

CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSE CHEMISCHE VERENIGING

INHOUD

	Blz.		Blz.
Verhandelingen, Overzichten, Verslagen	509	Personalia	526
Prof. H. W. Melville, R.S., Radical Chemistry.		Verenigingsnieuws	527
Dr. J. Hofstee, Enige beschouwingen over de invloed van de concentratie van de pap op de vorm van het viscosigram.		Mededelingen van het Secretariaat. — 104de Algemene Vergadering. — Examens voor Analyst. — Commissies (Commissie U.T.K.). — Secties.	
Jaarverslag over 1949 van de Stichting Centraal Instituut voor Fysisch-Chemische Constanten.		Mededelingen van verwante verenigingen.	527
Uit Wetenschap en Techniek	523	Mededelingen van verschillende aard	528
Vezels en kunsthars uit mais.		Wij ontvingen	528
Handel en Economie.	524	Vraag en Aanbod	528
Dr. E. L. Krugers Dagneaux, De import en export van chemicaliën van Engeland. Productie en verbruik kalimeststoffen.		Aangeboden betrekkingen	528
Boekbesprekingen.	525	Gevraagde betrekkingen.	528
Korte Economische berichten	526	Verbetering	528
Allerlei nieuws op chemisch en aanverwant gebied	526	Agenda van Vergaderingen	528

Verhandelingen, Overzichten, Verslagen

Radical Chemistry^{*)}

by H. W. Melville

541.515 : 541.124/.128

(Chemistry Department, University of Birmingham)

Some aspects of the great revival of interest concerning the chemistry of free radicals are summarised.

Three big classes of chemical reactions, namely a) addition polymerisation, b) oxidation of hydrocarbons and of aldehydes in the liquid phase, and c) the gaseous reactions of hydrocarbons, are known to play the part of the reactive and transitory intermediate.

The main theme of this lecture is concerned almost wholly with the unravelling of the complexities of the reactions which seem almost invariably to be composite; the survey is restricted mainly to effects observed in polymerisation processes.

During the past few years a great revival of interest has occurred concerning the chemistry of free radicals. A number of reactions, especially in the liquid phase, have now been thoroughly analysed by utilising basic principles in chemical kinetics. It is, therefore, of some interest to try and summarise some aspects of this position as far as it is known at present. There are at least three big classes of chemical reactions in which radicals are known to play the part of the reactive and transitory intermediate, namely (a) addition polymerisation, (b) oxidation of hydrocarbons and of aldehydes in the liquid phase, (c) the gaseous reactions of hydrocarbons. The evidence for the occurrence of radicals as the chain carriers in these reactions is now so well established that there is no need to discuss this question further.

There are perhaps, two dominant themes in the study of reaction mechanism. The first is that of unraveling the complexities of the reactions which seem almost invariably to be composite. This implies, to a large extent, not only the systematic examination of the kinetics but also the invention of completely new methods for determining the absolute velocities of all the constituent processes in such a complex reaction. The second is that provided the first problem is solved, what is the relationship between chemical constitution and reactivity. It would be fair to say that much progress has recently been made towards the first objective; in the second, the state of affairs is not nearly so far advanced, mainly because the lack of data precludes a thorough discussion of the theories that have so far been put forward. The main theme of this lecture is concerned almost wholly with the first aspect of the problem, and the survey is restricted mainly to effects observed in polymerisation processes.

*) Lecture given on May 7th 1949 at Utrecht, at the Symposium on „Organic radicals”, organised by the Section of organic chemistry of the Netherlands Chemical Society.

Polymerisation reactions.

One of the fundamental problems is the determination of the rate of production of radicals in these systems. Radical production can be brought about by the thermal decomposition of unstable organic molecules such as peroxides, azo compounds, or of persalts in aqueous solution, by the photoexcitation of the monomer which undergoes polymerisation, by the photodissociation of organic molecules of a wide variety of types into radicals or by the deliberate introduction of rather unreactive radicals of the triphenyl methyl type. Unfortunately the chemical measurement of the rate of disappearance of peroxides does not necessarily give the rate of radical production for there is no guarantee that every molecule which decomposes gives rise to radicals and that every radical adds on to the monomer. There is the further complication that if peroxide decomposition is measured in an inert solvent, the rate of decomposition may not be the same in the monomer. The same difficulty arises in the photochemical method of initiation. There is no guarantee that each absorbed quantum produces two radicals.

There are, fortunately, two methods which do permit radical production to be accurately measured. In appropriate conditions each radical that adds on to a monomer molecule gives rise to a polymer molecule. The number of polymer molecules produced per second can readily be measured by observing the osmotic pressure of a suitable solution. The second method consists in using specific retarders and inhibitors. For example, in the photopolymerisation of vinyl acetate (figure 1) benzoquinone is a very

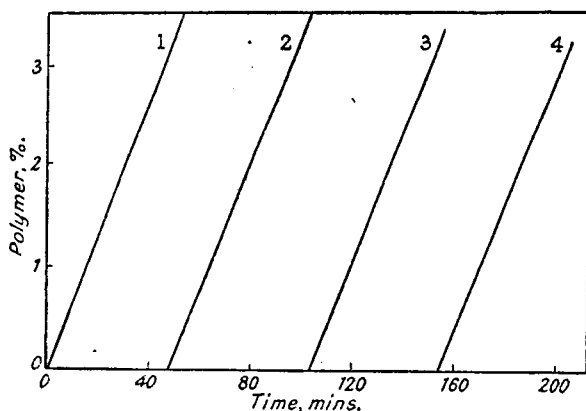


Fig. 1.
1. No quinone 2. 0.0023 g
3. 0.0050 g 4. 0.0075 g
Inhibition of photopolymerisation of vinyl acetate
by benzoquinone.
Courtesy, The Chemical Society.

strong inhibitor. At the end of the induction period the colour of the benzoquinone disappears and the rate of polymerisation is exactly the same as that in absence of quinone. The number of molecules consumed during the induction period is therefore equal to twice the number of radicals produced. In this particular case, it is interesting to note that the number of polymer molecules produced per second is equal to the rate of production of radicals from the vinyl acetate. Another interesting case occurs in the photopolymerisation of butyl acrylate¹). This is a very reactive molecule and the only substance that completely inhibits the reaction is tetraphenyl hydrazine.

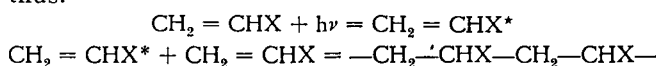
The diphenyl nitrogen radicals are probably the real inhibitors and once again osmotic pressure experiments confirm the estimates arrived at by the kinetic method. In other reactions, for example, in that of vinylidene chloride, quinone only retards the reaction. During retardation the quinone is chemically consumed by its becoming attached to the end of the polymer radical. Thus the rate of consumption of quinone gives a measure of the number of radicals that rate polymer molecules provided certain conditions — to be mentioned later — are fulfilled.

Photosensitisation.

The number of monomer molecules polymerised per radical produced may amount to 10000 in favourable circumstances. The polymerisation reaction may thus become an extremely sensitive detector of radicals. Thus it happens that a wide variety of organic compounds, absorbing in the visible region of the spectrum, such as dyestuffs diketones of various types, etc. act as photosensitisers for polymerisation. This means that the irradiation of such molecules results in the production of radicals, presumably as an essential preliminary to their photochemical decomposition. Hitherto, these minute amounts of decomposition could hardly be detected, now by measuring the induced rate of polymerisation, it is possible to calculate accurately how many radicals are produced for such quantum yields are, of course, usually extremely low.

Monoradicals and diradicals.

It is a common experience that photodissociation of organic molecules results in the production of two monoradicals. There is, however, the other possibility that in the monomer itself the molecule is, in the first place, electronically excited, and that if a collision occurs with another monomer a diradical is formed, thus:



There is now quite a considerable amount of evidence that supports this kind of mechanism and shows that the molecule is first of all electronically excited by the absorbed radiation. For example, vinyl acetate vapour is readily polymerised by ultraviolet radiation at about 2500 Å, but the most extraordinary feature of the reaction is that it is strongly retarded by the addition of inert gases such as helium, argon and hydrogen⁸). In a similar way the pressure dependence of the reaction rate is also abnormal. At high enough pressures the rate increases uniformly with pressure, but in lowering the pressure the rate falls extremely rapidly. This abnormality disappears as the temperature of the system is increased. On the other hand, polymerisation can also be induced by generating hydrogen atoms or methyl radicals in the monomer vapour. When this is done the reaction shows normal behaviour — no retardation by inert gases, no abnormal pressure or temperature effects. These phenomena are readily explicable by assuming that in the direct photo reaction the vinyl acetate molecule is electronically excited. In the normal course of events, it collides with another molecule, a diradical is formed and then polymerisation proceeds at both ends. If, however, hydrogen and helium atoms collide with the excited vinyl acetate molecule the

latter is deactivated to the ground state in the same way as excited atoms, such as mercury, can be deactivated. Again the vinyl acetate molecule has a finite lifetime. After the expiration of that period it will revert to a lower state which is incapable of inducing polymerisation. At high enough pressures all excited molecules start polymerisation but at low pressures a fraction is lost by self-deactivation. At higher temperatures, the efficiency of the initiation of polymerisation increases, whereas that of the deactivation process is unaffected. Therefore, even at the lowest pressures, the excited molecules have no opportunity to lose their energy in chemically ineffective ways.

Besides this physical method there are fortunately, chemical methods of investigating the problem. It has already been stated that benzoquinone completely inhibits the direct photopolymerisation. The polymerisation can also be photosensitised by using benzoyl peroxide. Here there is no question that the peroxide is decomposed to two monoradicals. This reaction, however, is only retarded by the addition of amounts of quinone which completely inhibit the direct reaction. Yet when both reactions get going, the speed of polymerisation and the size of the polymers produced, both indicate precisely the same mechanism of growth of the polymer. This discrimination by the use of inhibitors thus points to the direct reaction involving diradicals in the first place. It is of interest to use these methods in the case of thermally induced reactions. Styrene undergoes thermal polymerisation readily at temperatures above 80° C, and a number of workers have obtained similar absolute velocities which seem to indicate that the reaction is truly thermal in character and not brought about by the decomposition of impurities. It is difficult to imagine how styrene molecules can be made to yield radicals, except by supposing that when *two* molecules collide with sufficient energy, the product of the collision is in fact a diradical, probably of the structure $\text{CH}_2\text{---CHPh---CH}_2\text{---CHPh}$ growth once more occurring at both ends. When quinone is added to styrene, there is a well marked induction period which ends quite abruptly and then polymerisation occurs at a gradually increasing speed. On the other hand, if the polymerisation is initiated by the thermal decomposition of peroxide, the addition of quinone does not give rise to any induction period but merely to a

general retardation (fig. 2). It is, therefore, legitimate to suppose that the thermal reaction involves the production of diradicals. There is, in fact, rather direct chemical, apart from kinetic proof, of this contention, for it is possible to isolate during the induction period of the thermal reaction a compound consisting of *two* molecules of styrene and *one* of quinone. It would seem, therefore, that the diradical must be formed as an essential preliminary to polymerisation. When quinone is present, both ends attack the quinone molecule and it is believed by a kind of Diels Alder reaction.

The product is still capable of *retarding* the polymerisation once the quinone is removed. In the monoradical polymerisation on the other hand, it must be presumed that the monoradicals do not attack the quinone nearly so readily and that when attack does occur, the new radical produced is so unreactive that it cannot attack further molecules of styrene. These unreactive radicals eventually disappear by reactions not playing any part in the polymerisation process. /

Disappearance of radicals.

When the source of radical production is removed, polymerisation ceases after a comparatively short time. Kinetic analysis shows that in the majority of cases the radicals disappear two at a time, which is understandable. There are, however, two possible kinds of reaction — (a) combination, (b) disproportionation, in which one radical virtually dehydrogenates the other. It is by no means settled to what extent these modes of termination occur. It is necessary to know the exact rate of initiation of a monoradical reaction and also the molecular weight of the polymer. It seems in general, that monoradical reactions are difficult completely to inhibit. The less accurate retardation technique has not been able to decide between combination and disproportionation. With diradicals there is a greater chance of deciding the matter. The kinetic chain length is the number of monomer molecules polymerised per radical produced. With diradicals and a disproportionation mechanism, the degree of polymerisation of the polymer should be twice the kinetic chain length. If combination of the diradicals occurs the degree of polymerisation will be many times that of the kinetic chain length. In the case of vinyl acetate the results favour disproportionation for every molecule photoexcited gives rise to only one polymer molecule. Again, with butyl acrylate in the direct photo reaction, presumably involving diradicals, the kinetic chain length and degree of polymerisation are equal with 50 %, which implies a preponderance of disproportionation.

Transfer reactions.

Another factor intrudes to limit molecular weight of the polymer. Just as one polymer radical may dehydrogenate another, so a polymer radical may dehydrogenate a monomer molecule or an added solvent molecule. The radical so generated starts off another chain. The kinetic chain length of the reaction is not altered by the degree of polymerisation of the polymer though the degree of polymerisation of the polymer is markedly reduced. The relation between these various quantities is

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{P_0} + \frac{k_{tr}(S)}{k_p(M)}$$

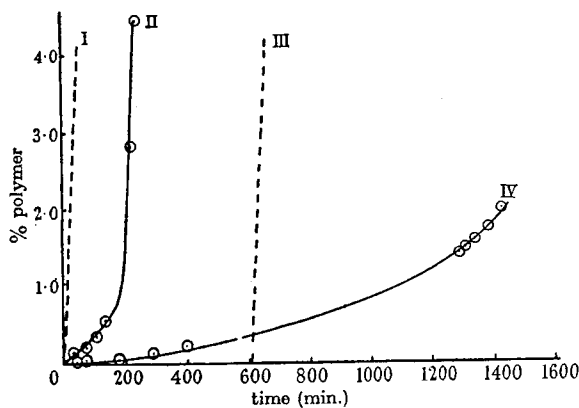


Fig. 2.

Effect of benzoquinone on (a) benzoyl peroxide catalyzed reaction at 51.7° C (curve IV), (b) direct photopolymerisation (curve III).

Courtesy. The Royal Society.

where P_0 and P_0 are the degrees of polymerisation in absence of and in presence of the solvent.

When k_{tr} is the velocity coefficient for the attack of the polymer radical on the solvent molecule, then k_p is the coefficient for the growth of the polymer radical. Thus the ratio k_{tr}/k_p can be computed and the effect of structure of S on its reactivity quantitatively measured. For example, in a series of aromatic hydrocarbons such as benzene, toluene, and ethyl benzene, there is no question that the hydrogen atoms are more easily extracted in going from benzene to ethylbenzene. Correspondingly we find that the value of k_{tr}/k_p increases steadily demonstrating at once in series of similar reactions that the strength of the C—H bond from which the hydrogen atom is removed is an important controlling factor in fixing the magnitude of k_{tr} (fig. 3). These results were obtained using styrene³). If we change to vinyl acetate, the above simple ideas are inadequate for the

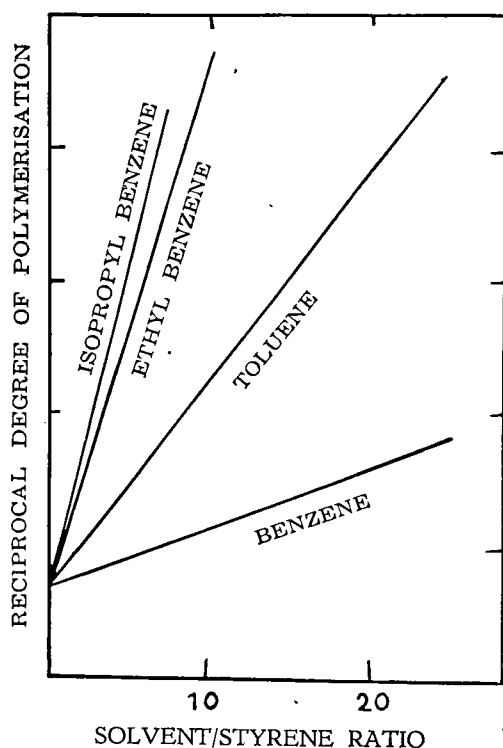


Fig. 3. Thermal polymerisation of styrene in solvents showing drop in molecular weight due to transfer (after Gregg and Mayo).

rate experiments show that with benzene and toluene, the phenyl and benzyl radicals do not always react with the vinyl acetate but disappear by a third reaction

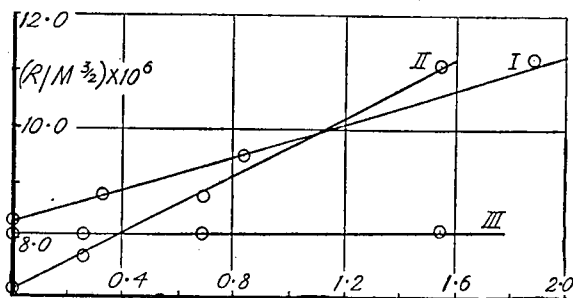


Fig. 4. R/M as a function of $(AS)/(M)$ for normal transfer solvents. I. Chloroform; II. Tetrachloride; III. Ethyl acetate. Courtesy. The Faraday Society.

(figs. 4 and 5). This is mainly due to the unreactive character of the vinyl acetate molecule itself. If none of the radicals generated by the transfer reaction were to initiate growth of new polymers then the substances would be classed as an inhibitor. There is, therefore, no essential difference between a transfer agent and a retarder or even inhibitor. The character of the growth phenomenon observed, depends essentially on the reactivity of the resultant radical. If the polymer radical interacts *by adding* on to the molecule, if this is unsaturated, as probably happens with quinone, then the two extreme cases are rather different. If the radical so formed is unreactive then we get the phenomenon of retardation. If, on the other hand, the radical readily reacts, we observe copolymerisation. Examples are numerous. Oxygen gas, for example, will completely inhibit the UO_2^{++} photo-sensitised polymerisation of methacrylic acid in

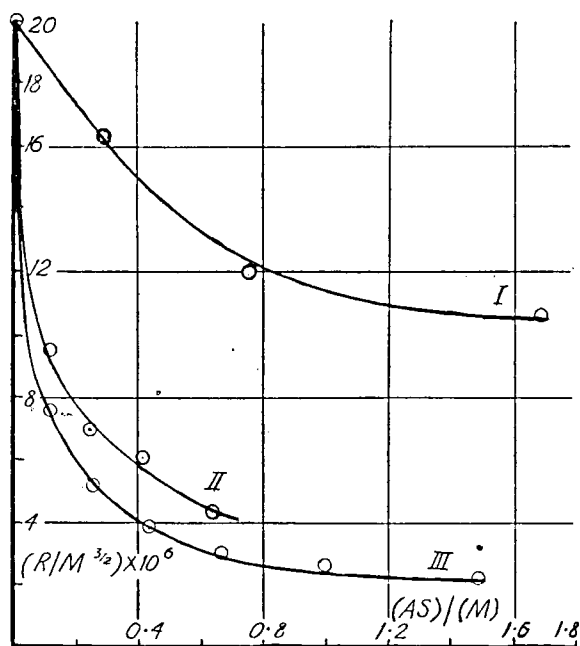


Fig. 5. R/M as a function of $(AS)/(M)$ for aromatic solvents. I. Benzene; II. Toluene; III. Chlorobenzene. Courtesy. The Faraday Society.

aqueous solution until it is chemically removed. Oxygen will also retard the polymerisation of styrene but at the same time it copolymerises with styrene. Again maleic esters and anhydride, though they themselves do not polymerise, will readily copolymerise with styrene but never more than 50 mols percent of maleic anhydride can be got into the copolymer.

Absolute radical concentrations.

In studying the phenomenon of inhibition, transfer, copolymerisation, etc. the reactivity coefficients are obtained in terms of the coefficient for the growth of the polymer radical. The absolute determination of this coefficient would, therefore, make it possible to put all these coefficients on an absolute basis and enable one to calculate the energy of activation and frequency factors of all these varieties of radical reactions. This can be done now by a number of methods. The concentration of the radicals (P), their rate of production (I), and their lifetime, is connected by the relationship $(P) = I\tau$. Thus if τ can be de-

terminated (P) can be calculated. τ was first determined by using the so-called sector technique, in which an intermittent beam of radiation falls on the system to be polymerised⁵). The principle is simply that a flash of radiation produces a certain number of radicals. During the dark period the concentration of radicals decays bimolecularly. If, however another flash of radiation occurs before the radicals have disappeared, the second lot of radicals will interfere with the first. This interference in time can be made into a quantitative method of measuring τ . It used to be thought that the lifetime of radicals was of the order of 10^{-3} sec, the evidence coming wholly from gas phase experiments. Recent experiments have, however, shown that in liquids, where of course, wall combination processes do not play any part, the lifetime may be as long as 10^{+2} sec. This means that it should be possible to observe the decay of the concentration (or alternatively the build up of concentration directly with ordinary observing instruments). Although the polymerisation reaction chain acts as a kind of magnifier for the detection of radicals, it is necessary to use extremely sensitive devices to follow the small amount of reaction that occurs when the value of τ is of the order 10^2 seconds. It proves possible to design and use dilatometers with a volume sensitivity of 1 in 10^7 to follow these minute amounts of polymerisation as contrasted with the usual sensitivity of 1 part in 10^{+6}). The limit of sensitivity is really imposed by the constancy of temperature of the thermostat bath, but since times of the order of 10^2 seconds are involved, the variation of temperature of a good conventional thermostat is small enough to allow the practical use of super dilatometers. In a less direct way the change of viscosity may also be used to follow the decay of concentration. A machine has also been designed to measure changes in dielectric constant of 1 part in 10^8 and an interferometer has also been made to provide information of the same sort⁷). Many problems have yet to be solved, both on the theoretical and on the practical side, before the non-stationary state of these reactions can be fully explored.

These developments mean that the radical concentration can be measured with considerable precision, of the order of 5 %, when it is as low as 10^{-8} mols/litre. The importance of this quantity lies in the fact that the rate of polymerisation is given by $k_p(P)(M)$ where k_p is the average bimolecular velocity coefficient for the interaction of radical and monomer. Since $-d(M)/dt$, (P) and (M) are known, k_p can be calculated in any given set of circumstances. Similarly $-d(P)/dt = k_t(P)^2$ where k_t is the interaction coefficient for the disappearance of radicals. Since the decay can be followed by the methods mentioned above, k_t can also be calculated. Having got these quantities, then for transfer and retardation experiments we can immediately evaluate the coefficients for the interaction of radicals with monomer (transfer) with solvent and with inhibitor. The determination of the life-time, therefore, permits us to investigate an enormous variety of radical molecular interactions in a most precise fashion. The study of copolymerisation based on these ideas still further extends this field of radical chemistry. Further, the temperature coefficients of all these coefficients may

likewise be determined and so the energy of activation and the steric factors of all these reactions may be evaluated. It is not possible to describe all the results that have been obtained but some of the generalisations may be noted. First of all with regard to the growth coefficients, the energies of activation are predominantly low and vary from about 3—5000 cal, which is not unexpected in view of the ease of polymerisation at room temperature. On the other hand, the temperature independent factor is 10^6 times smaller than that for the collisions between small molecules. Again this is not at all surprising because the growth reaction is an association reaction and the quantum mechanical theory of reaction rates indicates that frequency factor will always be low. The reason is the conversion of translational and rotational degrees of freedom into quantised vibrational degrees of freedom. It might be thought that in a big molecule where the energy levels are broader than in smaller molecules this factor would not be so important. Another interesting fact is that this magnitude of the growth coefficient only decreases slightly as the radical grows larger. This again is perfectly in accord with the modern picture of a polymer molecule or radical in solution. Light scattering experiments show these molecules to be considerably extended in solution. The end of the radical in virtue of the comparatively free rotation round the single bonds of the radical must have a mobility which is not much inferior to that of the monomer itself. In so far as reaction is concerned, therefore, it is almost equivalent to that between two small molecules. Furthermore, the presence of inert solvent molecules does not alter reactivity, nor even large increases in viscosity brought about by the accumulation of polymer does anything to diminish reactivity. The reason is, of course, that monomer diffuses in a viscous solution almost as freely as in a mobile system. What would happen when the system is almost completely polymerised is an interesting matter which has not yet been investigated.

When we come to study the coefficient for the interaction of radicals, the story is very different. Information is available about radicals from styrene, vinyl acetate and methyl methacrylate. The first conclusion is that in general there is no, or only a very small, activation energy involved in these reactions. In a way this is not surprising because there is no reason to suppose that such radicals require any activation energy for reaction, especially if combination occurs. On the other hand, these radicals, or at least their ends, have to diffuse into each other's proximity and diffusion processes in liquids are known to require a few thousand calories of activation derivable from the temperature coefficients of the viscosity of liquids. The absolute magnitudes of the coefficients are, however, noteworthy. If we were to assume that the interaction between the ends of a radical is strictly analogous to the collision of two small molecules, then the value would be about 10^{11} mols/litre/second. The observed values are all many orders of magnitude less than this so it is evident that many collisions must occur between the ends before reaction occurs. These remarks, however, only refer to relatively dilute solutions of polymer in monomer. Whenever the viscosity is high, or if there

is present a liquid either monomer or a mixture of monomer and another liquid which is not a solvent for the polymer, the general experience is that the velocity of polymerisation is higher than in the simple case. This has been attributed to diminution in the magnitude of the radical-radical velocity coefficient. Measurements of the life-time of the radical confirm this opinion, since the life-time is, in fact, longer. The physical explanation of this so-called "gel" effect, is that in a viscous solution the radicals, including their ends, become less mobile and consequently the rate of interaction is cut down. The growth coefficient is not affected since although the radical is immobilised to some extent, the diffusion of the monomer is unaffected by the presence of polymer. In the same way, in an indifferent solvent, a polymer radical tends to be more coiled up and again therefore radical-radical interaction will be slowed down. But growth factors are unaltered since monomer can again access to the end of the polymer radical quite readily. These observations have an important bearing on the very practical problem of emulsion polymerisation. The practical aim is here to achieve high and controllable rates of polymerisation. Empirically it has been found that emulsion systems are to be preferred. One of the reasons is the intervention of the "gel" effect in the swollen polymer monomer particle in which polymerisation occurs. This effect allows the growth reaction full play and the polymer, therefore, goes to high molecular weights rapidly. Fortunately if the molecular weight is too high for ease of mechanical manipulation of the polymer subsequently this can be cut down to the desired values by the suitable choice of a transfer agent or modifier, as it is called in rubber synthesis.

Depolymerisation.

It will be seen from the above remarks that the study of radical polymerisation is rapidly becoming a quantitative business and that the main outlines of the approach to the problem are quite firmly established. Some interest has, therefore, been turned to the question of depolymerisation. This can be brought about in a great variety of ways, — mechanically in the solid state, or in solution, thermally, by chemical attack with small radicals and with oxygen. There is only time to mention thermal degradation, and for this reason. The result of degradation by the other means results in the progressive diminution in the length of the polymer but in the thermal degradation of polymers, such as polystyrene and polymethacrylate, large quantities of monomer are also produced which indicates that the reaction is complex and worthy of some study. The general kind of behaviour is shown in figure 6, where the molecular weight of the residual polymer and the percentage of degradation to monomer are plotted⁸⁾. The latter is rapidly removed so that no repolymerisation can occur. The first interesting thing is that with the lower molecular weight materials the molecular weight of the residual polymer remains constant. This means that the *number* of polymer molecules decreases during the time of heating. Once, therefore, a polymer molecule becomes thermally activated, it is eliminated quite rapidly and completely. The most acceptable explanation of this behaviour is that the polymer initially undergoes fission into two radicals.

Large radicals are notoriously unstable and these, therefore, break down rapidly, monomer molecules

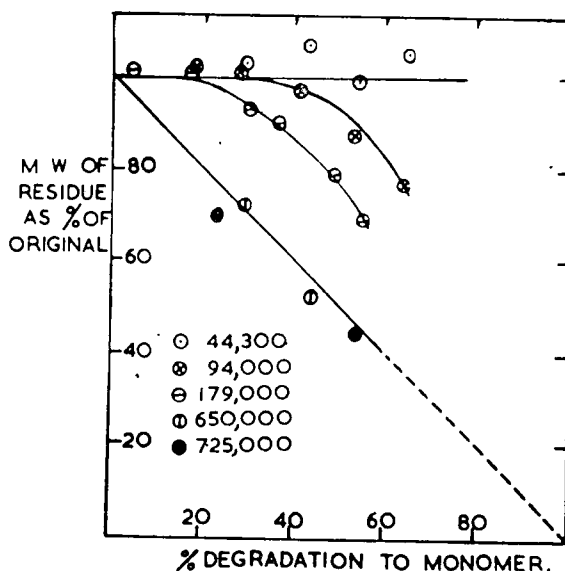


Fig. 6.
Molecular weight of the residual polymer as a function of the percentage of degradation to monomer.
Courtesy, Bulletin des Sociétés Chimiques Belges.

being eliminated one at a time rapidly until the radical completely disappears. In other words, a reaction essentially similar to polymerisation but operating in the reverse direction occurs. Confirmation can readily be obtained for this supposition. Just as polymerisation is strongly retarded by the presence of specific substances, so by analogy should the depolymerisation process be likewise retarded. It is not easy to find retarders but fortunately certain antquinone dyes perform this function very effectively. As little as 1 % by weight is sufficient completely to inhibit polymerisation. Energetically this chain-like process is perfectly feasible. The essence of a chain reaction is that the first step — initiation — is slow and requires considerable activation energy. The chain propagation step is, however, easy energetically. In the depolymerisation reaction, the overall energy of activation is not less than 32000 calories and may be more in many cases. This figure, therefore, refers to the energy required to produce radicals in the first place. Furthermore, it is calculated that the energy required to remove a monomer molecule from a polymer radical is only 16000 calories, hence the chain-like nature of the radical is perfectly feasible energetically. The lowest value of 32000 calories seems far too small for a C—C bond fission, since in the polymer the bond strength is unlikely to be less than 65000 calories. This then poses the question as to whether there are specially weak links in the molecule or whether fission occurs at the end where the process may be easier. The latter proposal seems to be the correct one in the present case. If the velocity of depolymerisation is independent of molecular weight for a given mass of polymer except at high molecular weight then there is a slight fall off in rate. This result can only be explained by assuming that the fission occurs at the end of the polymer into a small radical and a large radical. Thus for a given weight of polymer the higher the molecular weight, the

smaller the number of end groups, but correspondingly the larger the chain length of the degradation reaction. Perhaps the most significant evidence comes from the fact that the nature of the end groups of the polymer profoundly affects its mode of degradation. Polymers made from peroxide probably contain Ph- and $-\text{CH} = \text{CH}_2\text{COOMe}$ and $-\text{CH}_2-\text{CHMe}-\text{COOMe}$ end groups. Photo polymers have only the last two types of end group. The latter polymers degrade nearly twice as fast as the peroxide ones, implying that the C_6H_5 group is not easily eliminated. In the same way the $(\text{Ph}_3\text{CN})\text{C}$ group makes the polymer exceedingly stable and the energy needed to remove the terminal group is as high as 47000 calories. When the degree of polymerisation is of the order of 5000, the conditions for degradation become more complicated. The fall-off in rate implies that the radicals are not completely degraded to monomer but tend to become stabilised by reactions similar to those that terminate polymerisation. In this case the average size of the residual molecule decreases but their number remains constant. This provides unique evidence that the radicals disproportionate when they react at this temperature.

Hydrogen atom reactions.

The vital step in polymerisation is the interaction of a radical with a double bond. From the theoretical standpoint this type of reaction is much too complicated to deal with. The simplest reaction of a general type is the interaction of a hydrogen atom (the radical) with ethylene (olefin). Until recently the velocity of this reaction had not been measured because it is extremely fast. As is usual in chemical kinetics reaction coefficients are usually measured relative to some known coefficient. The problem now is to obtain a fast competitive reaction for atomic hydrogen. This difficulty has been overcome by using molybdenum oxide, which can be shown to be a qualitative detector of atomic hydrogen⁹). The atomic hydrogen is generated by photosensitised

dissociation of hydrogen molecules. The reaction system is a specially designed one in which diffusion of atomic hydrogen occurs towards a layer of oxide. The rate of production of atomic hydrogen can easily be measured by measuring photoelectrically the blueness of the oxide. When ethylene is introduced, some of the atoms are removed to form ethyl radicals. Thus, the rate of blueing of the oxide is diminished. The competition for the atoms can be nicely balanced by a suitable choice of pressures and of the geometry of the system. By precise diffusion calculations, it is possible to compute exactly the number of effective collisions between atomic hydrogen and ethylene. Unfortunately the ethyl radicals also make the oxide blue and a correction has to be made. These reactions have been studied for a number of olefines. The collision efficiency is very high, 10^{-3} to 10^{-4} and the surprising thing is that it is not much affected by the substitution of methyl groups for the hydrogen atoms.

This brief survey will perhaps have indicated how important quantitative radical chemistry has become during the past few years. It is, however, still necessary to explore this field further and especially to devise new and more precise methods of investigating the chemistry of reactions by methods which are, to say the least of it, unconventional. There is good hope that these methods will be forthcoming and that, therefore, a new kind of organic chemistry of radical reactions can be built up on a thoroughly sound basis.

- ¹) Bickel, A. F. and Melville, H. W., unpublished results.
- ²) Melville, H. W. and Tuckett, R. F., J. Chem. Soc. London 1947, 1211.
- ³) Mayo and Gregg, Discussion Faraday Society Halide molecules, pg. 328.
- ⁴) Burnett, G. M. and Melville, H. W., Trans. Faraday Society Halide molecules Discussion, pg. 322.
- ⁵) Melville, H. W., Proc. Roy. Soc. 1947, A 163, 511.
- ⁶) Burnett, G. M., Trans. Faraday Soc., in press.
- ⁷) Majumray, T. J. and Grassie, N., unpublished.
- ⁸) Grassie, N. and Melville, H. W., Proc. Roy. Soc. 1949, A 199, 1.
- ⁹) Robb, J. C. and Melville, H. W., Proc. Roy. Soc. 1949, A 196, 445.

Enige beschouwingen over de invloed van de concentratie van de pap op de vorm van het viscosigram

door J. Hofstee.

532.13 : 664.22

Er wordt een betrekking afgeleid tussen de hoogte van de top van het viscosigram (V_T) van aardappelzetmeelpappen, opgenomen met de V.I. viscosigraaf en de concentratie (c) van de pap, die goed blijkt te voldoen.

De eindviscositeit blijkt lineair met de concentratie toe te nemen.

Hieruit kan de voorwaarde voor constant koken van de pap worden afgeleid. Deze voorwaarde kan worden uitgedrukt in een „kritische concentratie” C_{kr} . De berekende C_{kr} blijkt in goede overeenstemming te zijn met het experiment.

Tenslotte worden nog twee betrekkingen afgeleid tussen de plaats van de top (t_T) en de concentratie en tussen de plaats van de top (t_T) en de viscositeit voor de top (V_T).

Some relations are derived between critical points of the viscosigram of starch pastes determined with the V.I. viscosigraph. Reasonable agreement with the experimental results is found.

Van een goed handelsmeel (supra) werden viscosigrammen opgenomen bij verschillende concentraties van de pap.

Daar het ons bekend was, dat de kationenbezetting

van aardappelmeel belangrijke invloed heeft op de vorm van het viscosigram, werd het meel t.a.v. deze kationenbezetting op een soort „standaardwaarde” gebracht door het met 1 N KHCO_3 te behandelen en dan met CO_2 -vrij water uit te wassen, totdat met barytwater geen carbonaat meer was aan te tonen

^{*}) Kort Bericht No. 27 (April 1950) van het Proefstation voor Aardappelverwerking.

Tabel I.
Viscositeit (in schaaldelen van de VI-viscosigraaf) van pappen van verschillende concentratie.

Tijd in min.	Concentratie																	Temperatuur van water na hetzelfde tijdsverloop
	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0	6.5	7.0	7.5	8.0	8.5	
0.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3.0	9.0	9.0	58.0
1.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.0	0	0	8.0	3.0	11.0	19.5	23.5	60.0
1.5	0	0	0	0	0	0	0	0.5	0	4.0	2.0	8.0	17.0	14.5	27.0	34.0	36.0	61.0
2.0	0	0	0	0	0	0	0	1.0	0.5	7.5	7.5	14.0	22.5	22.5	34.0	42.5	46.5	62.0
2.5	0	0	0	0	0	0	0.5	2.0	1.5	10.0	11.5	17.5	25.0	28.0	39.0	48.5	55.0	63.0
3.0	0	0	0	0	0	0	1.0	3.9	3.0	11.0	14.0	20.5	28.5	32.0	43.5	53.5	62.0	64.5
3.5	0	0	0	0	0	0	1.5	4.0	4.5	12.0	15.0	22.5	30.0	35.0	47.5	58.0	67.5	65.5
4.0	0	0	0	0	0	0	2.0	5.0	6.0	13.0	16.5	24.0	32.0	38.0	51.0	61.5	72.5	66.5
4.5	0	0	0	0	0	0	2.5	6.0	7.0	14.0	17.5	24.5	34.0	40.5	54.0	64.0	75.5	67.8
5.0	0	0	0	0	0	0	3.0	6.5	8.0	15.0	18.5	26.0	36.5	43.0	56.5	66.5	78.5	69.0
5.5	0	0	0	0	0	0	3.5	7.0	9.0	15.5	20.0	27.5	38.5	46.0	58.5	69.0	81.0	70.0
6.0	0	0	0	0	0	0	4.0	8.0	10.0	16.0	21.0	29.0	41.0	48.0	60.0	70.0	82.5	70.5
6.5	0	0	0	0	0	0.5	5.0	8.5	10.0	17.0	21.5	30.5	42.5	50.0	62.0	72.0	83.0	72.0
7.0	0	0	0	0	0	1.0	5.5	9.0	10.5	18.0	23.0	32.5	45.0	52.5	63.0	73.0	84.0	73.0
7.5	0	0	0	0	0	1.0	6.0	9.0	11.0	18.0	24.5	34.0	46.5	54.0	64.0	73.5	84.0	74.0
8.0	0	0	0	0	0	1.0	6.0	9.5	11.5	19.5	26.0	36.0	47.5	55.0	65.0	74.0	84.0	74.8
8.5	0	0	0	0	0.5	1.5	7.0	10.0	12.0	20.5	27.5	37.5	49.0	56.0	65.5	74.0	83.0	76.0
9.0	0	0	0	0	1.0	2.0	7.0	10.5	12.5	21.5	29.0	39.0	50.0	57.0	65.5	73.0	82.5	76.2
9.5	0	0	0	0	1.0	3.0	7.5	11.5	13.0	23.0	31.0	40.5	51.0	57.0	65.0	72.5	81.0	77.2
10.0	0	0	0	0	1.0	3.0	8.0	12.5	13.5	24.5	32.0	42.0	51.5	57.5	65.0	72.0	80.0	78.5
10.5	0	0	0	0	1.5	3.5	8.5	13.5	14.5	26.0	33.5	43.5	51.5	57.5	64.0	70.5	79.0	69.5
11.0	0	0	0	0.5	1.5	4.0	9.0	15.0	15.0	27.5	35.0	44.0	51.5	57.0	63.0	69.0	77.0	80.5
12.5	0	0	0.5	1.0	2.5	5.5	12.0	19.0	19.0	31.0	38.0	45.0	49.5	54.0	59.0	64.0	72.0	81.5
13.0	0	0.5	0.5	1.0	3.0	6.0	13.5	20.0	20.5	32.0	39.0	45.0	49.0	53.0	57.0	62.0	70.0	82.2
13.5	0	0.5	0.5	1.0	3.5	6.0	15.9	21.0	22.0	33.5	39.0	45.0	47.5	51.5	56.0	60.5	68.0	83.0
14.0	0	0.5	0.5	1.5	3.5	6.0	16.0	22.0	23.0	34.0	39.0	44.0	46.0	50.5	54.0	59.0	65.5	84.0
14.5	0	0.5	0.5	1.5	4.0	7.0	17.0	23.0	24.5	34.5	38.5	42.5	45.0	49.0	52.5	57.0	63.5	84.8
15.0	0	0.5	0.5	1.5	4.0	7.5	18.0	24.0	25.5	34.5	38.0	42.0	44.0	47.5	51.0	55.5	61.5	85.2
15.5	0	0.5	0.5	2.0	4.0	8.5	19.0	24.5	26.5	34.5	37.5	40.5	43.0	46.0	50.0	54.0	59.5	86.0
16.0	0	0.5	0.5	2.0	4.5	9.0	19.5	25.0	27.5	34.5	37.0	39.0	41.0	44.5	48.0	52.0	58.0	87.0
16.5	0	0.5	0.5	2.0	5.0	10.5	19.5	25.0	28.0	34.0	36.0	38.0	40.0	43.0	46.0	50.5	56.0	87.5
17.0	0	0.5	1.0	2.0	5.5	11.0	19.5	24.5	29.0	33.5	35.0	37.0	38.0	41.0	44.0	48.5	54.0	88.0
17.5	0	0.5	1.0	2.0	6.0	12.0	19.0	24.0	29.0	33.0	34.0	35.0	36.5	39.5	42.5	47.0	52.0	89.0
18.0	0	0.5	1.0	2.5	6.5	12.0	18.0	23.0	29.0	32.5	33.0	33.5	35.0	37.5	40.5	45.0	50.5	89.2
18.5	0	1.0	1.0	2.5	7.0	13.0	18.0	22.0	28.5	32.0	32.0	32.0	33.5	35.5	39.0	43.0	48.5	89.8
19.0	0	1.0	1.0	3.0	7.5	13.5	17.5	21.0	28.0	31.0	31.0	30.5	32.0	33.5	37.5	41.0	47.0	90.5
19.5	0	1.0	1.0	3.5	8.0	14.0	17.0	21.0	27.0	30.5	30.0	29.5	30.0	32.0	35.5	39.0	45.0	91.0
20.0	0.5	1.0	1.0	4.0	9.0	14.5	16.5	20.5	26.0	30.0	29.0	28.0	29.0	31.0	34.0	37.5	43.0	92.0
20.5	0.5	1.0	1.5	5.0	9.5	14.5	16.0	20.0	25.0	29.0	28.0	27.0	28.0	30.0	32.5	35.5	41.0	92.8
21.0	0.5	1.0	1.5	5.5	10.5	14.5	15.0	19.0	24.0	28.0	27.0	26.0	27.5	29.5	31.5	34.0	39.0	93.0
21.5	1.5	1.5	2.0	6.0	11.5	14.5	15.0	19.0	23.0	27.0	25.0	25.5	27.0	29.0	31.0	32.5	37.5	95.0
22.0	1.0	1.5	2.0	6.5	11.0	14.5	15.0	18.0	22.5	26.0	25.5	25.0	26.5	28.0	30.0	31.0	35.5	96.0
22.5	1.0	2.0	2.5	7.0	11.0	14.0	14.0	17.0	22.0	25.0	24.5	24.5	26.0	27.5	29.5	30.5	33.5	96.8
23.0	1.0	2.0	2.5	7.0	11.0	14.0	14.0	17.0	21.5	24.5	24.0	24.0	25.5	27.0	29.0	30.0	32.0	97.0
23.5	1.0	2.0	2.5	7.5	11.5	13.5	13.5	16.5	21.0	24.0	23.0	23.5	25.0	26.5	28.0	29.5	31.0	97.8
24.0	1.0	2.0	3.0	7.5	11.5	13.0	13.0	16.0	20.5	23.0	22.5	23.5	24.5	26.0	28.0	29.0	30.5	97.8
24.5	1.0	2.5	3.5	7.5	11.5	13.0	13.0	16.0	20.0	22.0	22.0	23.0	24.0	25.5	27.0	28.5	30.0	
25.0	1.0	2.5	4.0	8.0	11.0	12.5	12.5	15.0	20.0	21.5	22.0	22.0	23.0	25.0	27.0	28.0	29.5	
25.5	1.0	2.5	4.5	8.0	11.0	12.0	12.0	15.0	19.5	21.0	21.0	21.5	22.5	24.5	26.0	28.0	29.0	
26.0	1.0	3.0	5.0	8.0	10.0	12.0	12.0	15.0	18.5	20.5	21.0	21.0	22.0	24.0	26.0	27.0	28.5	
26.5	1.0	3.0	5.0	8.0	10.5	11.5	11.5	14.5	18.0	20.0	20.5	21.0	22.0	23.5	25.0	26.0	28.0	
27.0	1.0	3.0	5.0	8.0	10.0	11.0	11.0	14.0	18.0	20.0	20.0	20.0	21.5	23.0	25.0	25.0	27.5	
27.5	1.0	3.5	5.0	8.0	10.0	11.0	11.0	14.0	17.5	19.0	19.5	20.0	21.0	22.5	24.5	25.0	27.0	
28.0	1.0	4.0	5.0	8.0	9.5	11.0	11.0	13.5	17.0	19.0	19.0	20.0	21.0	22.0	24.0	24.5	26.5	
28.5	1.0	4.0	5.0	8.0	9.0	10.5	10.5	13.0	16.5	18.0	18.5	19.5	20.5	22.0	24.0	24.0	26.0	
29.0	1.0	4.0	5.0	8.0	9.0	10.0	10.0	13.0	16.0	18.0	18.0	19.5	20.0	21.5	23.0	23.5	26.0	
29.5	1.0	4.0	5.0	7.5	9.0	10.0	10.0	13.0	16.0	17.0	18.0	19.0	19.5	21.0	23.0	23.0	25.5	
30.0	1.0	4.0	4.5	7.5	8.5	10.0	10.0	13.0	16.0	17.0	17.5	18.5	19.0	21.0	22.5	23.0	25.0	

(over deze kationen bezetting zal binnenkort een „Kort Bericht” verschijnen).

De meelconcentraties liepen uiteen van 0.5 % tot 8.5 %, met intervallen van 0.5 %. In fig. 1 zijn enige van deze viscosigrammen getekend. De rest is terwille van de duidelijkheid weggelaten. Het algemeen karakter van het verloop der curven wordt echter voldoende duidelijk weergegeven. Tabel I geeft een overzicht van de gemeten viscositeiten. De viscositeit, d.w.z. het koppel uitgeoefend op de synchroommotor, is uitgedrukt in eenheden van de verdeling van het grafiekpapier. Zij is uitgezet tegen de tijd, uitgedrukt

in minuten of wat hetzelfde is in cm van de papierstrook, die zich met constante snelheid voortbeweegt. In tabel I is tevens het verloop van de temperatuur vermeld. Zij geeft aan welke temperatuur de inhoud van de viscosigraaf na een bepaalde tijd heeft bereikt, wanneer zij met de normale hoeveelheid water (dus zonder meel) is gevuld. Dit is natuurlijk niet de reële temperatuur van de pap, daar wij de soortelijke warmte van het meel en eventuele warmte-effecten (bijv. de verstijfselingswarmte) verwaarlozen. Het is echter de best reproduceerbare waarde, aangezien door de slechte warmte-overdracht de temperatuur van de pap niet behoorlijk is te meten.

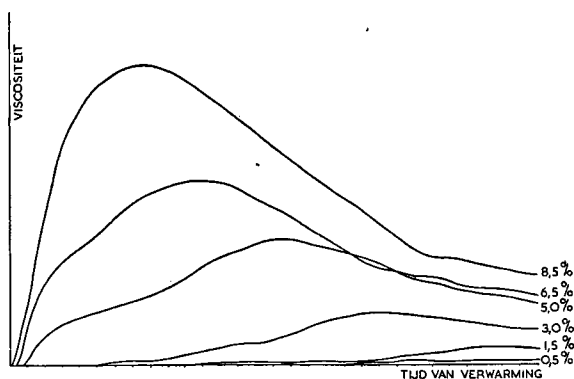


Fig. 1. Viscosigrammen van zetmeelpappen van verschillende concentraties (8,5, 6,5, 5,0, 3,0, 1,5, 0,5 procent).

Wij kunnen al deze viscosigrammen samenstellen tot een ruimtelijk diagram, dat de betrekking tussen de drie variabelen, die wij wensen te bestuderen, weergeeft (viscositeit, tijd (resp. temp.) en concentratie, zie fig. 2).

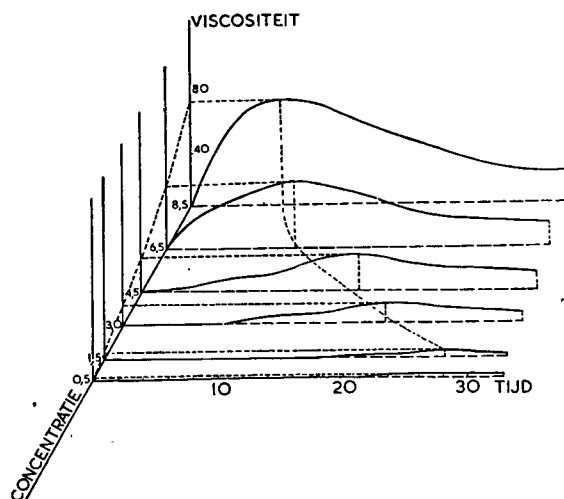


Fig. 2. Ruimtelijk diagram van de variabele zetmeelconcentratie, tijd en viscositeit.

Men ziet onmiddellijk dat het algemene beeld van het viscosigram een grondige wijziging ondergaat bij verandering van de concentratie. Hierbij vallen vooral de volgende punten op:

- 1°. Bij verlaging van de concentratie neemt de hoogte van de top van het viscosigram af.
- 2°. Bij verlaging van de concentratie wordt het maximum in de curve later bereikt.
- 3°. Is de concentratie tot ongeveer 6 % gedaald, dan gaat in de stijgende tak van het viscosigram een buigpunt optreden.
- 4°. Bij voldoende lage concentratie verdwijnt het maximum in de curve tenslotte geheel.

Het ligt voor de hand om te veronderstellen, dat wij in de top van het viscosigram een kritisch punt moeten zien, waarbij wij voorlopig in het midden laten, hoe wij dit punt in rheologisch opzicht moeten interpreteren. Waar allereerst de tophoogte met de

concentratie blijkt te variëren, zullen wij dit verband iets nader bezien.

Tabel II.
Hoogte van de top der curve bij verschillende concentraties

Concentratie in procenten	Hoogte v/d top (V_T) in willekeurige eenh.
8.5	84.0
8.0	74.0
7.5	65.5
7.0	57.5
6.5	51.5
6.0	45.0
5.5	39.0
5.0	34.5
4.5	29.0
4.0	25.0
3.5	19.5
3.0	14.5
2.5	11.5
2.0	8.0
1.5	5.0
1.0	—
0.5	—

Tabel II geeft de waarde voor de tophoogte (V_T) die voor de verschillende concentraties werd gevonden.

In fig. 3 zijn deze waarden tegen elkaar uitgezet. Verder zijn in fig. 4 resp. de logarithme van V_T tegen

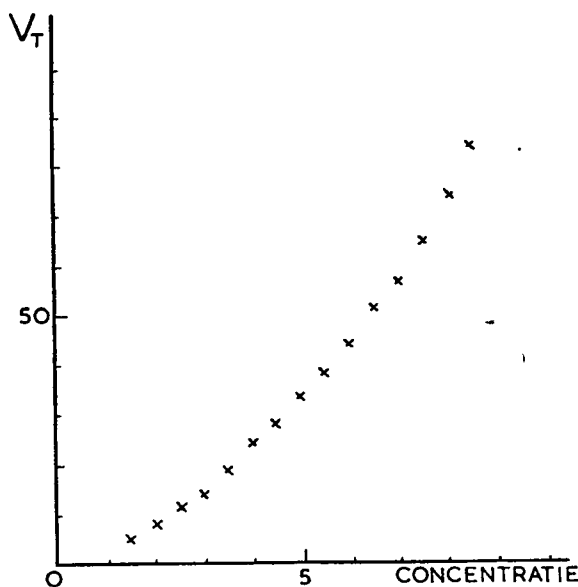


Fig. 3. Verandering van de viscositeit in de top (V_T) met de concentratie.

de concentratie en de logarithme van V_T tegen de logarithme van de concentratie uitgezet. Het is duidelijk dat slechts de laatste wijze van uitzetten een lineair verband laat zien. Zie hiervoor ook *Bechtel*¹⁾; *Anker en Geddes*²⁾. Het verband tussen concentratie en V_T wordt gegeven door de betrekking:

$$\log V_T = a' + b \log c \quad (1)$$

Wij kunnen deze vergelijking ook schrijven als:

$$V_T = A c^b$$

waarbij $a' = \log A$.

De tophoogte is dus een exponentiële functie van de concentratie. Wanneer wij de constanten voor de

vergelijking (1) uitrekenen, dan vinden wij voor A de waarde 2.53 en voor b 1.63.

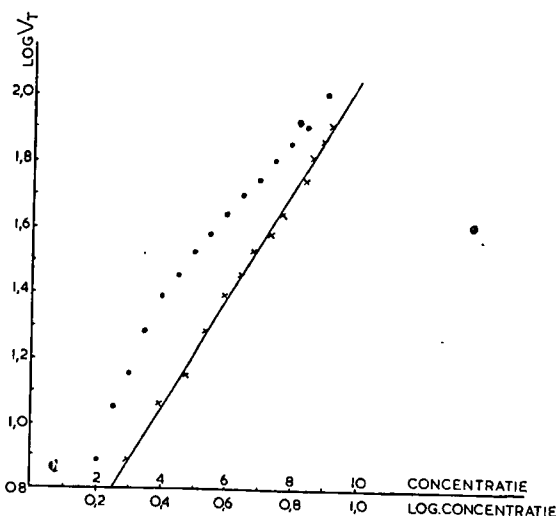


Fig. 4. Verandering van $\log V_T$ uitgezet tegen: concentratie en $\log$ concentratie $\times \times \times \times$ (V_T is de viscositeit in de top van het viscosigram).

Wij kunnen hiermee voor elke concentratie de hoogte van de top berekenen. In tabel III hebben wij de gevonden en de berekende waarden met elkaar vergeleken:

Tabel III.
Gemeten en berekende viscositeit in de top der curve.

Conc. in %	V_T gev.	V_T ber.	Conc. in %	V_T gev.	V_T ber.
8.5	84.0	82	4.5	29.0	29
8.0	74.0	75	4.0	25.0	24
7.5	65.5	67	3.5	19.5	19
7.0	57.5	60	3.0	14.5	15
6.5	51.5	53	2.5	11.5	11
6.0	45.0	46	2.0	8.0	8
5.5	39.0	41	1.5	5.0	5
5.0	34.5	35			

De berekende waarden vertonen goede overeenstemming met de gevonden waarden. De gegeven vergelijking geeft het verband dus goed weer. Interessant is, dat deze betrekking ook geldt voor verstijfselingen uitgevoerd in 30 % pyridine. In een artikel van Mullen en Pacsu³⁾ geven deze auteurs de waarde van de top van een viscosigram van aardappelmeel, dat in pyridine—water-oplossingen van verschillende concentratie is verstijfseld.

Wij hebben met deze gegevens de waarde voor a' en b uitgerekend voor de verstijfseling in water en in 30 % pyridine en vonden:

water $b = 1.40$
 $a' = -0.73$ (gem. van -0.74 , -0.71 en -0.74)

resp. $A = 0.186$.

30 % pyridine $b = 1.18$.

$a' = 0.10$ gem. van 0.10, 0.09 en 0.11).

resp. $A = 1.00$.

Vervolgens zullen wij de staart van de curve bekijken. Wij nemen hiervoor het uiterste punt, dat wij hebben gemeten, nl. $t = 30'$. Wij kunnen nagaan, hoe hier de viscositeit van de concentratie afhangt.

Zoals uit de temperatuurcurve valt af te leiden, is hier het kookpunt reeds gepasseerd.

Het kookpunt is het punt waar de temperatuur constant wordt. De thermometer wijst hier geen 100° aan, omdat deze slechts zodanig kan worden aangebracht, dat de bol onvolledig is ondergedompeld. Door het optreden van kookbellen, speciaal wanneer deze zich voor het eerst gaan vormen, treden grote onregelmatige schommelingen in de gemeten viscositeit op. Het is niet uitgesloten, dat deze schommelingen invloed zullen hebben op de eindviscositeit, die naar wij overigens enigszins willekeurig willen veronderstellen bij $t = 30'$ is bereikt. Wij zijn hier echter binnen de mogelijkheden van dit instrument zo ver mogelijk van dit kookpunt verwijderd.

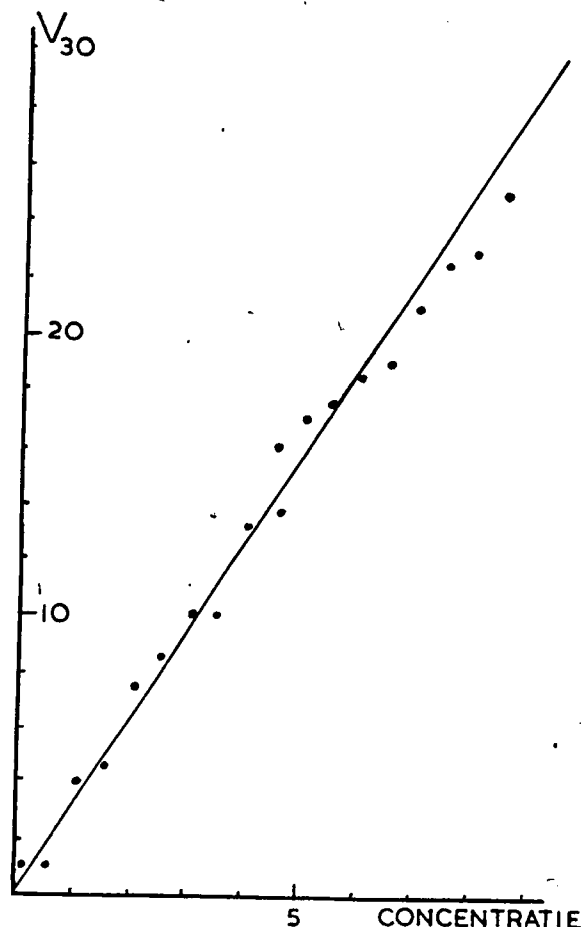


Fig. 5. Verandering van de eindviscositeit (V_{30}) met de concentratie.

In fig. 5 zijn deze „eind-viscositeiten” tegen de concentratie uitgezet. Het is duidelijk, dat een lijn die de betrekking tussen beide grootheden aangeeft door de oorsprong moet lopen. Het verband wordt dan bij benadering door de getrokken rechte lijn gegeven. Wij kunnen het verband tussen V_{30} en de concentratie aangeven door de vergelijking

$$V_{30} = ac \dots \dots \dots (2)$$

Wij berekenen voor deze constante a de waarde 3.14.

Vergelijking (1) stelt een hyperbool voor, die met zijn top door de oorsprong gaat, terwijl de raaklijn van deze top voorgesteld wordt door de abscis (fig. 3). Vergelijking (2) is een rechte lijn door de oorsprong. De beide lijnen moeten elkaar dus snijden of met andere woorden, de beide vergelijkingen, opgelost naar de veranderlijke c , moeten een reëel meetbaar getal opleveren. Voor deze concentratie is dus $V_T = V_{30}$. Dit wil dus zeggen, daar tussen t_T (dit is

de bij de top horende tijd) en $t = 30$ geen maximum of minimum optreedt (zie fig. 1 resp. tabel I), dat de viscositeit na het bereiken van de maximale waarde niet verder afneemt. Er treedt geen top meer op en de pap kookt dus met constante viscositeit. Wij vinden

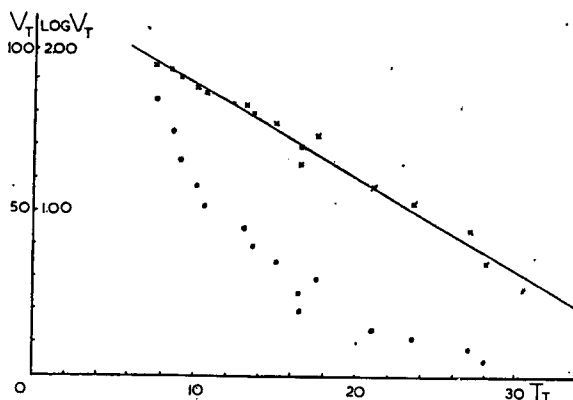


Fig. 6. Verandering van de maximale viscositeit (V_T) (.....) resp. $\log V_T$ (×××) met de tijd die nodig is om deze viscositeit te bereiken (t_T).

deze kritische concentratie dus door V_T en V_{30} aan elkaar gelijk te stellen:

$$V_T = V_{30}$$

$$Ac^b = ac$$

$$c^{b-1} = \frac{a}{A}$$

De kritische concentratie is dus:

$$C_{kr} = \left(\frac{a}{A}\right)^{\frac{1}{b-1}}$$

Uiterekend voor ons geval vinden wij voor deze grootheid C_{kr} = de waarde 1.43. Kijken wij nu nog even naar tabel I, dan zien wij dat de concentratie 1.5 % nog juist iets te hoog is om een constant kokende pap te geven. De berekende waarde voor C_{kr} is dus op een bevredigende wijze in overeenstemming met het experiment.

De besproken kromme was feitelijk niets anders dan de projectie van de lijn, die de maxima van de afzonderlijke viscosigrammen verbindt op het viscositeit-concentratievlak in fig. 2. Er zijn echter ook nog twee andere projecties mogelijk. Een daarvan is die

in het viscositeit-tijd (resp. temperatuur) vlak, d.i. hetzelfde vlak als waarin het viscosigram is opgenomen. De twee desbetreffende grootheden zijn tegen elkaar uitgezet in fig. 6. Door de logaritmen van de viscositeit tegen t_T uit te zetten, krijgen wij iets dat bij benadering als een rechte lijn mag gelden. Maken wij weer de veronderstelling, dat deze lijn het reële

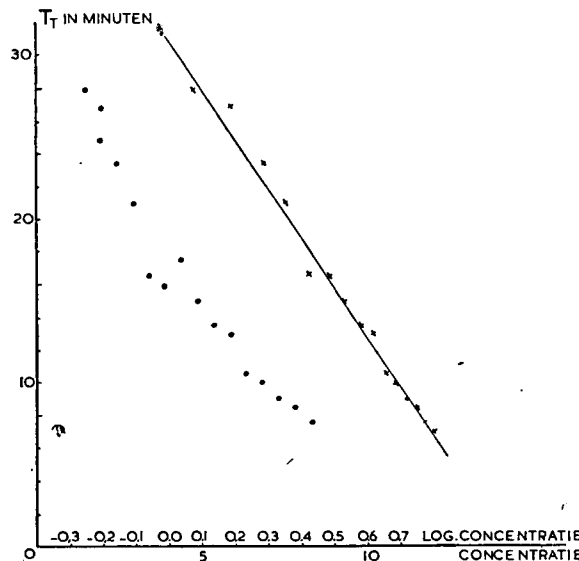


Fig. 7. Verandering van de plaats van de top (t_T) met de concentratie (.....) resp. de log van de concentratie (×××).

verband aangeeft en dat de afwijkingen het gevolg zijn van de fouten die bij de waarnemingen zijn gemaakt, dan is dus

$$\log V_T = a'' + b''t_T \quad (3)$$

Uit de verg. (1) en (3) volgt een nieuwe, nl.

$$a'' + b''t_T = a' + b \log c$$

Dit leidt na enige omwerking tot een derde functie met nieuwe constanten van de vorm

$$t_T = a''' + b''' \log c.$$

In fig. 7 is nu t_T tegen $\log c$ uitgezet. Wij zien dat aan de eis, dat dit een rechte moet zijn, op vrij redelijke wijze is voldaan.

¹⁾ Bechtel, W. G., Cereal Chem. 24, 200 (1947).

²⁾ Anker, C. A., Geddes, W. F., Cereal Chem. 21, 335 (1944).

³⁾ Mullen, J. W. en Pacsu, E., Ind. Eng. Chem. 34, 807 (1942).

Jaarverslag over 1949 van de Stichting Centraal Instituut voor Fysisch-Chemische constanten

(Secretariaat: Biltstraat 172, Utrecht)

0.61.2(047.1) : 541 [53.081.6]

I. Inleiding.

1949 is voor de Stichting „Centraal Instituut voor Fysisch-chemische Constanten” een jaar van grote activiteit geweest.

Niet alleen werden de reeds eerder aangevatte werkzaamheden met kracht voortgezet en enkele nieuwe werkzaamheden ter hand genomen, doch er werd tevens naar gestreefd, de doelstelling der Stichting scherper te omlijnen en voor de eerstkomende jaren te concretiseren, waardoor de lopende werkzaamheden in een groter verband werden opgenomen.

Een samenvatting van een in 1949 opgesteld „vijf-

jarenplan” moge als inleiding aan het verslag der werkzaamheden van dit jaar voorafgaan:

a. als concreet *doel*, dat in een tijdsbestek van vijf jaren realiseerbaar geacht wordt, ziet de „Stichting” het tot ontwikkeling brengen van een „Centraal Instituut voor Fysisch-chemische Constanten” („C.I. P.C.”), dat kan fungeren als *centraal punt* voor de volgende werkzaamheden:

1. wetenschappelijk onderzoek op het gebied van de methodiek der bepaling van fysisch-chemische constanten en andere ken-grootheden, welke voor

de analyse (identificatie, kwantitatieve bepaling en structuur-onderzoek) van chemische verbindingen dienstbaar kunnen zijn;

2. wetenschappelijk onderzoek omtrent de samenhang tussen fysisch-chemische grootheden en structuur van chemische verbindingen;
3. zuivering van zuiverheidsonderzoek van chemische verbindingen;
4. meting van fysisch-chemische constanten en andere kengrootheden van chemische verbindingen als bedoeld onder a 1;
5. verstrekking van zo betrouwbaar mogelijke gegevens omtrent fysisch-chemische constanten en andere ken-grootheden van chemische verbindingen;
6. verstrekking van preparaten van chemische verbindingen, waarvan één of meer fysisch-chemische grootheden met aangegeven nauwkeurigheid bekend zijn.

Het is stellig *niet* de bedoeling, dat al dit werk op één plaats gecentraliseerd zou worden; veeleer wordt een spreiding van deze werkzaamheden beoogd over verschillende universiteits- en industriële laboratoria, die daartoe door hun outillage en staf bijzonder geschikt zijn. Wel moet het van grote betekenis geacht worden, dat dergelijk werk vanuit een centraal punt gestimuleerd en gecoördineerd wordt.

b. Als vaste *medewerkers* dienen aan het C.I.P.C. verbonden te worden: een directeur met wetenschappelijke en organisatorische capaciteiten en enig technisch, analytisch en administratief personeel; daarnaast wordt aan een wisselend aantal wetenschappelijke medewerkers, in tijdelijk dienstverband (chemische en/of fysische kandidaten of doctorandi) een wel-omlijnde opdracht verstrekt, uit te voeren onder leiding van de directeur van het C.I.P.C. of van de hoogleraar of directeur, in wiens laboratorium de desbetreffende werkzaamheden verricht worden.

c. Het *werkprogramma* wordt telkenjare door Bestuur en Curatorium der Stichting vastgesteld. Bij voorkeur zullen die methodieken in studie worden genomen, die door een groot terrein van toepassingsmogelijkheden aantrekkelijk kunnen zijn voor zeer uiteenlopende laboratoria; daarbij zal in het algemeen het streven niet in de eerste plaats gericht zijn op de hoogst bereikbare nauwkeurigheid, doch zal, met inachtneming van de vereiste nauwkeurigheid, het accent vooral gelegd worden op een grote mate van betrouwbaarheid en praktische hanteerbaarheid.

Een als oriëntatie bedoeld schematisch programma voor elk der bovengenoemde punten a 1 t/m a 6 is in het ontworpen „vijfjarenplan” opgenomen.

d. Aangezien het leeuwendeel van de onder auspiciën der Stichting te verrichten werkzaamheden een algemeen wetenschappelijk karakter heeft, zullen de kosten grotendeels gedragen moeten kunnen worden door organisaties als Z.W.O., T.N.O., Ned. Chem. Vereniging, e.d. en een aantal algemeen belanghebbende industrieën; voorlopig zal slechts een relatief klein deel van de kosten bestreden kunnen worden uit opbrengsten van werkzaamheden in opdracht.

II. Curatorium, Bestuur en Donateurs.

a. De samenstelling van het Curatorium bleef in 1949 ongewijzigd als volgt:

Prof. Dr. H. R. Kruyt, voorzitter, tevens vertegenwoordigende de Centrale Organisatie T.N.O.

Dr. G. Berkhoff, secretaris, tevens vertegenwoordigende de Staatsmijnen in Limburg;

Prof. Dr. J. M. Bijvoet, namens de Koninklijke Akademie van Wetenschappen;

Dr. A. L. Bredée, namens de Algemene Kunstzijde Unie;

Prof. Dr. Ir. J. Coops, namens de Nederlandse Chemische Vereniging;

Prof. Dr. W. J. D. van Dijck, namens de Bataafsche Petroleum Maatschappij;

Ir. F. Donker Duyvis, namens de Hoofdcommissie voor Normalisatie in Nederland;

Prof. Dr. H. B. Dorgelo, namens het Koninklijk Instituut van Ingenieurs;

Prof. Dr. C. J. Gorter, namens de Nederlandse Natuurkundige Vereniging;

Dr. E. J. W. Verwey, namens Philips' Gloeilampenfabrieken;

Prof. Dr. J. P. Wibaut, als voorzitter van het Bestuur der Stichting.

b. Ook in de samenstelling van het *Bestuur* kwam in 1949 geen wijziging:

Prof. Dr. J. P. Wibaut, voorzitter;

Prof. Dr. Ir. J. Smittenberg, secretaris;

Dr. J. M. Stevels, penningmeester;

Prof. Dr. J. Th. G. Overbeek,

Ir. J. J. de Lange en

Dr. W. J. van Weerden.

c. Prof. Smittenberg vervulde in 1949 tevens de functie van „coördinerend bestuurslid”, een hem tijdelijk opgedragen taak, welke t.z.t. door de te benoemen directeur van het C.I.P.C. overgenomen zal moeten worden. Aangezien deze taak reeds in 1949 te veeleisend bleek voor iemand met een volbezette dagtaak, is besloten het coördinerende bestuurslid in 1950 te doen terzijde staan door een wetenschappelijk medewerker, die een deel van het redactionele werk en van de contact-besprekingen kan verzorgen. Dr. W. M. Smit is bereid gevonden deze taak op zich te nemen.

d. Ook in 1949 mocht de Stichting aanzienlijke *financiële steun* ontvangen van de Organisatie voor Zuiver Wetenschappelijk Onderzoek, de Nederlandse Chemische Vereniging, de Bataafsche Petroleum Maatschappij, de Staatsmijnen in Limburg, de Algemene Kunstzijde Unie en Philips' Gloeilampenfabrieken.

In 1950 zullen ook andere lichamen en industrieën aangezocht worden om door een bijdrage de verdere ontplooiing van het werk der Stichting mogelijk te maken.

III. Medewerkende Laboratoria.

a. Aan de werkzaamheden der Stichting werd in 1949 daadwerkelijk bijgedragen, nl. door het verlenen van leiding en gastvrijheid aan wetenschappelijke assistenten der Stichting, door de volgende laboratoria:

Laboratorium voor Organische Scheikunde der Universiteit van Amsterdam (Prof. Dr. J. P. Wibaut).

Scheikundig Laboratorium der Vrije Universiteit te Amsterdam (Prof. Dr. Ir. J. Coops);

van 't Hoff-laboratorium der Rijksuniversiteit te Utrecht (Prof. Dr. J. Th. G. Overbeek);

Laboratorium voor Analytische Scheikunde der Rijksuniversiteit te Utrecht (Prof. Dr. Ir. J. Smittenberg).

b. Ook ontving de Stichting van vele zijden medewerking bij een coöperatief onderzoek van de door haar geëntameerde nieuwe smeltpunts- en kookpuntsbepalingsmethodieken.

Aan dit onderzoek werd behalve door een drietal der bovengenoemde laboratoria ook deelgenomen door:

het Organisch-chemisch Laboratorium der Rijksuniversiteit te Utrecht,

het Koninklijke/Shell-Laboratorium te Amsterdam,

het Centraal Laboratorium der Staatsmijnen te Geleen, het Natuurkundig Laboratorium der N.V. Philips te Eindhoven,

het Laboratorium der N.V. Wed. D. S. van Schuppen te Veenendaal,

terwijl voorts het Analytisch Laboratorium van het Centraal Instituut voor Materiaal Onderzoek te Delft een gewaardeerde bijdrage leverde tot de fouten-discussie van dit coöperatief onderzoek.

c. Een eerste stap in de richting van een „Centraal Instituut” was de huisvesting van het administratieve centrum der Stichting, alsmede van enkele wetenschappelijke onderzoeken, in het kortgeleden geheel gerestaureerde laboratorium voor Analytische Scheikunde der Rijksuniversiteit te Utrecht. Weliswaar laat de te beperkte omvang van dit oude gebouw geen verdere uitbreiding van de aan de Stichting ter beschikking gestelde ruimte toe, doch er zijn plannen in bewerking voor een geheel nieuw gebouw, waarin ook voor onze Stichting aantrekkelijke perspectieven liggen.

IV. Beknopt overzicht der werkzaamheden.

De omvang van dit jaarverslag zou ver buiten het toelaatbare uitdijen, als we, evenals het vorig jaar, afzonderlijke verslagen over het onder auspiciën der Stichting verrichte wetenschappelijke werk aan dit verslag zouden toevoegen. Daarom moge hier volstaan worden met een beknopt overzicht, waarin de inmiddels verschenen of in bewerking zijnde rapporten geresumeerd worden.

a. *Methodieken voor de bepaling van fysisch-chemische constanten.*

a 1. Het coöperatief onderzoek van de door Dr. W. M. Smit in 1947 ontworpen apparaten voor de bepaling van het smeltpunt resp. kookpunt van chemische verbindingen heeft in 1949 plaats gehad, en werd uitvoerig beschreven in een rapport „Smeltpunts- en kookpunts-meting”, d.d. 27 Decemebr 1949, dat aan alle belangstellenden ter inzage gezonden wordt.

Het onderzoek, waaraan door acht laboratoria werd deelgenomen, leidde tot de volgende conclusies:

De apparaten als zodanig voldoen aan de gestelde verwachtingen: de „dupliceerbaarheid” van de smeltpunts- en kookpunts-bepalingen door één waarnemer is gekenmerkt door een standaard-afwijking van minder dan $\pm 0.1^\circ \text{C}$; het is echter wenselijk gebleken aan beide apparaten enkele weinig ingrijpende veranderingen aan te brengen teneinde de hanteerbaarheid te vergroten.

De „reproduceerbaarheid” der metingen (door verschillende waarnemers met verschillende apparaten en verschillende Anschütz-thermometers) wordt vnl.

beheerst door de nauwkeurigheid der Anschütz-thermometers. Bij het onderzoek is gebleken, dat deze nauwkeurigheid gewoonlijk verre overschat wordt. Ook na gelijktijdige ijking van alle bij het onderzoek betrokken Anschütz-thermometers in één laboratorium (Koninklijke/Shell-Laboratorium) bleken onderlinge afwijkingen van meer dan 0.2 à 0.3° niet tot de zeldzaamheden te behoren. Smeltpunts- en kookpunts-metingen met Anschütz-thermometers zijn daarom behept met standaard-afwijkingen van ± 0.2 tot $\pm 0.5^\circ \text{C}$, tenzij zeer bijzondere voorzorgsmaatregelen genomen worden bij de ijking en het gebruik der thermometers.

De oorspronkelijke voorstellen van Dr. W. M. Smit zullen nu binnenkort aan de hand van de opgedane ervaringen worden gereviseerd en daarna worden samengevat in de vorm van enkele ontwerp-normaalbladen, die de Stichting „Centraal Instituut voor Fysisch-chemische Constanten” aan de Hooftcommissie voor de Normalisatie in Nederland hoopt aan te bieden.

Het verheugt ons zeer, dat wij Dr. W. M. Smit bereid hebben gevonden, deze taak in nauw overleg met een commissie ad hoc uit het Bestuur der Stichting te verrichten.

a. 2. Het in September 1947 in het van 't Hoff-Laboratorium onder leiding van Prof. Overbeek aangevangen en in 1948 voortgezet onderzoek inzake nauwkeurige viscositeitsmeting met Ostwald-viscosimeters van kleine vloeistofinhoud kwam ook in 1949 nog niet tot afsluiting.

Aan de eerste collectie viscosimeters, geconstrueerd volgens een concept-voorschrift van Prof. Overbeek (in het vervolg aangeduid met „Ned. viscosimeters”) werd een tweede collectie toegevoegd van drie stellen met grotere vloeistofinhoud, vervaardigd volgens de gegevens in British Standard Specification 188, revised 1937 (aangeduid als „B.S. viscosimeters”).

Door uitvoerige vergelijkende proevenseries met deze dubbele serie viscosimeters kon aangetoond worden, dat de regelmatig geconstateerde systematische verschillen tussen twee ijk-systemen niet, of slechts voor een klein deel, veroorzaakt worden door verschillen in oppervlaktespanning of drainage, doch grotendeels het resultaat zijn van toepassing van te grote correcties voor de kinetische energie der uitstromende vloeistof. De zowel in het Engelse als in het Nederlandse voorschrift aanbevolen (theoretische) correcties blijken een factor 2 à 10 maal te groot te zijn. Door statistische bewerking van het thans beschikbaar cijfer-materiaal zal deze factor nog nauwkeuriger vastgesteld moeten worden.

Het gelijktijdig verrichte onderzoek naar de bruikbaarheid van rietsuiker-oplossingen als ijkvloeistoffen wees uit, dat onder bepaalde voorzorgen bevredigende resultaten verkregen kunnen worden, doch dat de algemeen gebezigde tabellen van Bingham en Jackson voor „40 %” en „60 %” suiker onderling een systematisch verschil geven, dat na afsluiting der andere metingen nader beoordeeld zal moeten worden.

Tenslotte kan vermeld worden, dat thans ook viscosimeters van het „vallende naald”-type in het onderzoek betrokken worden. Dit type is in vergelijking met het Ostwald-type in het voordeel door een kleiner vloeistofvolume, door de afwezigheid van oppervlaktespannings- en drainage-effecten, en door een kleine kinetische energierectie; daar tegenover

staan als nadelen de veel hogere constructieve eisen, die bij de vervaardiging gesteld moeten worden, en de gevoeligheid voor stofjes, e.d. De bouw van deze vallende-naald-viscosimeters in het van 't Hoff-laboratorium vordert gestadig.

Bij dit viscosimeter-onderzoek werd veel medewerking ondervonden van het Koninklijke/Shell Laboratorium te Amsterdam.

a 3. Op initiatief van onze Stichting is op de in September 1949 gehouden vergadering der „Union Internationale de Chimie” besloten tot aanbeveling van de volgende *normaal-temperaturen* en *-drukken*: 20° C als primaire normaal-temperatuur, 15 en 25° C als secundaire, en de reeks 0, 20, 40, 60, 80° C enz. als tertiaire; als normaal-drukken: 760, 100 en 20 mm Hg. Voor de keuze van *normaal-golflengten* bij metingen van brekingsindex en optische dispersie zal in het bijzonder de aandacht gevestigd worden op de heliumlijnen: 6678, 5876, 5016 en 4471 Å.

b. *Samenhang tussen fysisch-chemische grootheden en structuur van chemische verbindingen.*

b 1. Bij structuur-analytisch onderzoek van organisch-chemische verbindingen en bij de fysische analyse van mengsels van deze verbindingen wordt veelvuldig gebruik gemaakt van de *moleculaire refractie*, omdat deze met bevredigende nauwkeurigheid gehanteerd kan worden als een additieve grootheid: de moleculaire refractie der verbinding kan gevonden worden door sommering van de atoom- of atoomgroep-refracties (ook wel refractie-aequivalenten genoemd) der samenstellende bestanddelen. Daarbij worden nog steeds de door *Eisenlohr* in 1912 gepubliceerde refractie-aequivalenten en -*incrementen* gebezigd, hoewel de nauwkeurigheid en de betrouwbaarheid dezer waarden in vele gevallen twijfelachtig is.

In het Laboratorium voor Organische Scheikunde der Universiteit van Amsterdam wordt onder leiding van Prof. *Wibaut* reeds jarenlang gewerkt aan syntheses van en metingen aan organisch-chemische verbindingen, welke tot een nauwkeurige vaststelling van bepaalde refractie-aequivalenten kunnen leiden. Zo werden de aequivalenten voor de CH₃-groep en voor koolstof en waterstof afzonderlijk alsmede het increment voor een normale eindstandige dubbele binding nauwkeurig bepaald, terwijl sedert November 1948 onder auspiciën onzer Stichting een onderzoek gaande is naar *het increment voor een eindstandige dubbele binding, grenzend aan een methyl-vertakking*. Dit onderzoek verkeert nog geheel in het synthesestadium.

Aanvankelijk moest gewerkt worden volgens een omslachtige weg van niet minder dan acht trappen, waarbij eerst door koppeling van propionester en oxaalester, gevolgd door koolmonoxyde-afsplitsing, methylmalonester gesynthetiseerd wordt, welke ester vervolgens door koppeling met n-alkylbromide, verzeeping, decarboxylering, verestering en reductie overgevoerd wordt in een alcohol, die door pyrolyse tenslotte het gewenste alkeen kan leveren. Langs deze weg werden bereid: alpha-methyl-hexaanzure ester, alpha-methyl-octaanzure ester, en alpha-methyl-decaanzure ester.

Tijdens het onderzoek werd een tweede, aanzienlijk kortere weg gevonden, nl. de directe koppeling van alkylmagnesiumbromide in aetherische oplossing met methyllchloride.

Langs deze weg werden reeds gesynthetiseerd: 2-methyl-hexeen-1, 2-methyl-hepteen-1 en 2-methyl-deceen-1. Aan de zuivering van het eerste product werd de grootste zorg besteed; een opname van het infra-rode spectrum gaf geen indicaties van verontreinigingen meer. De zuivering van 2-methyl-hepteen-1 biedt nog moeilijkheden; die van 2-methyl-deceen-1 blijkt daarentegen bevredigend te verlopen.

Met het bepalen van de moleculaire refracties zal gewacht worden tot een grotere reeks verbindingen in voldoende zuivere toestand ter beschikking staat.

b 2. In September 1949 is in het Laboratorium voor Analytische Scheikunde te Utrecht een begin gemaakt met een onderzoek inzake *relaties tussen brekingsindex, dichtheid en structuur van homologe reeksen van organisch-chemische verbindingen* ter voortzetting van op dit gebied reeds gepubliceerd werk van Prof. *Smittenberg*. Het is mogelijk gebleken, de brekingsindex of de dichtheid van een tot een homologe reeks behorende koolwaterstof met c koolstofatomen te ontleenen aan een eenvoudige empirische formule van de gedaante:

$$x = x_{\infty} + k/(c + z)$$

waarin x de brekingsindex of de dichtheid van de betreffende koolwaterstof voorstelt, x_∞ de limietwaarde van x bij steeds toenemend aantal koolstofatomen c, en k en z empirische constanten.

De waarden voor x_∞ bleken voor verschillende reeksen identiek te zijn. Zo werd bijv. voor de reeksen van de normale alkanen, alkenen, alkylcyclopentanen, alkylcyclohexanen en benzeen-homologen voor de limietwaarde van de brekingsindex n_D²⁰ gevonden: n_∞ = 1.4752, en voor de limietwaarde van de dichtheid d₂₀: d_∞ = 0.8513. De beste waarden voor k en z van deze reeksen werden berekend op grond van vroeger gepubliceerde waarnemingen en nog enigszins verbeterd op grond van de meest recente gegevens van het „API-NBS-project 44”.

Aangetoond werd, dat een formule van dezelfde gedaante ook bruikbaar is voor homologe reeksen van alkynen, vetzuren en nitrillen, en dat ook voor deze verbindingen dezelfde limietwaarden voor n_∞ en d_∞ golden.

Thans wordt de temperatuur-afhankelijkheid van deze limietwaarden bestudeerd aan de hand van de (op dit gebied helaas zeer schaarse) literatuurgegevens, teneinde ook bij andere temperaturen dan 20° C de brekingsindex en de dichtheid van termen van homologe reeksen te kunnen berekenen.

Ook is een begin gemaakt met de studie van specifieke refracties en „refractiviteits-intercepten”, terwijl het voornemen bestaat, t.z.t. ook smeltpunten en kookpunten van homologe reeksen door empirische relaties van bovenaangegeven gedaante weer te geven.

c. *Zuivering en zuiveringsonderzoek van chemische verbindingen.*

c 1. Aangezien *rectificerende destillatie* in het laboratorium een der machtigste hulpmiddelen is voor de zuivering van organisch-chemische verbindingen, en de hantering van dit hulpmiddel in vele laboratoria voor verbetering vatbaar is, wordt onder auspiciën van de Stichting de uitgave van een *handleiding* voorbereid, waarin een beknopte doch wetenschappelijk verantwoorde inleiding gegeven wordt tot theorie en praktijk van het destillatie-proces, en waaraan tevens

enkele bouwtekeningen voor een drietal kolommen van uiteenlopende typen toegevoegd worden.

Deze handleiding, geheel belangeloos door Ir. Verheus van het Koninklijke/Shell-Laboratorium te Amsterdam ten behoeve van de Stichting geschreven, en aangevuld met gegevens, gebaseerd op experimenteel werk onder leiding van Prof. Coops in het Scheikundig Laboratorium der Vrije Universiteit te Amsterdam, is thans persklaar, zodat de verschijning kort na Pasen 1950 tegemoet gezien kan worden. *)

c 2. Ook wordt in het Scheikundig Laboratorium der Vrije Universiteit gewerkt aan de perfectionering van een *rectificeer-kolom met hoog scheidend vermogen*, gebouwd volgens het door Podbielniak in Amerika ontwikkelde „heligrid“-type.

In totaal werden tot nu toe vier kolommen van dit type gebouwd, variërend in lengte van 25 tot 125 cm. De gunstigste H.E.T.P.-waarde („height equivalent of a theoretical plate“) werd bereikt met een kolom van 45 cm lengte en 2.4 cm inwendige doorsnede: het schotelgetal van deze kolom bedroeg 28 (bij totale reflux), de toelaatbare gemiddelde verdampingssnelheid ca. 300 ml/h, de vloeistofinhoud („holdup“) ca. 20 ml.

Bijzondere zorg werd besteed aan de bouw van het kookvat met verwarmingsmantel, aan de thermische isolatie van de kolom, aan de constructie van koeler en aftapsysteem, aan de regeling der reflux-verhouding en aan het constant houden van de druk tijdens de destillatie.

Voor enkele toestel-onderdelen wordt nog naar verbetering gestreefd. Een afzonderlijk onderzoek wordt ingesteld naar het onderlinge verband tussen schotelgetal, drukverval en terugvloeisnelheid, zowel bij atmosferische als bij verlaagde druk.

c 3. In hetzelfde laboratorium is een prototype gereed gekomen van een *apparaat voor het opnemen van temperatuur-tijd-curven tijdens het smeltproces*, welk apparaat uitstekend blijkt te voldoen voor het zuiveringsonderzoek van kleine hoeveelheden stof

*) Deze handleiding is inmiddels verschenen en wordt franco toegezonden na ontvangst van f 2.75 op postgiro no. 437039 van de Penningmeester der Stichting C.I.P.C. te Eindhoven.

(ca. 200 mg). Met dit apparaat kan het temperatuur-traject van 0° tot ca. 230° C onderzocht worden. Er zijn thans een zestal exemplaren volgens dit prototype in aanbouw, welke door verschillende laboratoria beproefd zullen worden.

Ook is een nieuw apparaat gereed gekomen, waarvan verwacht wordt, dat het goede resultaten zal geven in het temperatuurtraject van -140° tot +20° C. Dit apparaat is veel gecompliceerder van constructie dan het hierbovengenoemde, o.m. doordat er naar gestreefd is, het gehele proces, dus het opwarmen en smelten van de vloeistof, ten opzichte van de directe omgeving volkomen adiabatisch te doen verlopen. De warmtetoevoer naar de te onderzoeken stof geschiedt daartoe niet vanuit het omringende bad, maar door middel van een constante elektrische stroom door een verwarmingsdraad, op zodanige wijze, dat smeltvaatje en omgeving steeds dezelfde temperatuur hebben. Door deze methodiek is het tevens mogelijk, uit de waarnemingen de *smeltwarmte* van de onderzochte stof te berekenen.

De bouw van dit apparaat is thans voltooid; met de metingen is een begin gemaakt.

Aan het einde van dit verslag past een woord van hartelijke dank tot Curatoren en donateurs der Stichting voor hun adviezen en financiële steun, tot directeuren en hoogleraren der medewerkende laboratoria voor de door hen belangeloos geschonken gastvrijheid en wetenschappelijke leiding en tot de wetenschappelijke assistenten voor hun toewijding en nauwgezette rapportage.

Het is aan de eendrachtige samenwerking van deze uiteenlopende groepen van personen en instellingen te danken, dat het werk onzer Stichting in deze moeilijke na-oorlogse jaren een begin van ontplooiing heeft kunnen krijgen.

De Secretaris van het Bestuur,
J. SMITTENBERG.

Utrecht, 24 Februari 1950.

Goedgekeurd in de vergadering van
het Curatorium der Stichting op
4 Maart 1950.

Nut Wetenschap en Techniek

Kunststoffen

677.472.9[633.15]

Vezels en kunsthars uit mais.

Mais is een der allerbelangrijkste landbouwproducten van N. Amerika, waarvan bijv. in 1946 de oogst 80.000.000 ton bedroeg, die in hoofdzaak voor dierlijke voeding dient, terwijl enkele speciale soorten ook in aanzienlijke hoeveelheden voor de menselijke voeding gebruikt of verwerkt worden. Hiertoe behoren bijv. „popcorn“, maisvlokken, „sweetcorn“ (om vers, in gekookten staat of in blik geconserveerd afgeknabbeld te worden), maisolie, maizena, etc. etc. tot de alom verbruikte artikelen.

Speciaal de verwerking tot maizena heeft tot gevolg gehad, dat uit de afval, maiskiemen, een belangrijke tafelolie gewonnen wordt, terwijl dan maisgluten, weer als afval van de tweede trap verkregen wordt. De aanzienlijke hoeveelheden van dit eiwit, die in het begin alleen maar in veevoer tot haar recht kwamen, vormden de aanleiding tot het zoeken naar wegen om er producten

van hogere waarde uit te maken. Langzamerhand voerde dat onderzoek tot resultaat.

Een der bestanddelen van de maisgluten is het eiwit „zeïne“ dat de zeer bijzondere eigenschap bezit van oplosbaar te zijn in aethyl- en in propyl-alcohol; dit feit geeft het een uitzonderlijke plaats onder de eiwitten. Een mengsel van deze beide alcoholen met 15% water erin wordt gebruikt om die gluten uit te trekken. Wat van de gluten overblijft dient voorlopig alleen ter verwerking in veevoer.

De oplossing bevat nog vele andere bestanddelen, die eruit verwijderd worden door mengen met het oplosmiddel hexaan. Hierdoor ontstaat een gezuiverde zeïne-oplossing in alcoholen. Natuurlijk wordt alles zorgvuldig van de hexaan en andere kostbare bestanddelen bevrijd. De verkregen zuivere zeïne-oplossing wordt bevroren van de oplosmiddelen en dan in water gegoten, waarin het eiwit als een draderige massa neerslaat, die goed uitgewassen, gedroogd en dan fijn vermalen wordt. Dit zeïne-poeder dient soms om het te mengen met kunsthars-pers-

poeder; hierdoor ontstaan voorwerpen, die uitstekend op de draaibank verder af te werken zijn.

Door de oplosbaarheid in alcoholen, glycol, glycol-esters, etc. kan dit merkwaardige eiwit dienen als vervangmiddel van schellak. Dit is een der redenen, dat het monopolie hiervan van India (en Siam) niet kan voeren tot zeer hoge prijzen. Zelfs bij de bereiding van gramofoonplaten is zeïne in plaats van schellak bruikbaar.

De zeïneoplossingen en emulsies (in alkalische zeepoplossingen) kunnen o.a. gebruikt worden voor het maken van films, gemengd met kunstharsen in lakken en verven, als plakmiddel en vooral ook in belangrijke soorten drukinkt.

Uit een dergelijke oplossing kan zeïne ook verwerkt worden tot zeer fijne draden. De oplossing wordt dan via spinbuisjes uitgespoten in water, waardoor — ongeveer op de wijze als bij de fabricage van rayon — draden ontstaan van onbeperkte lengte. Deze worden menigmaal gehard met formaldehyde, waardoor ze veel minder

water gaan opnemen. Natuurlijk is het ook mogelijk de continue vezels in stukken te knippen, waardoor het mengen met andere natuurlijke of kunstmatige vezels veel gemakkelijker wordt en de verwerking kan gebeuren op de normale textielmachines.

De eerste fabriek, die zeïnevezels maakt, heeft het garen de naam „vicara” gegeven. Dit product lijkt op wol en is vooral geschikt om met wol of andere vezels gemengd te worden. Het plan bestaat om er vooral badpakken en herenstoffen mee te gaan maken.

De productie is nog slechts in een beginstadium, maar de fabriek is van plan binnen enkele jaren jaarlijks bijna 10.000 ton ervan af te leveren. Zodra de productie in volle gang is, zal men het product in de normale praktijk kunnen proberen. De fabriek heeft vertrouwen dat de nieuwe producten een succes zullen blijken, hetgeen de grote kosten ervoor rechtvaardigt.

v. O.

Handel en Economie

382.5/6 : 66(42)

De import en export van chemicaliën van Engeland.

Het totale invoersaldo van Engeland is in 1949 £ 2 000 000.— lager geweest dan in 1948 en bedroeg £ 429 500 000.—. Dit is in de eerste plaats aan de chemische industrie te danken.

De uitvoer richtte zich vooral naar India, Pakistan, Australië, Zuid-Afrika, Ierland en verder naar Brazilië, Zweden Nederland en Argentinië.

De invoer betrof o.a. kalizouten, natronsalpeter, carbon-black, glycol, jodium en borax.

Onderstaande tabel geeft een overzicht hiervan met de voornaamste uitvoerproducten en importlanden:

(in miljoen £)	1948	1949
Uitvoer	83,58	89,09
Invoer	30,73	25,33
Uitvoersaldo	52,85	63,76
Uitvoer		
Geneesmiddelen	15,75	18,37
Verven en lakken	12,82	11,79
Org. Kleurstoffen	7,68	8,97
Ammoniumsulfaat	3,846	4,855
Insecticiden	3,992	3,253
Natronloog	3,286	2,807
Tetra-aethyllood	1,695	2,217
Soda en bicarbonaat	3,129	1,995
Kopersulfaat	1,047	1,641
Creosoot	1,760	1,534
Keukenzout	1,411	1,523
Invoer uit:		
U.S.A.	9,096	6,434
Duitsland	4,928	4,022
Frankrijk	2,171	3,760

Litteratuur: Chemie-Ingenieur-Techniek, 22, 161 (1950).
Mei 1950. E. L. Krugers Dagneaux.

631.83 : 339.45 : 338

Productie en verbruik van kalimeststoffen.

De behoefte aan kalimeststoffen wordt geheel gedekt door slechts enkele producenten. Men schat de totale reserves aan saline mineralen (welke 8— 50 % K₂O bevatten), op 5 milliard ton, waarvan de Oostzone van Duitsland 30 %, de Westzone 20 %, Palestina 23 %, Rusland 14 %, Frankrijk 6 %, Spanje 5 % en de U.S.A. 2 % bezitten.

Duitsland is reeds in 1861 met de productie van kali begonnen en bleef tot 1914 vrijwel de enige producent. In 1939 kwam nog 64 % van alle kali uit Duitse bodem. Men schat de productie van de Oostzone nu weer op 800 000 ton, een hoeveelheid, welke de Westzone in 1952/53 ook hoopt te produceren. In 1949/50 reekent men op 650 000 ton. Tijdens de oorlog heeft de Duitse top-productie 1.73 miljoen ton K₂O bedragen.

Ondanks het geringe percentage van de voorraden, neemt de U.S.A. de tweede plaats in; de eerste kali werd in 1930 geproduceerd; sedert 1941 is er een uitvoersaldo.

Spanje exploiteert zijn kalilagen van 1925 af, men verwacht in 1952 een productie van 250 000 ton. In Palestina zijn twee fabrieken, één is verwoest; momenteel is er geen productie door de oorlogshandelingen.

Tabel I.
Productie in 1939 en 1948.

(in 1000 ton K ₂ O)	1939	1948
Duitsland	1751	1350
U.S.A.	284	1036
Frankrijk	623	775
Spanje	26	152
Polen	85	0
Palestina	35	62
Rusland	122	700
Overige landen	25	20
Wereld	2744	3333

Polen leverde in 1938 meer dan 100 000 ton, doch alle kalimijnen zijn nu Russisch bezit geworden; men meldt de ontdekking van nieuwe kalilagen bij Poznan.

Tabel II.
Jaarlijkse consumptie.

(in 1000 ton K ₂ O)	1948/1949	1936/1938
Europa (buiten Rusland)	2060	
Duitsland	850	950
Frankrijk	400	260
Engeland	200	76
België en Luxemburg	125	66
Nederland	104	167
Amerika	1080	
U.S.A.	994	
Azië	106	
Japan	69	
Afrika	38	
Noord-Afrika	19	
Australië	9	
Wereld (buiten Rusland)	3220	2551

Van Rusland is momenteel niets bekend; in 1937 werd in de West-Oeral (bij Solikanisk) 266 000 ton gewonnen. Zeer geringe hoeveelheden kwamen nog uit Chili, Australië, Japan, Italië India en Abessinïe.

In Engeland en Canada is kali gevonden, doch het wordt nog niet geëxploiteerd.

Tabel I geeft een beeld van de productie in 1948 en ter vergelijking die in 1939 (Voor Palestina is de productie van 1947 opgegeven, voor Rusland is deze op 700 000 ton geschat).

De belangrijkste consumenten, welke alle kali moeten invoeren, zijn: Nederland, België, Denemarken, Engeland, Japan en Canada.

De jaarlijkse consumptie is weergegeven in tabel II. Hierbij komt dan nog de Russische consumptie, waarvan officieel niets bekend is, doch welke op 700 000 ton te schatten is. Hierdoor zou de wereldconsumptie op circa 4 miljoen ton per jaar komen.

Mei 1950.

E. L. Krugers Dagneaux.

Boekbesprekingen

614.3

Strohecker, R., Methoden der Lebensmittelmie. 3. Auflage. Berlin, 1949, Walter de Gruyter & Co., XI + 208 blz., 14 × 19 cm., 45 figuren, 16 tabellen. Prijs 12 DM.

De eerste druk van Stroheckers handboekje, welke van 1941 dateert, werd door wijlen Ir H. D. Steenbergen besproken in Chem. Weekblad 40, 11 (1943). Voor opzet en inhoud van het werkje moge daarheen verwezen worden.

Wat in deze nieuwe druk allereerst opvalt, is, dat er slechts ca. 10 literatuurverwijzingen van na 1941 in aan te treffen zijn. Men kan deze tekortkoming echter met clementie beschouwen, omdat het voor Duitse wetenschappelijke werkers zeker niet gemakkelijk is, om zich te oriënteren in de stroom van publicaties, verschenen sedert de veertiger jaren.

Bedenklijker is echter, dat ook onder de oudere verwijzingen praktisch geen enkele voorkomt naar tijdschriften als Analyst, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. en J. Assoc. Off. Agric. Chemists, terwijl zelfs de Zwitserse Mitteilungen Geb. Lebensm. Unters. u. Hyg. slechts bij hoge uitzondering geciteerd worden. Aangezien zeker ook in deze tijdschriften methodes aan te treffen zijn, die een nawerken stellig verdienen, moet aangenomen worden, dat Strohecker zich bewust beperkt heeft tot in Duitse laboratoria uitgewerkte werkwijzen. Hierdoor is de toepassing van het werkje beperkt tot werkboekje voor analystencursussen, M.T.-scholen en academische practica, alsmede voor kleinere routinelaboratoria. Ongetwijfeld zullen deze gebruikers met vertrouwen het boekje ter hand kunnen nemen.

De uitvoering van deze druk is keurig, het papier van redelijke kwaliteit.

D. A. A. Mossel.

* * *

165:5

E. F. Caldin M.A., Lecturer in Chemistry in the University of Leeds. The Power and Limits of Science, a philosophical study. Chapman & Hall Ltd., London, 1949, 196 pag., 14½ × 22½ cm, geb. 12 s. 6 d.

In een tijd, waarin de natuurwetenschap zich snel ontwikkelt en successen boekt van zeer verstrekkende betekenis voor de menselijke samenleving, successen die waarlijk „het aanschijn der aarde veranderen”, bestaat het reële gevaar, dat velen haar als de enige bron van kennis gaan beschouwen en haar betekenis ervan ook ten aanzien van filosofische kwesties overschatten. De schrijver zet in het eerste en tweede deel van zijn helder geschreven boek uiteen volgens welke methodes de natuurwetenschap tewerk gaat en tot welke soort kennis en conclusies zij dus in staat is te geraken. Het kernpunt in dit betoog is, dat elke fysieke theorie uit waarnemingen wordt afgeleid en men daarbij bouwt op het onwillekeurig aangenomen axioma, dat er orde in de natuur bestaat. De opgestelde theorie brengt een aspect van deze orde tot uitdrukking. De studie van het wezen der orde zelf en haar oorzaak behoort tot de metaphysica.

Het derde deel van het werk, waaraan de schrijver de titel „Applications” gaf, bevat drie hoofdstukken, Beauty and Science, Ethics and Science en Society and Science, terwijl in een aanhangsel een uiteenzetting wordt gegeven van het „cosmologisch” argument voor het bestaan van een eerste oorzaak.

Wij kunnen een ieder de lezing van Caldin's studie aanbevelen. Een bezinning op de belangrijke problemen, welke hierin aangeraakt worden, betekent ongetwijfeld geestelijk gewin.

J. F. Arens

* * *

541.1(075)

Grundriss der Allgemeinen und Physikalischen Chemie. Prof. Dr. W. Feitknecht, o. Professor der Chemie an der Universität Bern. Ernst Reinhardt Verlag A.G. Basel, 1949, 301 pp., 78 Abbildungen, 13 × 20,5 cm, geb. Zw.Fr. 8.60.

In het voorwoord merkt de schrijver reeds op, dat de bedoeling van een „Grundriss” is het wezenlijke van een bepaald gebied van een wetenschap zo kort mogelijk weer te geven. Dit komt mij niet geslaagd voor. Het aantal behandelende onderwerpen is zeer groot o.a. de gasvormige, vloeibare en vaste toestand, oplossingen en mengsels, kolloïdale systemen, thermochemie, chemisch evenwicht, chemische kinetica, electrochemie, photochemie, periodieksysteem en atoombouw en chemische binding.

Aan elk van de onderwerpen is echter een zo klein aantal pagina's gewijd, dat niet diep op de stof kan worden ingegaan. Voor iemand, die de stof kent is het veel te weinig, voor iemand, die het gebied niet kent, is het onvoldoende om een indruk van het desbetreffende gebied te krijgen.

Ik kan mij geen lezerskring in Nederland voorstellen, die enig nut van dit boekje zou kunnen hebben.

W. M. Mazee.

* * *

31:66.001.5.002.2

Statistical Methods in Research and Production with special reference to the Chemical Industry. Edited by Owen L. Davies, M.Sc., Ph.D. Published for Imperial Chemical Industries Limited by Oliver and Boyd, London—Edinburgh, 1949. Second edition revised, 16 × 26 cm, XII + 292 pp., prijs geb. 28 sh.

De bedoeling van de opzet van dit boek is, om in het bijzonder de statistische methodes, die van betekenis zijn voor de chemische industrie, te behandelen. Het komt ons voor, dat de schrijver daarin uitstekend is geslaagd. Toegelicht met talrijke voorbeelden worden o.a. frequentie-verdelingen, variantie-analyse, correlatie en regressie, steekproeven en controle-kaarten uitvoerig behandeld. De indeling en onderverdeling zijn zeer overzichtelijk en het werk is keurig uitgevoerd.

J. D. Jansen.

* * *

Korte economische berichten

De Nederlandse in- en uitvoer in Mei 1950.

	Invoer ¹⁾ × f 1 miljoen	Uitvoer ¹⁾ × f 1 miljoen	Dekkings- percentage
Januari—Mei 1938	582	418	72
idem 1949	2.206	1.374	62
idem - 1950	3.018	1.854	61
April 1950	644	367	57
Mei 1950	663	377	57

Voorals de import van suiker, minerale oliën, ertsen en hout was aanzienlijk groter dan in de voorgaande maand. De invoer van cacao's en granen was daarentegen belangrijk geringer.

De export van aardappelen, bloembollen en planten vertoonde een daling als gevolg van normale seizoenverschillen.

P. E. Z.

¹⁾ Zonder pakketpost en diamant.

Opheffing van de consentgeldregelingen der Rijksbureau's voor Handel en Nijverheid.

De Minister van Economische Zaken heeft besloten over te gaan tot het opheffen van de consentgeldrekeningen der Rijksbureau's voor Handel en Nijverheid.

In de Staatscourant van 29 Juni 1950 is een beschikking gepubliceerd, waarbij de desbetreffende uitvoeringsbeschikkingen van het Distributieheffingsbesluit 1946 worden ingetrokken.

Als gevolg hiervan vervallen per 1 Juli a.s. de heffingen bij afleveringen door producenten naar het binnenland en bij export. Met betrekking tot de heffingen bij invoer vervalt het consentgeld terzake van invoer, waarvoor na 30 Juni a.s. invoervergunningen voor „gezien” zijn gemerkt.

P. E. Z.

Allerlei nieuws

op chemisch en aanverwant gebied

Europese deskundigen zullen de Amerikaanse chemische industrie bestuderen. De Organisatie voor Europese Economische Samenwerking te Parijs deelt mede, dat de Raad van de O.E.E.S. heeft besloten de E.C.A. aan te bevelen om onder het programma voor technische bijstand, dat een onderdeel vormt van de Marshall-hulp, vijf groepen van Europese deskundigen naar de Ver. Staten te zenden voor het bestuderen van verschillende aspecten der Amerikaanse chemische industrie. Deze groepen zouden de volgende onderwerpen moeten bestuderen:

1. De verhouding tussen de onderzoekingslaboratoria en de chemische industrie. De voornaamste opdracht zou zijn het bestuderen van de organisatie en de inrichting van dergelijke laboratoria en hun betrekkingen met de industrie. Tevens zullen bepaalde ontwikkelingen van de moderne natuurwetenschappen worden bestudeerd.

2. De moderne chemische apparatuur. De modernisering van de Europese fabrieken, voorzover het de toepassing en het onderhoud van de chemische apparatuur betreft, is van belang om het hoofd te kunnen bieden aan de wereldconcurrentie. De nieuwste werkwijzen bij het transport en de behandeling van zware chemische producten zijn in deze studie inbegrepen.

3. De chemische producten, verkregen uit olie. Het belang voor de economie der deelnemende landen van het gebruik van stoffen, welke worden verkregen uit olie, zowel voor de productie van goedkopere goederen als voor het ter hand nemen van de productie van goederen, welke tot nu toe uit het dollar-gebied moesten worden geïmporteerd, wordt door het besluit van de Raad om deze speciale studie aan te bevelen, bevestigd.

4. De synthetische reinigingsmiddelen en nevenproducten voor textiel en leder. In deze industrie is in Amerika een ommekeer teweeg gebracht door het gebruik van basis-producten, welke worden verkregen uit olie; de ontwikkeling hiervan in Europa zou grotere exportmogelijkheden met zich mee brengen, vermindering van dollaruitgaven en betere resultaten bij de behandeling van textiel en leder.

5. De verontreiniging van water en lucht, ten gevolge van de chemische industrie. Deze studie heeft zowel hygiënische als economische aspecten. Het oplossen van problemen welke verband houden met de verontreiniging van lucht en water zou een daling van de productiekosten tot gevolg hebben.

Het uitzenden van de groepen zal door de O.E.E.S. worden geregeld. Uitvoerige programma's van de uit te voeren werkzaamheden zullen in samenwerking met de E.C.A. worden opgesteld, en de leden van de groepen zullen overeenkomstig voorstellen van de betrokken deelnemende landen worden uitgekozen. Na hun terugkeer uit de Ver. Staten zullen de deelnemende deskundigen aan de O.E.E.S. rapport uitbrengen over de resultaten van hun onderzoek, waarna de O.E.E.S. zal overwegen hoe hun aanbevelingen en adviezen het best in praktijk kunnen worden gebracht. Het volledige rapport zal eventueel in alle O.E.E.S.-landen voor publicatie beschikbaar zijn.

P. E. Z.

Algemeen Directeur Titan Co.

De heer Erik Anker te Fredrikstad (Noorwegen), die van 1930—1935 directeur was van de Société Belge du Titane S.A. te Brussel, is door de National Lead Company te New York benoemd tot Algemeen Directeur van TITAN CO. A/S te Fredrikstad in Noorwegen, in welke functie hij tevens de leiding heeft van de titaan-belangen van de National Lead Company in Europa; als zodanig treedt hij op als opvolger van de heer G. Jebsen.

De heer E. Anker is tevens President-Commissaris van TITAN N.V. te Rotterdam.

Benoeming Directeur-Generaal van de Energievoorziening.

Bij K.B. d.d. 20 Juni j.l. No. 23, is Dr. E. L. Kramer met ingang van 1 Juni 1950 benoemd tot Directeur-Generaal van de Energievoorziening in de vacature, welke was ontstaan door het bereiken van de pensioengerechtigde leeftijd van Ir. G. J. T. Bakker.

P. E. Z.

T.N.O. Verslag 1948—1949. Dit in luxe uitvoering verschenen korte verslag van de werkzaamheden van de organisatie voor Toegepast-Natuurwetenschappelijk onderzoek in de jaren 1948 en 1949 is speciaal bedoeld om T.N.O. met de buitenwereld en de binnenwereld met T.N.O. nader in contact te brengen. In een aantal goed geschreven hoofdstukken, welke bestemd zijn voor mensen, die niet veel tijd en geduld hebben voor het lezen van uitvoerige geschriften, geeft de samensteller, Ir. S. H. Stoffel, een interessant beeld van de organisatie T.N.O. en van haar werkzaamheden.

Het geheel op kunstdrukpapier, 56 bladzijden, 30 × 21½ cm tellende, met talrijke illustraties verlichte verslag, dat voorzien is van een decoratieve, glanzende omslag in kleurendruk is verkrijgbaar bij het Bureau T.N.O., Koningskade 12, 's-Gravenhage, tel. 776090.

Personalia

Aan Dr. C. W. Lindeijer, wonende te Delft, is door H. M. de Koningin de „Verzetster Oost-Azië 1942—1945” toegekend.

* * *

Op 20 Juli a.s. herdenkt Ir. C. J. Snijders de dag, waarop hij 25 jaar geleden in dienst trad van de N.V. Algemene Kunstzijde Unie te Arnhem.

* * *

Aan de Universiteit te Amsterdam is bevorderd tot doctor in de wis- en natuurkunde op proefschrift „Onderzoekingen over de emulsiecalibratie voor de quantitative spectrochemie” de heer E. H. Cohen, apotheker, geboren te Haarlem. Idem, op proefschrift „De kathodische reductie van molybdeen-zuur, de heer G. Jongh, geboren te Wormerveer. Idem, op proefschrift „De ozonolyse van pyrrool en enige homologen in verband met de bindingstoestand van het molecuul, de heer A. R. Guljé, geboren te Paramaribo.

* * *

Aan de Universiteit te Leiden is bevorderd tot doctor in de wis- en natuurkunde, op proefschrift „Order-disorder in hexagonal lattices” de heer R. M. F. Houtappel, geboren te Maas-tricht; idem, op proefschrift „Roentgenographisch onderzoek van complexe verbindingen tussen twee eenwaardige halogeniden”, mejuffrouw C. Brink, geboren te Rolde.

* * *

Aan de Universiteit te Utrecht is cum laude bevorderd tot doctor in de wis- en natuurkunde op proefschrift „Het werkings-mechanisme van sulfanilamide” de heer P. G. de Haan, geboren te Arnhem; idem, op proefschrift „Roentgenografische structuur-bepaling van het strychnine molecuul”, de heer J. Ch. Schoone, geboren te Sloten.

Aan de Universiteit van Amsterdam is geslaagd voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak scheikunde, de heer H. J. M. Lips.

Aan de Vrije Universiteit te Amsterdam is geslaagd voor het candidaalexamen wis- en natuurkunde, letter e, de heer A. Davidse.

Aan de Universiteit te Groningen zijn geslaagd voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak scheikunde, de heren J. C. Beunder, K. Kloosterziel (cum laude) en E. Meinsma; idem, voor het candidaalexamen wis- en natuurkunde, letter f, de heren J. G. Bouman, M. Daum en H. Vieregge; idem, letter g, de heer C. J. Hogendijk; idem, letter l, de heer H. J. Hooghoudt.

Aan de Universiteit te Leiden zijn geslaagd voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak pharmacie, de heren J. J. Huizinga, A. F. J. Messchaert, H. P. Posthumus en J. A. H. L. Willemse; idem, hoofdvak scheikunde, mevrouw F. Th. de Graaff-v. d. Walle en de heer R. A. Vroom; idem, zijn geslaagd voor het candidaalexamen wis- en natuurkunde, letter f, de heren P. van Dijk, J. N. Leget; idem letter l, mejuffrouw I. C. M. Coremans en de heer E. L. Ten.

Aan de Universiteit van Amsterdam is geslaagd voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak pharmacie, de heer G. Eykel; idem, zijn geslaagd voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak scheikunde, mejuffrouw N. v. d. Weel (cum laude) en de heren A. H. Bloksma, M. Th. Brabander, B. Leijnse, Ph. I. Monnikendam, J. H. Veen en E. Wijnmalen.

Aan de Universiteit te Utrecht is geslaagd voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak scheikunde, de heer M. Kruziener; idem is geslaagd voor het candidaalexamen wis- en natuurkunde, letter g, de heer H. G. Peer; idem, letter l, de heer J. F. M. de Bont, idem zijn geslaagd voor het candidaalexamen wis- en natuurkunde, letter f, de heren W. S. van der Bijl en A. F. Corsmit.

Verenigingonieuws

Mededelingen van het Secretariaat

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

Nieuwe leden.

De in het Chemisch Weekblad van 13 Mei 1950 onder 136 t/m 139 genoemde leden zijn thans aangenomen als buitengewone leden.

Candidaat-lid.

157. Michel (Ing. chim. G.), Lyon, Rhône (France), faculté des Sciences; voorgesteld door Drs. A. P. Jansen te Amsterdam en Dr. A. C. van der Linden te Haarlem.

104^e ALGEMENE VERGADERING

der

NEDERLANDSE CHEMISCHE VERENIGING

op 19, 20 en 21 Juli a.s.

te GRONINGEN.

Voor het volledige programma zij men verwezen naar Chemisch Weekblad 46, pagina's 431, 485 (1950).

De programma's der sectie-vergaderingen zijn opgenomen in Chemisch Weekblad 46, 488 (1950). Het programma van de Sectie voor Organische Chemie is opgenomen in dit blad, pg. 527.

Examens voor Analyst

De aanmelding voor de Analystexamens tweede gedeelte voor diploma A, B en eerste en tweede gedeelte voor diploma F sluit heden.

De aanmelding voor het materiaalanalystexamen, tweede gedeelte, diploma D, sluit op 7 Augustus 1950 (zie voor de voorwaarden tot deelneming Chem. Weekblad 46, 487 (1950)).

Commissies

Commissie voor Uitgebreidere Theoretische Kennis van Gediplomeerde Analysten (Commissie U.T.K.).

De aanmelding voor deze tentamens sluit op 30 Juli a.s. Zie voor de voorwaarden tot deelneming Chemisch Weekblad van 1 Juli, blz. 488.

Voor de eisen voor deze tentamens zij men verwezen naar Chemisch Weekblad 46, 433—435 (1950).

Secties

Sectie voor Organische Chemie.

Vergadering op Vrijdag 21 Juli in de collegezaal van het Fysiologisch Laboratorium, Bloemsingel 1, te Groningen. Aanvang 9.45 uur precies.

Agenda:

1. Opening en huishoudelijk gedeelte o.a. jaarverslag 1949 door de Secretaris alsmede Rekening en verantwoording van de penningmeester over 1949.
2. W. Berends: „De bestudering van het mechanisme van de vorming van aminozuren met behulp van isotopen” (voornamelijk een overzicht betreffende het onderzoek van Ehrensvald).
3. D. H. W. den Boer: „Enige practische ervaringen bij het werken met de isotopen van C en N.”
4. B. G. van den Bos: „De pyrolyse van radio-actief aethylformiaat.”

De penningmeester doet een beroep op de leden om hun contributie voor 1950 (f 1.—) over te schrijven op postrekening no. 230128 van Dr. J. Strating te Groningen. Door spoedige overschrijving bespaart U hem veel werk en U zelf de inningskosten.

De penningmeester,
J. STRATING.

Mededelingen van verwante verenigingen

Nederlandse Natuurkundige Vereniging.

Internationale Conferentie over „Spectroscopy at radiofrequencies”, Amsterdam, 18—23 September 1950.

Onder auspiciën van de Nederlandse Natuurkundige Vereniging en met steun van de „International Union of pure and applied physics” zal van 18—23 September in het Indisch Instituut, Mauritskade 63, Amsterdam-O., een internationale Conferentie over „Spectroscopy at radiofrequencies” worden gehouden. Voor leden van de Nederlandse Chemische Vereniging bestaat gelegenheid als introducè aan de conferentie deel te nemen. Zij dienen zich daarvoor te wenden tot de Secretaris, Prof. J. de Boer, Bunsenstraat 98, Amsterdam-O.

Deze conferentie zal 10 algemene voordrachten omvatten, waarvoor de sprekers zijn uitgenodigd, en enige Korte mededelingen, waarvan de secretaris spoedige opgave verzoekt.

Tot nu toe zijn 14 Korte mededelingen binnengekomen:

Voorlopig programma:

Maandag 18 September.

10.30—14.30 uur: Opening session. Paramagnetic resonance.
14.30—16.00 uur: Short communications.

Dinsdag 19 September.

9.30—11.00 uur: Ferromagnetic resonance.
11.00—12.00 uur: Short communications.

Woensdag 20 September.

9.30—11.30 uur: Nuclear resonance.
11.30—12.00 uur: Short communications.

Donderdag 21 September.

9.30—10.15 uur: Experimental methods.
10.15—12.00 uur: Short communications.

Vrijdag 22 September.

9.30—11.30 uur: Atomic and molecular spectra.
11.30—12.00 uur: Short Communications.

De sectievergaderingen worden gehouden in het Natuurkundig Laboratorium.

Zaterdag 23 September.

9.30—10.30 uur: Nuclear properties.
10.30—11.30 uur: Short communications.
11.30 uur: Closing of the Conference.

Voor Dinsdag-, Donderdag- en Zaterdagmiddag staan excursies op het programma.

Symposium „Physica der Vezelstoffen”.

Voorlopige aankondiging van het Symposium „Physica der Vezelstoffen”, te houden in de Geheerzaal van het Research Laboratorium van de AKU, Tivoliilaan, Arnhem op 5 en 6 October 1950.

Programma:

1e Symposiumdag 5 October:

10.30—11.15 uur: P. H. Hermans: Inleiding.
11.15—12.00 uur: J. M. Goppel: Textielvezels, fysisch gezien.
12.00—12.20 uur: Discussie over de twee voordrachten.
12.20—13.45 uur: Lunch.
13.45—14.30 uur: A. Weidinger: De röntgenografie van vezelstoffen.
14.30—15.30 uur: D. ter Haar: Phenomenologische discussie van deformatie van vezelstoffen.
15.30—15.45 uur: Discussie over de twee voordrachten.
15.45—16.15 uur: V. E. Gonsalves: Longitudinale slijting van elementaire vezels.
16.15—16.45 uur: H. L. Röder: Het gedrag van vezels bij glijden.
16.45—17.00 uur: Discussie en sluiting.

2e Symposiumdag 6 October:

10.00—10.45 uur: J. R. H. van Nieuhuis: Fysische problemen in Textiel Research.
10.45—11.15 uur: F. H. Hermans: Onregelmatigheidsmeting van londen, voor-garens en garens.
11.15—11.30 uur: Pauze.
11.30—12.00 uur: R. van Nes: Het hoog-frequent drogen van rayonkoeken en wikkels.
12.00—12.30 uur: H. J. Selling: Het drogen van textielmaterialen m.b.v. infra-rode stralen.
12.30—12.45 uur: Discussie.
12.45—14.15 uur: Lunch.
14.15—14.45 uur: V. E. Gonsalves: Inleiding tot het bezoek aan het Fysisch Laboratorium van het AKU Research Laboratorium.

Het Symposium „Physica der Vezelstoffen” zal in de eerste plaats gehouden worden voor Physici in het algemeen, teneinde kennis te nemen van fysische problemen in textielwetenschap en techniek. In het bijzonder voor de jongere physici zal het leerzaam en nuttig kunnen zijn te vernemen, hoe veelzijdig en diepgaand deze problemen zijn en hoeveel werk er op dit gebied nog te verrichten is.

Met het oog op het beperkt aantal plaatsen wordt degenen, die belangstelling hebben voor het bijwonen van het Symposium, verzocht daarvan reeds thans voorlopig kennis te geven aan Dr. Ir. V. E. Gonsalves te Arnhem. Dit geldt eveneens voor belangstellende niet-leden van de N.N.V.

Een tweede definitieve aankondiging met aanmeldingskaart, waarop ook gelegenheid zal zijn voor aanvraag logies, opgave van deelneming aan maatlijden enz., zal later (vermoedelijk begin September) worden verzonden.

Op de 1e Symposiumdag zal een eenvoudige lunch tegen redelijk lage prijs verkrijgbaar zijn, op de 2e Symposiumdag zal door de AKU een lunch worden aangeboden.

Aan ieder, die tot het symposium kan worden toegelaten, zal daarvan vóór 1 October a.s. mededeling worden gedaan.

V. E. Gonsalves, secretaris.

Mededelingen van verschillende aard

Centraal Instituut voor Voedingsonderzoek T. N. O. Catharijnesingel 61, Utrecht.

Met ingang van 1 Juli 1950 is het C.I.V.O. verhuisd van Catharijnesingel 59 naar

Catharijnesingel 61, te Utrecht, telefoon 13913.

Ir. J. Straub en medewerkers zijn nu ook onder dit nummer bereikbaar.

Het adres van de afdeling Visserijproducten (Dr. C. J. H. van den Broek) blijft voorlopig nog Catharijnesingel 59, telefoon is echter ook: 13913.

Wij ontvingen:

Van E. I. du Pont de Nemours & Company Inc., Wilmington 98, Delaware: Neoprene note book, facts about neoprene for the engineer, no. 45, April 1950.

Van Research Information Service 509 Fifth Avenue, New York 17, N.Y., Research Bulletin 46, een prijslijst van ca. 333 rapporten over kleurstoffen van de I.G. Farbenindustrie.

Mededeling no. 73 van het Proefstation voor de wasindustrie. Onderzoek naar de bruikbaarheid van een viertal fluorescerende blauwmiddelen voor de wit- en bontwas, door Mej. C. J. Seigers en K. J. Nieuwenhuis.

Het jaarverslag over het boekjaar 1949 van de Koninklijke Zwavelzuurfabrieken v/h Ketjen N.V. Amsterdam

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:

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

Verfkronek 1948, no. 4 en 6; 1949, no. 1 en 11.

Rahn, O. Physiology of Bacteria 1932.

Ter overneming aangeboden:

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.

Handcentrifuge, middellijn 48 cm, 12 bussen.

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. 27.

Chemische Fabriek in de provincie Z.-Holland zoekt een chemicus (Drs. of Dr.) voor de leiding van een laboratorium en pilot-plant op organisch gebied.

Bij de C.A.V. „De Onderlinge Pharmaceutische Groothandel” G.A. te Utrecht is een vacature voor een waarnemend chef van het analytisch en Bedrijfslaboratorium.

Gevraagde betrekkingen

838: Scheikundig ingenieur, diploma Delft 1925, met jarenlange ervaring in de suikerindustrie op Java en in India en de laatste jaren werkzaam geweest zijnde in ambtelijke functies, zou zich gaarne geplaatst zien in een chemisch-technische functie bij een middelgroot bedrijf. Ook genegen op ander terrein werkzaam te zijn.

839. Dr. Scheikunde, phys. chemicus, met enige org., anal. en electrochemische ervaring, 35 jaar, 4 jaar bedrijfsleider groot bedrijf en 4 jaar research metalen, zoekt verandering van betrekking.

Verbetering

In de Balans per 31 December 1949 zoals deze is afgedrukt in Chem. Weekblad 46, 466 (1950) staat als som der Geldmid-delen f 40.94.23. Dit moet zijn f 40.494.23.

Het bedrag der begrote Diverse onkosten (cliché's enz.) van de Exploitatierkening van het Chemisch Weekblad over 1949 — zie Chem. Weekblad 46, 465 (1950) — is f 1.500.—.

Agenda van vergaderingen

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