Bruin, D. de Bruijn, E. Burghardt, T. Buurman, P. Bijsterveld, J. H. O. Carp, C. D. A. Cayman, J. H. Croockewit, N. van Dael, W. A. Derksen, J. H. van Diepen, F. Dik, A. J. Doornbos, C. Dorsman, C. Doup, H. Dronkers, J. van Duijvendijk, A. E. van Dijk, J. J. van Dijk, J. Ebregt, J. E. M. Elbertse, J. van Es, J. P. I. Eijpe, F. Filippo, P. M. Flipse, C. E. Geldhof, Th. Th. A. N. Geraerts, P. A. Goedegebuure, G. van Golde, J. P. A. Gommans, J. C. Grimmikhuijsen, P. Groenendijk, S. de Groot, H. R. J. van Grootheest, P. J. Habets, W. A. Haccou, K. Hartman, P. D. Hartog, M. G. Heckman, B. H. J. de Heer, J. G. van Hees, H. J. H. van Heffen, R. F. van der Heide, R. R. Heiden Heimer, J. Hermesen, W. den Hertog, H. W. van Heumen, J. J. I. G. Heijne, H. W. Hietbrink, C. M. Hilgerdenaar, M. M. Hilgerdenaar, B. J. Hoekman, H. J. Hoenders, G. J. ten Hoeve, E. Hondema, H. J. Hool, J. Hopster, Th. H. van der Hurk, G. J. Huijben, C. Th. G. Imbens, E. D. Jacobs, J. W. Jansen, J. H. Janssen, P. J. Janssen, M. J. Jaspers, P. M. Johanns, G. J. de Jong, R. Jonker, A. van der Kaai, D. Kaan, K. Fr. Kaan, A. Kampen, W. J. G. Kamps, J. W. Kelleter, A. Kemp, J. Fr. W. Kerkum, J. C. Kinnegin, W. A. Klein, G. J. de Kleuver, B. Kok, J. G. J. Kok, C. Koning, A. M. Konings, J. P. Kooger, J. Kool, E. J. van Koolbergen, J. G. Kools, H. Koopmans, F. K. M. A. de Kort, J. Kramer, D. van der Kroef, H. J. Kruse, A. P. Kuperus, M. J. J. Kusters, K. Lahaise, H. de Langen, B. J. Leenders, A. C. Lemstra, J. L. Licht, K. C. J. B. Lind, Fr. J. J. Loeff, B. Meeboer, L. C. Mes, A. J. Meulenberg, H. C. Meulman, A. Meijer, H. H. J. Meijerink, C. Meijers, A. Molenaar, A. Nagtegaal, J. L. Notermans, A. ten Oever, A. Offerman, J. G. Olijve, A. H. Oosterhof, R. H. Oosterhoff, C. H. Ornée, H. C. Overes, K. H. Palm, D. Pauli, J. Fr. van Peppen, W. Pesch, K. J. Plasterk, A. J. G. Pleumeekers, J. Poolman, H. G. de Prinse, J. Reints, G. H. Renger, D. J. Romijn, Fr. J. Roosen, S. S. Roozendaal, C. Fr. Rosingh, W. de Rue, R. J. L. Rijkschroeff, A. A. W. Schaapveld, J. M. van Schaik, H. Schoenmaker, J. Scholing, N. A. J. van der Schoot, W. H. Schotel, G. Fr. M. Sedee, R. M. Semeijn, C. Slingerland, D. Sloot, G. Smid, E. Smit, W. Smits, J. Snels, J. Fr. Söder, D. Stal, G. Steenhagen, J. A. van den Steenhoven, J. N. Stegman, P. Stemvers, P. G. Tels, A. G. Tempelmann, J. Fr. W. Tertoolen, G. A. van Tetterode, A. Fr. Thieman, B. Thijsen, Th. P. G. W. Thijsens, W. L. Tiemersma, L. G. Tikkemeijer, T. Tillemans, J. Fr. Tolhuis, G. J. J. van der Toorn, A. Veenendaal, H. van der Vegte, W. van der Velde, A. van Velthuisen, A. L. Th. Verhaar, A. Versnel, L. P. Fr. Verwijst, G. G. van Viegen, J. P. Visser, G. Fr. Vlekke, A. C. van der Vlis, G. van Vredendaal, J. M. de Vries, A. de Waard, D. Wagenaar, D. Wasterval, A. Fr. H. Weber, J. M. A. van Weegberg, J. D. Westerveld, Fr. L. Weterman, W. J. Weijts, P. S. Wieling, B. G. Wienk, D. van Wier, J. Willemsen, M. A. M. Winkler, Jan van Wijngaarden, H. W. J. Zeegers, N. Fr. Zuurbier, H. van der Zwaag, H. J. van Zwam, H. Zwart, W. C. M. Zwennis, K. Kloeten, J. Scheepstra.

Na herexamen in *manipulaties* slaagden de dames: J. M. Bos, H. A. Fintelman, E. C. M. Hellemons, J. Keijman, L. C. Krajenbrink, N. M. Lucier, M. C. Veenman, E. Zandvliet, en de heren: A. J. Griffioen, J. P. Hilderink, H. J. G. Meeusen, W. Noordzij, W. J. Reijnders, D. C. Smit en C. D. de Waal.

Vereenvoudigd Analystexamen, eerste gedeelte.

Voor het Vereenvoudigd Algemeen Analystexamen eerste gedeelte slaagden Mej. C. M. de Vries en de heren Fr. M. Bindels en P. van Noort.

Materiaalanalystexamen, eerste gedeelte.

Voor het Materiaalanalystexamen eerste gedeelte slaagden de heren: H. B. Rademaker, J. Melkert en M. Wilhelmus.

Schriftelijke opgaven voor het Algemeen Analystexamen, eerste gedeelte.

Scheikunde.

(Beschikbare tijd 3 uur).

1. Hoe en onder welke omstandigheden reageert natriumhydroxyde met:

- een oplossing van zinksulfaat;
- een oplossing van kaliumdichromaat;

- c. het natriumzout van benzeensulfonzuur;
- d. zand;
- e. een oplossing, die verkregen is door phosphortrichloride in een overmaat water te brengen;
- f. koolmonoxyde;
- g. glycoldinitraat;
- h. propaancarbonitril-2;
- i. natriumpropionaat;
- k. benzylchloride (phenylchloormethaan)?

Geef vooral duidelijk aan in welke vorm ge het natriumhydroxyde gebruikt. Schrijf van alle omzettingen de reactievergelijkingen op (duidelijk en volledig) en gebruik daarbij van de organische stoffen de volledige structuurformule. Vermeld de namen van alle gevormde producten en beschrijf kort, wat men bij de reacties waarneemt.

Welke van de reacties zijn ionenreacties? Geef daarvan ook de ionenvergelijking.

- 2a. Hoeveel normaal is zuiver azijnzuur (ijsazijn van 100%)?
- b. Hoeveel gewichtsprocenten water (tot op 0.01% nauwkeurig), bevat een azijnzuur, waarvan het smeltpunt 14.8° C is? (Met ionisatie: behoeft in dit geval geen rekening te worden gehouden).
- c. Van een oplossing van azijnzuur in water, die 40 gew. % azijnzuur bevat, wordt 100 ml verdund tot 1 liter. Hoeveel maal groter of kleiner wordt hierdoor de normaliteit van de oplossing?
- Veranderen hierdoor de volgende grootheden van de oplossing en zo ja, worden ze groter of kleiner?
1. de ionisatiegraad van het azijnzuur;
 2. de evenwichtsconstante van het ionenevenwicht van azijnzuur;
 3. de totale hoeveelheid waterstofionen in het gehele vloeistofvolumen aanwezig?

Wat weet ge van de verandering van de waterstofexponent bij niet te sterke verdunning van een oplossing in water, die zowel azijnzuur als kaliumacetaat bevat?

Gegevens: (het is misschien niet nodig alle gegevens te gebruiken):

Atoomgewichten: H = 1, O = 16, C = 12.

Het gewicht van 1 ml 100% azijnzuur is 1.056 g, van 1 ml 40% azijnzuur 1.0533 g, van 1 ml 4% azijnzuur 1.0061 g.

Het smeltpunt van zuiver azijnzuur is 16.7° C.

De moleculaire vriespuntsverlaging van azijnzuur bedraagt 39° C, die van water 18° C.

Voor zover niet anders is vermeld, geschieden alle proeven bij 15° C.

3. In een organische verbinding, die chloor en broom bevat, worden deze elementen bepaald, door de stof in een toegesmolten buis met zilvernitraat en geconcentreerd salpeterzuur te verhitten en het gevormde zilverhalogenide te wegen.

Aldus leveren 103.5 mg van de stof 198.7 mg zilverhalogenide, dat bij verhitting in een chloorstroom tot constant gewicht 34.0 mg aan gewicht verliest.

Hoeveel gewichtsprocenten chloor en hoeveel gewichtsprocenten bromium (tot op 0.1% nauwkeurig) bevat de organische verbinding?

Atoomgewichten: H = 1, O = 16, N = 14, Cl = 35.5, Br = 80, Ag = 108.

4. Men weegt 1.3527 gram zuiver zilver af, lost dit op in salpeterzuur en verdunt de oplossing met water tot 500 ml.

- a. Welke normaliteit heeft deze oplossing?
 - b. Hoeveel ml water moet worden toegevoegd om de titer op 0.02 te brengen? (Aangenomen wordt, dat bij het verdunnen geen uitzetting of samentrekking optreedt). Het s.g. van water is 1.
 - c. Nu voegt men 50 ml van deze 0.02 N oplossing toe aan 25 ml van een oplossing van onzuiver cyaankalium, die 1.9874 gram hiervan per liter bevat. De overmaat zilver wordt volgens voorschrift teruggetitreerd, met 13.5 ml 0.0187 N ammoniumrhodanideoplossing. Bereken hoeveel gewichtsprocenten zuiver cyaankalium in het monster aanwezig is.
 - d. Indien men bij de onder c beschreven bepaling, in plaats van 25 ml van de oplossing van het monster, hiervan x ml had gebruikt, zou men juist niets terug te titreren gehad hebben. Hoe groot is x?
- Atoomgewichten: Ag = 108, K = 39, C = 12, N = 14.

5. Noem telkens één organische verbinding die als belangrijk bestanddeel voorkomt in de volgende waren:

- a. natuurboter,
- b. brandspiritus,
- c. zuur geworden melk,
- d. zachte zeep,
- e. invertsuiker,
- f. paraffineolie,
- g. formaline,
- h. koolteer.

Met welke van de door U genoemde verbindingen zal een oplossing van kaliumhydroxyde reageren? Hoe en onder welke omstandigheden verlopen deze reacties?

Natuurkunde.

(Beschikbare tijd 2½ uur).

1. Zeg kort en duidelijk, wat men verstaat onder:

- a. serieschakeling van 3 accu's;
- b. de smeltwarmte van lood;
- c. het hoofdbrandpunt van een bolle spiegel;
- d. de soortelijke warmte van ijzer;
- e. een koppel;
- f. een kilowattuur.

2. Wat verstaat men onder de oplosbaarheid van een stof in water bij 20° C?

Teken in een grafiek (millimeterpapier op het examen verstrekt) de oplosbaarheidslijnen van kaliumchloraat en van natriumchloride op grond van de volgende gegevens:

Oplosbaarheid in water van 0° C 20° C 40° C 60° C 80° C 100° C

Kaliumchloraat 3.3 7.4 14.0 24.5 38.5 57.0

Natriumchloride 35.7 36.0 36.6 37.3 38.4 39.8

Welke betekenis heeft het snijpunt dezer oplosbaarheidslijnen? Men lost bij 80° C 14.0 gram kaliumchloraat en 30.0 gram natriumchloride op in 100 gram water. Vervolgens laat men de helft van het water bij 80° verdampen. Wat gebeurt er? Welke samenstelling heeft de hierbij overblijvende vloeistof? Wat zou er gebeurd zijn, als men de oorspronkelijke oplossing van 80° tot 20° had laten afkoelen en welke samenstelling zou de overblijvende oplossing dan gehad hebben?

Aangenomen wordt, dat de beide opgeloste stoffen niet scheikundig op elkaar inwerken en elkaars oplosbaarheid niet beïnvloeden.

3. In een vat met een inhoud van 1 liter, afgesloten door een luchtdicht sluitende zuiger met een oppervlakte van 50 cm² bevindt zich vochtige lucht met een vochtigheidstoestand van ¾ en een temperatuur van 18° C. De zuiger weegt 136 gram. De barometerstand is 760 mm. De spanning van verzadigde waterdamp bij 18° is 16 mm. Men perst het gas bij constante temperatuur samen tot het volumen ½ liter is geworden.

- a. Wat wordt nu de druk?
- b. Hoeveel mg (afgerond tot een geheel getal) vloeibaar water wordt er gevormd?

Gegevens: 1 liter waterstof van 0° en 76 cm weegt 0.09 gram. H = 1, O = 16, s.g. kwik = 13.6.

4. 90 cm voor een bolle lens met brandpuntsafstand 30 cm plaatst men een voorwerp loodrecht op de hoofdas. Het beeld wordt op een scherm, dat eveneens loodrecht op de hoofdas staat, opgevangen. Tussen deze lens en het scherm brengt men een dubbelholle lens (f = 25 cm) aan, zó, dat de hoofdas met die van de bolle lens samenvalt. Het scherm wordt verschoven tot het nieuwe beeld er weer scherp op valt; dit beeld blijkt drie-maal zo groot te zijn als dat, gevormd door de bolle lens alleen. Gevraagd:

- a. Waar moet de negatieve lens staan? Hoever moet het scherm verschoven worden? Teken de gang der lichtstralen in dit geval.
- b. Waar zou het beeld zijn gevormd als men de beide lenzen tegen elkaar had geplaatst? Wat voor soort beeld is dit?

5. De klemmen van een stroombron met constante e.m.k. zijn door twee parallel geschakelde draden met weerstanden van 13 en 17 Ohm verbonden.

- a. Hoe verhouden zich de aantallen calorieën, in deze draden in eenzelfde tijd ontwikkeld?
 - b. Men vervangt deze beide ijzeren draden door een enkele ijzeren draad met een doorsnede van 0.05 mm² zó, dat de hoofdstroom hierdoor niet verandert. Bereken de lengte van deze ijzeren draad in mm nauwkeurig.
- Gegevens: de weerstand van een ijzeren draad van 1 m lengte en 1 mm² doorsnede = 0.098 Ohm.

Secities

Nederlandse Keramische Vereniging.

Programma van het Symposium over diëlectrische verliezen en elektrische doorslag van keramische materialen.
10 November 1950.

Het Symposium wordt georganiseerd door de Nederlandse Keramische Vereniging in samenwerking met de Sectie voor Toegepaste Natuurkunde van de Nederlandse Natuurkundige Vereniging en de Afdeling voor Technisch Wetenschappelijk Onderzoek van het Koninklijk Instituut van Ingenieurs.

Het Symposium zal plaats vinden op Vrijdag 10 November 1950 in het Voorlichtingsgebouw van de N.V. KEMA, Utrechtseweg 210 te Arnhem.

De Symposiumcommissie is als volgt samengesteld: Prof. Ir. G. de Zoeten, voorzitter; Dr. K. J. Keller, secretaris; Prof. Dr. M. J. Druyvesteyn; Ir. Chr. van Geel; Ir. G. van Gijn; Prof. Dr. S. R. de Groot; Dr. J. M. Stevels.

De volgende voordrachten zullen worden gehouden:

Dr. K. J. Keller (Arnhem): Elektrische geleiding en doorslag van vaste isolatiematerialen, in het bijzonder van glas.

Dr. J. H. van Santen (Eindhoven): Diëlectrische verliezen en doorslag van keramische materialen.

Dr. J. M. Stevels (Eindhoven): Diëlectrische verliezen van glas.

Na afloop van de voordrachten zal er een rondleiding door enige laboratoria van de N.V. KEMA plaats vinden.

Mededelingen van verschillende aard

Studiedag „Rubber in de Wegenbouw”.

Brussel 13 Juli 1950.

Onder auspiciën van het Belgisch Rubber Kantoor, Waterloolaan 36, Brussel, tel. 111682, zal op 13 Juli 1950 in de grote zaal van hotel „Ravenstein”, Ravensteinstraat 3 te Brussel een studiedag „Rubber in de Wegenbouw” worden gehouden.

Programma:

10.00 uur: Inleiding.

10.15 uur: De heer Wildeboer, Het gebruik van rubberpoeder in de wegenbouw.

11.15 uur: Filmvoorstelling „Rubber in roads”.
Daarna bezoek aan twee proefvakken op de wegen Brussel-Bergen en Brussel-Charleroi.

Wij ontvingen:

Van Bohanite Holland, Fabriek van zuurvaste kitten en beschermingsmiddelen; de volgende brochures:

Havilite-cementen; zuurvaste cementen; Z.B.C. Bitumencomposities; Bohanite ijzercement en Z.L.W.-voegvulling.

Van de Nijverheidsorganisatie voor toegepast natuurwetenschappelijk onderzoek, het Verslag over het jaar 1949 van het Instituut voor warmte-economie.

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:

Ber. deut. chem. Gesell. 1 tot en met 16, 50 tot en met 71. Naturwissenschaften Bde 1 tot en met 14.

Z.f.Physik.

Walton, A comprehensive treatise of starch chemistry.

Eynon and Lane, Starch, its chemistry, technology and uses.

Fritsch, Fabrication de la glucose, de la dextrine et de l'amidon soluble.

Rehwald, Starch making and the manufacture of dextrin etc.

Diss. A. G. van Melsen, Het wijsgerig verleden der atoomtheorie.

Ter overneming aangeboden:

J. Am. Chem. Soc. 1947/1949.

Cereal Chemistry 1946/1949.

2 balansen volgens Mohr, goed functionerend en in prima staat. Chem. Weekblad 1906 t/m 1913 geb.; 1914 t/m 1918 los; 1931 t/m 1933; 1935 en 1937 t/m 1949 los.

Verslagen Kon. Ned. Akad. v. Wetenschappen 30 Mei 1896 tot einde December 1928 geb.; Proc. Kon. Nederl. Akad. van Wetenschappen van Januari 1929 tot Mei 1933, geb.; daarna in afleveringen tot heden.

Chemiker Zeitung (met Repertorium en Umschau 1914 t/m 1921, geb.

Chem. Weekblad 1913 t/m 1919, geb.

V. Esbach, Vector Analyse.

F. Schuh, Boldriehoeksmeting, 1940.

Gerretsen, Niet-Euklidische meetkunde (Noorduyn's Wetenschap. Reeks).

Moll en Burger, Leerb. d. natuurkunde I, II en III.

Chem. Weekblad I (1903/04) tot heden compleet; tot 1939 geb., daarna los; register 1 t/m 30, ingeb.

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

Ingezonden

Tot mijn grote verbazing las ik in de rubriek „Uit Wetenschap en Techniek” van het nummer van 24 Juni j.l. van dit blad in het artikelje **Ethical Drugs**, ondertekend met „v. O.” (blz. 452), dat anti-histamines „beruchte kwakzalversmiddelen” zouden zijn.

Nu kan ik het natuurlijk aan de firma's met een wereldnaam, zoals Ciba en Parke, Davis & Co., overlaten, eventueel tegen deze qualificatie hunner preparaten op te komen, doch als iemand, die reeds jarenlang aan hooikoorts lijdt, stel ik er prijs op te verklaren de antihistamines met succes tegen deze hinderlijke aandoening te gebruiken.

Den Haag, Juni 1950.

F. H. Cohen.

Naschrift.

Zonder twijfel is het voor de heer C. gelukkig, als hij baat heeft gevonden bij het gebruik van antihistamines tegen die lastige allergie en als hij van eventuele nawerkingen bevrijd is gebleven.

Wat de qualificatie betreft, deze slaat op het schandelijke misbruik in de reclame voor die middelen als geneesmiddel tegen of ter voorkoming van verkoudheid. Dit feit heeft tot een proces gevoerd van de Amerikaanse Health-autoriteiten en juist een dezer dagen heeft dat proces een einde genomen doordat de fabrikanten zich verbonden uit te scheiden met die schandelijke reclame.

Ongeveer vier weken geleden verklaarde een der leidende personen van een der grote fabrikanten (die met hun middel miljoenen in de wacht sleepten) steller dezes persoonlijk, dat ze voor de verschillende verkoudheden volkomen waardeloos waren.

v. O.

Aangeboden betrekkingen

Zie de advertentie in no. 26.

Grote Levensmiddelenindustrie in het Westen van het land vraagt voor haar fabrieken een fabricage-chef (academische graad in chemische, technische en economische richting).

Verbetering

In het artikel „De opleiding van Middelbare chemici in Nederland” staat op blz. 423 in de bovenste tabel 1 maal thermodynamica en 1 maal thermodynamica i.p.v. thermodynamica en in de onderste tabel onder C 1 Chem. technol. waterkennis i.p.v. Chem. technol. warenkennis.

In de concept-overeenkomst van associatie tussen de Nederlandse Chemische Vereniging en de Indonesische Chemische Vereniging zoals deze is vermeld in Chem. Weekblad 46, 487 (1950) staat in artikel 4 derde regel: I.C.V. Dit moet zijn: N.C.V.

Agenda van vergaderingen

19—21 Juli: Ned. Chem. Ver. Zomervergadering Groningen.