

CHEMISCH WEEKBLAD

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

Hoofdredacteur: Dr. W. P. JORISSEN, Leiden, 37 Burgemeester Wasstraat, Telefoon 1449

Redactie-Commissie: Dr. H. J. Prins, scheik. ing., Dr. A. van Rossem, scheik. ing., J. Rutten, scheik. ing., Dr. G. L. Voerman

D. B. CENTEN's Uitgevers-Maatschappij, Amsterdam, O.Z. Voorburgwal 115, Telefoon 48695

INHOUD: Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Contributies, enz. 1924. — Kolloïdchemische Sectie. — Sectie voor Brandstofchemie. — Jaarverslag van de Historische Commissie over 1923. — Rekening en verantwoording van de Nederlandsche Chemische Vereeniging over het jaar 1923. — Balans op 1 Jan. 1924. — Dr. J. Lifschitz, Moderne opvattingen der chemiluminescentie en verwante fenomenen. — Boekaankondigingen. — Chemische Kringen. — Personalialia, enz. — Ingekomen verhandelingen. — Ter bespreking ontvangen boeken. — Ontvangen brochures, enz. — **Correspondentie**, enz. — Vraag en aanbod.

MEDEDEELINGEN VAN HET ALGEMEEN BESTUUR DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

Aangenomen als leden:

C. A. de Looze, scheik. ing., Goes, dir. R. H. B. S.
M. Voogd, scheik. ing., Rotterdam, Dijkstraat 69, scheik. bij
de Soda- en Chemicaliënfabriek v/h. Kortman en Schulte.

Aangenomen als buitengewoon lid:

J. P. Werre, chem. cand., Den Haag, Theresiastraat 37.

Candidaat-lid:

J. Meulenhoff, scheik. ing., Zaandam, Prins Hendrikkade 24;
voorgedragen door Dr. Ir. P. van Groningen, Delft en Dr.
Ir. P. H. Hermans, Delft.

Candidaat-buitengewoon lid:

A. C. van Wijk, cand. scheik. ing., Delft, Binnenwatersloot 16;
voorgedragen door W. F. Brandsma, scheik. ing., Delft en
B. Wigtersma, scheik. ing., Haarlem.

Adresveranderingen:

C. M. Dhont, Amsterdam, Nic. Maesstraat 138.
Mej. G. F. M. J. van Gelder, scheik. ing., Delft, Maarten
Trompstraat 4.
Dr. B. C. P. Jansen, Weltevreden (Java), Kramatlaan 9.
Mej. J. Sonneveld, scheik. ing., Vlaardingen, Hofsingel 64.

Adresverbetering:

C. van Rede Jr., cand. scheik. ing., Rotterdam, Esschenlaan 24.

* *

Rubriek voor vacante en gezochte betrekkingen.

Binnenkort zal in het Chem. Weekblad een rubriek worden geopend voor vacante en gezochte betrekkingen voor chemici. In samenwerking met de Vereeniging van de Ned. Chemische Industrie, zal door het Bestuur der Ned. Chemische Vereeniging een circulaire worden verspreid om de Nederlandsche industrieën op te wekken om, voor zoover ze een chemicus voor hun bedrijf zoeken, gebruik te maken van deze rubriek en tevens van de advertentie-kolommen van het Chemisch Weekblad.

Chemici, leden der Ned. Chemische Vereeniging, welke posities zoeken, of van positie wenschen te veranderen, worden eveneens verzocht aan den secretaris van de Ned. Chemische Vereeniging hun adres op te geven, onder toevoeging van den werkkring, waarvoor ze bij voorkeur, mede in verband met hunne practische ervaringen, in aanmerking wenschen te komen. Zij kunnen des-

gewenscht in vertrouwelijke mededeelingen, nadere bijzonderheden mededeelen, welke niet gepubliceerd mogen worden. Namen van bepaalde personen worden uit den aard der zaak niet in het Chemisch Weekblad medegedeeld. De Secretaris der Ned. Chemische Vereeniging dient als bemiddelaar tusschen werkzoekenden en werkgevers.

* *

De Secretaris verzoekt den *Buitengewonen leden* hem mede te deelen, wanneer zij, ingevolge art. 7 van het H. R., geacht kunnen worden tot het gewone lidmaatschap te zijn overgegaan.

Ook zij, die een officieele aanstelling als onbezoldigd assistent hebben, worden in het algemeen geacht te voldoen aan de voorwaarden van Art. 6 der Statuten en Art. 1 H. R.

Ir. B. WIGERSMA, secretaris, Haarlem,
Eindhovenstraat 33, telef. 3338.

Contributies, enz. 1924.

De gelegenheid tot het betalen der contributies, enz. over 1924 per postwissel, of desgewenscht per chèque op de rekening van de Nederlandsche Chemische Vereeniging bij Scheurleer & Zoonen's Bank te Delft, blijft nog open tot 10 April a.s.

Over de dan nog niet betaalde bedragen zal in de week tusschen 12 en 19 April per postquintantie worden beschikt (incassokosten 30 ct.).

De Penningmeester,
A. VAN ROSSEM.

Kolloïdchemische Sectie.

Hun, die op de eerste bijeenkomst van de Kolloïdchemische Sectie op 25 April te Nijmegen, een mededeeling wenschen te doen, wordt verzocht hiervan vóór 4 April kennis te geven aan ondergeteekende.

H. J. C. TENDELOO,
Korte Nieuwstraat 11, Utrecht.

Sectie voor Brandstofchemie.

Tot de sectie is als lid toegetreden:

Dr. L. C. Janse, scheik. b. d. Bond van coöp. zuivelfabr. in
Friesland, Leeuwarden.

Cl. G. DRIESSEN, secr.
Warmonderweg 17, Oegstgeest.

Jaarverslag van de Historische Commissie over 1923.

Gedurende 1923 werden voor de bibliotheek geen boeken aangeschaft.

H. R. BRUINS, Secretaris.

CHEMISCHE VEREENIGING OVER HET JAAR 1923.

Uitgaven.		Rekening.		Begrooting.	
<i>Algemeen Bestuur.</i>					
oelage Secretaris	f 1.200 —			f 1.200 —	
" Penningmeester	" 400 —			" 400 —	
ureakosten Penningmeester	" 279 95			" 350 —	
ureakosten Secretaris	" 1.036 50			" 400 —	
eis- en verblijfkosten Alg. Bestuur	" 579 65			" 800 —	
osten van Vergaderingen	" 452 15	f 3.948 25		" 800 —	f 3.950 —
<i>Commissiën.</i>					
conomische Commissie	f 160 75				
arief "	" 163 56				
ijdschriften "	" 92 45				
nderwijs "	" 154 94				
ctrooibelangen "	" 360 —				
hem. Raad	" 75 59	" 650 89		" 800 —	
<i>Analysten Examen.</i>		" 2.146 30		" 3.500 —	
acantie-cursussen				" 500 —	
<i>Publicatiën.</i>					
<i>Algemeene kosten.</i>					
oelage Hoofd-redacteur	f 2.400 —			f 2.400 —	
nkosten & assist. Redactie	" 1.960 42			" 1.400 —	
eiskosten Redactie-Commissiën	" 147 82 ⁵	" 4.508 24 ⁵		" 200 —	" 4000 —
<i>II Chemisch Weekblad.</i>					
47 exemplaren ad f3.—	f 3.741 —			f 3.900 —	
6 pp. ext. omv. ad f13.— per pg.	" 3.068 —			" 1.500 —	
egister Chem. Weekblad	" 455 —			" 375 —	
onorarium "	" 2.169 26			" 3.500 —	
lichés	" 246 80			" 500 —	
extra porti buitenl. leden	" 154 96	" 9.835 02		" 150 —	" 9.925 —
<i>III. Chemie en Industrie.</i>		" 760 —			
<i>IV. Chemisch Jaarboekje.</i>		" 310 80			" 800 —
<i>V. Recueil d. Travaux Chim. d. P. B.</i>					
50 exemplaren contract. omvang	f 5.100 —			f 5.500 —	
1/2 vel extra omv. incl. 25 extra exempl.	" 4.050 —				
ertaalkosten	" 2.451 12			" 3.000 —	
orti binnen- & buitenl. leden	" 552 02			" 450 —	
lichés	" 519 12	" 12.672 26		" 500 —	" 9.450 —
<i>Lidmaatschappen en Bijdragen.</i>					
ontr. Vereen. tot opl. chem. hulppersoneel	f 10 —			f 10 —	
" " v. d. Ned. Chem. Industrie	" 25 —			" 25 —	
" Union Intern. de Chem.	" 160 50			" 350 —	
" Ver. Document. & Regist.	" 25 —				
ibs. Tables Annuelles	" 100 —	" 320 50			" 385 —
ternationale Vertegenwoordiging		" 474 73			" 350 —
<i>Onvoorziene Uitgaven.</i>					
jdridge Schreinemakers huldiging	f 10 —				
ekening Sijthoff extra vellen '22	" 210 —				
chterst. honor. decimaliseering	" 65 —				
onorarium Account.-onderz. Centen	" 40 —				
" rechtskund. adviezen	" 246 16				
ninbare contr. 1923 f 135.—					
" abonn. Rec. '23. " 42.—					
" porti " " 8.25	" 185 25	" 756 41		" 552 50	
ninbare contr. enz. vorige jaren		" 164 25			
elging nadeelig saldo 1922		" 3.993 67		" 1000 —	
oordeelig saldo		f 40.541 32 ⁵		f 35.212 50	

De Penningmeester,
(w.g.) A. VAN ROSSEM.

BALANS OP 1 JANUARI 1924.

Activa.		Passiva.	
Kassa	f 661.07	Rekening D. B. Centen	f 6.559.71
Amsterdamsche Bank	„ 511.25	„ A. W. Sijthoff	„ 5.154.83
Scheurleer & Zoonen's Bank	„ 8.649.35	Nog te betalen:	
Postgiro-rekening No. 7680	„ 3.021.19 ⁵	Toelage Secretaris December	„ 100.—
Diverse debiteuren:		„ Hoofredact. „	„ 200.—
Contributiën 1923	f 1.767.22	Declaraties Algem. Bestuur:	
Abbonnem. Recueil 1923	„ 626.—	Reis- en verblijfkosten	f 190.95
Vergoeding porti 1923	„ 86.—	Bureaunkosten Secretariaat „	„ 239.39
Contributies en portovergoe-			„ 430.34
ding 1922 en voorgaande jaren „	364.85	Declaraties Commissiën:	
	„ 2.844.07	Economische Commissie	f 70.70
Nog te ontvangen:		Tijdschriften- „	„ 13.75
Bijdrage feestcomm. Schreinemakers	„ 782.50	Onderwijs- „	„ 20.90
Verrekening 1 jaargang 1923 Recueil	„ 15.—	Tarief- „	„ 101.56
Aandeel advertenties Chem. Weekblad	„ 1.000.—	Nomenclatuur- „	„ 22.70
Netto opbrengst binnenl. abonn. Recueil	„ 315.—		„ 229.61
Aand. opbrengst buitenl. abonn. Recueil	„ 360.—	Redactie-Comm. Chemisch	
Terugbetaling gedeelte kosten register	„ 145.—	Weeklad	f 53.05
Schrijfmachines, enz.	„ 125.—	Redactie-Comm. Recueil	„ 6.67 ⁵
Kapitaal in handen van financ. Commissie	„ 3.000.00		„ 59.72 ⁵
		Honoraria Recueil 4 ^{de} kwart.	„ 662.20
		„ Chem. Weekblad 4 ^{de} kwart.	„ 511.—
		Diverse crediteuren:	
		Algem. Vergadering	f 35.—
		Rekening rechtskundige	
		adviezen.	„ 240.76
			„ 275.76
		Vooruitbetaalde contributies	„ 102.25
		Kapitaal op 1 Jan. 1924	„ 7.144.01
	f 21.429.43 ⁵		f 21.429.43 ⁵

Nagezien en accoord bevonden.

's-Gravenhage, 19 Maart 1924.

Eerste Nederl. Accountants-Kantoor,
(w. g.) J. MORET.

De Penningmeester,
(w. g.) A. VAN ROSSEM.

's-Gravenhage, 19 Maart 1924.

Aan het Bestuur der Nederlandsche
Chemische Vereeniging te Delft.

Mijne Heeren,

Door deze hebben wij de eer U mede te deelen, dat
wij de administratie van den Penningmeester Uwer Ver-
eeniging over het vereenigingsjaar 1923 aan de hand der

ons vertoonde bescheiden hebben gecontroleerd en accoord
bevonden.

Bijgaande rekening en verantwoording over 1923 is
met de boeken in overeenstemming; van de juistheid der
verschillende balansposten hebben wij ons overtuigd.

Hoogachtend,
Eerste Nederl. Accountants-Kantoor.
(w. g.) J. MORET.

535.38
MODERNE OPVATTINGEN DER CHEMI-
LUMINESCENTIE EN VERWANTE
PHENOMENEN

door

J. LIFSCHITZ.¹⁾

Inleiding, Oudere Theoriën.

Wanneer men als photochemie dat deel der fysieke chemie bestempelt, dat zich met de betrekkingen tusschen stralings- en chemische energie bezig houdt, dan kan men van haar twee dingen verlangen, die hetzelfde belang hebben. Ten eerste het onderzoek van de chemische inwerking van straling, voornamelijk electromagnetische, die men kan nagaan, hetzij door direct waarneembare materiele veranderingen van het bestraalde systeem, hetzij door secundaire gevolgen van photochemische omzetting.²⁾

Aan dit gebied, waartoe o.a. de talrijke photosynthesen, photolyses, polymerisaties en intramoleculaire omzettingen, ten slotte de photokatalyses behooren, hebben de photochemici hun aandacht in de eerste plaats gewijd.

Princiepelijk moet intusschen voor de photochemie de kennis van de omzetting van chemische energie in stralende, even belangrijk zijn. Deze omzetting nu kan klaarblijkelijk op twee wijzen plaats vinden, waarvan slechts één een speciaal photochemisch belang heeft. Wanneer de in een systeem chemisch opgestapelde energie eerst direct of indirect in warmte wordt veranderd, dan ontstaat een warmtestraling, die, haar eigen wetten gehoorzamen, geheel onafhankelijk van de soort van energiebron blijkt en in 't bijzonder haar chemischen oorsprong in niets meer verraaft. Voor den photochemicus heeft zij slechts in zooverre beteekenis, dat zij het belangrijkste onderwerp der algemeene stralingsleer is en de voornaamste stralingsbronnen oplevert.

Anders is het gesteld met de talrijke lichtverschijnselen, die men gevonden heeft als begeleiding van den afloop van chemische omzettingen bij, ten minste betrekkelijk, lage temperaturen. Men weet, dat thermische emissie in het zichtbare deel van het spectrum eerst bij temperaturen boven ca. 450° C. mogelijk is. Het dikwerf zeer intensieve lichten, dat met het verloop van vele chemische reacties gepaard gaat, moet dus als een luminescentie-straling beschouwd worden, ten minste voor zoover het plaats grijpt bij temperaturen onder 400—450°; daarboven is zulk een „chemiluminescentie” natuurlijk wel mogelijk, maar is het dikwijls zeer moeilijk haar als zoodanig te herkennen.³⁾

Proefondervindelijk staat de chemiluminescentie in een nauw verband met de soort van chemische proces, dat ze begeleidt, en de chemische natuur van het luminesceerende systeem. Hier zijn straling en chemisme klaarblijkelijk verbonden door betrekkingen, die aanspraak maken op het interesse van photochemisch onderzoek.

¹⁾ Vertaling van E. Reerink.

²⁾ b.v. verwekking van elektrische energie in photovoltacellen, sensibilisaties, enz.

³⁾ Verg. hiervoor bijv. de uiteenzettingen van Trautz, Z. physik. Chem. 53, (1905), Z. Elektrochem. 14, 453 (1908), als ook de onderzoekingen van Haber, verder op.

Chemiluminescentieverschijnselen zijn buitengewoon verbreid. Hoewel van een systematisch zoeken naar nieuwe gevallen tot voor heel kort nauwelijks sprake kon zijn, werden bijna jaarlijks verrassende nieuwe lichtende reacties gevonden. Hierbij mag men niet vergeten, dat in tal van gevallen ook een aan de toevallige waarneming bijna steeds ontsnappende ultraviolette chemiluminescentie zou kunnen optreden. Terwijl men vroeger meer overhelde naar de opinie, dat chemiluminescentie alleen bij oxydatie optreedt, heeft men later bij de meest uiteenlopende reacties dikwijls een zeer helder lichten opgemerkt, bijv. bij talrijke ontledingsreacties, de verbinding van verscheiden metalen met halogenen, ook bij ettelijke hydrataties (chininesulfaat, droog chloorcalcium). Hierbij hoort ook het lichten van verschillende vlammen, bijv. de groene binnenkegel van de Bunsenvlam, waarin zich immers heftige oxydatieprocessen afspelen.⁴⁾ Alleen ionenreacties schijnen nooit onder luminescentie te verlopen; het lichten bij de neutralisatie van geconcentreerde bases met zuren hangt samen met de afscheiding van gekrystalliseerd zout, dus met de als tribo-, resp. krystalloluminescentie bekend zijnde verschijnselen.

Is het gebied der chemiluminescentie hierdoor ten minste in één richting begrensd, anderzijds breidt het zich tot in het gebied der levende natuur uit. Het lichten, dat men bij talrijke organismen in dieren en plantenrijk, 't zij normaal, 't zij bij passenden prikkel, waarneemt, is steeds tot chemiluminescentie terug te brengen. Reeds in 1794 kon Spallanzani aantoonen, dat „bioluminescentie” geen vitaal proces is. Drogen en maceratie van het lichtgevend organisme vernietigen de mogelijkheid van emissie niet; deze is, zooals gebleken is, uitsluitend gebonden aan de oxydatie van bepaalde, door het organisme voortgebrachte stoffen, die als zoodanig in vele gevallen geïsoleerd konden worden.⁵⁾

Talrijke andere lichtverschijnselen, welker natuur nog weinig verklaard is, zijn met de eigenlijke chemiluminescenties in verband gebracht. Wij vermeldden reeds de triboluminescentie (lichtgeven van verschillende stoffen bij het fijn wrijven van hun krystallen); de waarschijnlijk verwante krystallo- en lyoluminescentie bij het snel uitkrystalliseeren, behooren hier ook bij. Ten slotte zijn de door mij onlangs als voltaluminescenties samengevatte lichtverschijnselen aan talrijke elektroden tijdens de electrolyse, dikwijls als chemiluminescentie geïnterpreteerd. In al deze gevallen schenen bepaalde, hoewel vage, betrekkingen te bestaan tusschen lichtvermogen en chemischen aard en er zijn genoeg theoriën geweest, die trachtten in chemische processen, als recombinate van ionen, verandering van waardigheid, omzetting van modificaties, de oorzaak van deze emissie te vinden.

Hoewel dus chemiluminescentie een zeer algemeen verschijnsel is, hoewel zij in de anorganische natuur ten minste sinds de ontdekking van den phosphor door Brandt (1669) bekend moet zijn en de beteekenis van het inzicht in deze verschijnselen niet twijfelachtig kon blijven, zijn toch in verhouding slechts weinig onderzoekers dieper er op in gegaan. Zoowel theoretisch als experimenteel stonden vroeger — en ten

⁴⁾ Z. physik. Chem. 68, 726 (1910).

⁵⁾ Verg. hierover de monografie van E. N. Harvey, The Nature of Animal Light (Philadelphia and London, 1919).

deele ook nu nog — aan de bewerking groote moeilijkheden in den weg. In de eerste plaats ontbraken voorstellingen van het mechanisme der lichtemissie en het mogelijke verband daarvan met de stoffelijke natuur van de emitterende systemen. Evenals voor het begrip van chemische werking van het licht, de invoering van het atoommodel van Bohr-Sommerfeld en de quantenmethode een principieele beteekenis heeft gekregen, zoo is ook het langs denzelfden weg gewonnen inzicht in het wezen der emissieprocessen in 't algemeen de grondslag geworden voor opheldering van de chemiluminescentie.

Is zoo in theoretisch opzicht een weg gebaad, de experimenteele moeilijkheden bij het onderzoek blijven in hooge mate. De meeste chemiluminescenties geven naar verhouding heel zwakke lichtverschijnselen. Een spectroscopisch onderzoek is dikwijls nauwelijks mogelijk en brengt bijna steeds reusachtige moeilijkheden. Tusschen de hoeveelheid omgezette stof en de uitgestraalde energie een quantitative betrekking te vinden is bijna nooit mogelijk. Van de totale reactie-energie komt slechts een, van de verschillende factoren afhankelijk, gedeelte als luminescentie-straling vrij (behalve in eenige gevallen van bioluminescentie), de rest treedt op als reactiewarmte. Wil men deze laatste eveneens primair als luminescentie opvatten (in het infrarood), dan verschijnen de onder lichtuitzending verlopende reacties weliswaar als speciaal geval, maar zijn daarmee nog niet verklaard. Dat we hier op de stralingshypothese van de chemische reacties niet in kunnen gaan, spreekt vanzelf; in ieder geval schijnt het, alsof op 't oogenblik de voor ons gewichtige vraag: verlaat de chemische energie het molecuul als elektromagnetische straling, of wordt zij bij een botsing direct afgegeven? algemeen nog niet beslissend beantwoord kan worden.

Hoewel men begrijpen kan, dat onder dergelijke omstandigheden ook een intensieve bewerking der luminescentieverschijnselen tot in het laatste twintigtal jaren niet tot een bevredigenden theoretischen grondslag kon leiden, is het toch voor het begrip van de nieuwste ontwikkeling op dit gebied van waarde, zich het beeld voor den geest te halen, dat men zich nog voor circa 15 jaar van de chemiluminescentie vormde. Het best kunnen we dit ontleenen aan de samenvatting, die M. Trautz⁸⁾ in 1908 gegeven heeft en waarin hij de toenmalige resultaten in de volgende regels weergeeft:

1. Chemiluminescentie komt buitengewoon veelvuldig voor.
2. Haar intensiteit groeit ceteris paribus: met de reactiewarmte; ongeveer evenredig met de reactiesnelheid; enorm met de temperatuur.
3. Haar kleur is slechts afhankelijk van het reageerende systeem, onafhankelijk van reactiesnelheid en temperatuur. De geëmitteerde golflengten zijn dezelfde als voor welke het luminesceerende systeem lichtgevoelig is.

Gelijksoortige, dikwijls in nog extremer termen vervatte opgaven, vindt men bij andere auteurs; soms wordt zelf aangenomen, dat elke reactie bij genoegzame snelheid zoude luminesceeren.⁷⁾

⁶⁾ I. c. Z. Elektrochem.

⁷⁾ Het extreemst bij W. D. Bancroft, J. Frank. Inst. 175, 129 (1913): alle soorten van photo-, thermo-, pyro-, electro-

Karakteristiek voor de hier medegedeelde opvattingen is in de eerste plaats het nauwe verband tusschen het chemische proces en het luminesceerende. De intensiteit is slechts afhankelijk van de reactieconstanten, de geëmitteerde golflengte slechts van het chemisme. Ook de theoretische ontwikkeling van deze opvatting is weer door Trautz⁸⁾ het scherpst geformuleerd. Volgens hem heeft elke reactie een typisch spectrum, welks golflengten invloed op haar uitoefenen en die zij kan uitzenden als luminescentie. Chemische processen, niet chemische individuen, emitteren en absorbeeren; de eigenfrequentie der reactie, niet van de aanwezige molecuulsoorten, is de beslissende grootheid. Hoewel deze opvatting tegenwoordig volkomen verlaten is, mag men toch niet over 't hoofd zien, dat ook in de absorptiespectroscopie eerst in den laatsten tijd het inzicht is doorgedrongen, dat stoffen, niet chemische processen absorbeeren.⁹⁾

Belangrijk is onder de regels van Trautz de bewering, dat de golflengte van het uitgezonden licht enkel en alleen van de chemische natuur van het lichtende systeem afhangt; dat deze regel gegrond is, zullen we later inzien.

Nieuwere lichtende reacties.

De bovengenoemde voordracht van Trautz geeft den inhoud weer van de geheele literatuur tot ongeveer 1908, die Trautz¹⁰⁾ kort tevoren in een uitstekend, bijna volkomen volledig referaat had samengevat. Verder gaf E. N. Harvey¹¹⁾ in 1919 een kostbare literatuursamenvatting, voornamelijk de bioluminescentie omvattend, in zijn boek over het lichtgeven der dierlijke organismen. Van de in deze overzichten niet opgenomen publicaties worden hier verder slechts die aangehaald, die over chemiluminescentie handelen. In alle gevallen, die voor de rest van deze verhandeling geen directe beteekenis hebben — hoe interessant ze overigens ook zijn mogen — is reeds hier een korte opmerking over het thema bijgevoegd.

Phosphorus: Merkwaardig is het onderzoek van Centnerszwer en Petrikaln¹²⁾, volgens hetwelk het uitgezonden licht bestaat uit een continu, zichtbaar deel en 14 ultraviolette banden.

Verdere opheldering over het lichten van phosphor

luminescentie, natuurlijk ook tribo- en krystalloluminescentie, zijn eenvoudig verschijnselen van chemiluminescentie. Elke reactie streeft naar lichtuitzending en heeft haar typisch spectrum; vergelijk hiermede de voorzichtige uiteenzetting van Ives, J. Phys. Chem. 1913 (Chem. Zentr. 1913, I 988).

⁸⁾ Z. anorg. allgem. Chem. 102, 80 (1918).

⁹⁾ Dit geldt ook dan, wanneer men, zooals onlangs bijv. Weigert, Z. physik. Chem. 101, 414 (1922) wil aannemen, dat het absorptieproces eerst tot stand komt door 'tsamenwerken van verschillende moleculen en molecuulgroepen; de geabsorbeerde frequentie is nl. ook in dat geval gegeven door de natuur van een bepaalde molecuulsoort. Afgezien van deze theorie schijnt het schrijver dezes, dat een dergelijk samenwerken van verschillende moleculen chemisch kan worden uitgedrukt als vorming van niet stabiele molecuulverbindingen, die zich voortdurend vormen en weer ontleden. Juist voor de theorie der sensibilisatie is m.i. de veronderstelling van zulke molecuulverbindingen vruchtbaar en verdient de voorkeur boven het aannemen van nooit bewezen ultraviolette straling (Winther).

¹⁰⁾ I. c. en Jahrb. Radioakt. Elektronik 4, (1907); zie voor het volgende nog publicaties van denzelfden: Physik. Z. 7, 899 (1906). Z. physik. Chem. 68, 298 (1907); 76, 129 (1911); Z. wiss. Phot. 4, 160 (1906).

¹¹⁾ I. c.

¹²⁾ Z. physik. Chem. 80, 235 (1912).

geeft een onderzoek van Schenck en Breunig¹³⁾; volgens hen is het phosphorpentoxyd de drager van de emissie¹⁴⁾. Lord Rayleigh¹⁵⁾ heeft onlangs een onderzoek ingesteld naar periodieke lichtverschijnselen bij de phosphoroxydatie.

Lichten bij de oxydatie van andere stoffen: In de eerste plaats zijn hier te noemen de luminescenties van organische zwavelverbindingen, o.a. methyl- en aethylchlorothiokoolzure ester, thioazijnzure methyl-ester, thiophosgeen, thiocarbaminezuur en -koolzure ester, dithiokoolzure ester enz.¹⁶⁾ Verder heeft men een groote groep van dergelijke oxyluminescenties gevonden bij organische metaalverbindingen. De reeds langen tijd bekende, aan de lucht ontvlambare zinkalkylen, vertoonen reeds vóór de verbranding een lichtverschijnsel; iets dergelijks zou het geval kunnen zijn met de door Schlenk en Holtz bereide alkaliverbindingen¹⁷⁾. Algemeen is de luminescentie bij de oxydatie van de talrijke organomagnesiumverbindingen R—Mg—X en vele hunner additieproducten, dikwijls met belangrijke intensiteit, waar te nemen¹⁸⁾; wij komen op het onderzoek van deze processen nog terug. Op anorganisch gebied verdient de, ook later nog te behandelen, oxydatieluminescentie der silicaalverbindingen speciale vermelding¹⁹⁾. Ten slotte heeft J. Perrin²⁰⁾ de opvatting trachten te verdedigen, dat fluorescentie heel in 't algemeen chemiluminescentie is; de fluoresceerende stof zou dan onder emissie van het fluorescentielicht ontleden; tegen deze opvatting zijn echter even besliste als gegronde bezwaren ingebracht²¹⁾.

Ontledingsreacties: bij droge destillatie van hydrobenzamid in waterstofatmosfeer treedt een duidelijke luminescentie op²²⁾. Heldere violette luminescentie begeleidt de ontleding van het jodide van de Millonsche base²³⁾. Boven alles interessant echter zijn de ontledingsluminescenties in gasen, bijv. van ozon²⁴⁾ en actieve stikstof.²⁵⁾

Reacties met halogenen: bij de vereeniging van kwik- en alkalimetaaldampen met halogeen heeft men meermalen luminescentie waargenomen²⁶⁾; in vereeniging met bovenvermelde gasreacties zijn het

vooral deze verschijnselen geweest, die in den laatsten tijd den grondslag gelegd hebben voor een inzicht in het wezen van de lichtende reacties. In aansluiting hiermede moet ook op de publicaties over den aard der vlammen²⁷⁾ gewezen worden.

Over triboluminescentie heeft Imhof een uitvoerige studie gepubliceerd²⁸⁾. Hij komt tot het resultaat, dat bij de triboluminesceerende stoffen electronen van aanwezige metaalatomen worden afgegeven aan metalloïdatomen in de nabijheid, die dan sneller of langzamer weer naar het eerste atoom terug keeren.

Deze stoffen vertoonen dan, in 't eerste geval temporair, in 't tweede voortdurend triboluminescentie. Onder mechanische invloeden treedt een bijzonder sterk terugspringen van die verplaatste electronen op, zoodat emissie-electronen tot trilling gedwongen worden. Afgezien van eenige reeds van andere zijde gerezen bezwaren²⁹⁾, mag tegen deze veronderstelling, die veel waarskan bevatten, misschien opgemerkt worden, dat onlangs ook triboluminescentieverschijnselen bij glassoorten beschreven zijn³⁰⁾. Voor alles echter heeft Longchambon³¹⁾ aangetoond, dat het triboluminescentielicht van suiker in het gebied tusschen 427 en 296 $\mu\mu$ niet minder dan 23 banden vertoont, die alle bij stikstof behooren; het luminescentielicht was bij drukken van 40–10 mm. het intensiefste. Volgens dit kan men dus wel aannemen, dat bij de breuk aan de krystalsplinters electrische ladingen ontstaan, die de luchtstikstof in de omgeving tot emissie opwekken. Het zou interessant zijn het triboluminescentielicht van andere stoffen in verschillende gasen te onderzoeken, waarbij men de proef zou kunnen inrichten, zooals Plotnikow voor eenigen tijd geschreven heeft³²⁾. Kan men de waarneming van Longchambon verifiëren en vindt men een analoog gedrag ook bij andere stoffen, dan zou men bij de triboluminescentie iets dergelijks hebben als bij de voltaluminescentie. Daar kon ik aantoonen³³⁾, dat de electrolyse alleen het ontstaan van gasvormige of vaste lagen aan de elektroden ten gevolge heeft, welker materiaal tengevolge van de hoge aanliggende spanningen electrisch tot emissie opgewekt wordt. Het chemische proces bij de electrolyse is dus slechts van secundaire betekenis en heeft in ieder geval niets te doen met een chemiluminescentie, die de electrodereactie zou kunnen begeleiden.

Kritiek, Nieuwe opvattingen. De boven samengevatte onderzoeken bevatten reeds die experimenten, die aanleiding gaven tot de nieuwere opvattingen omtrent de chemiluminescentie. In de eerste plaats leerde een kritische beschouwing, dat de door Bancroft en Trautz opgestelde regels geen of althans slechts een zeer beperkte geldigheid hadden. Het zwakst gefundeerd was al dadelijk de zoogenaamde reciprociteitsregel, volgens welke het emitterende

¹³⁾ Ber. 47, 260 (1914).
¹⁴⁾ v. Ebert en Hoffmann, Z. physik. Chem. 34, 80 (1900).
¹⁵⁾ Chem. News 125, 3255 (1922); voor demonstratie, zie H. Zeitler, Z. physik. chem. Unterricht 35, 232 (1922).
¹⁶⁾ M. Delépine, Bull. soc. chim. (4) 7, 404, 722; Compt. rend. 150, 1607; 153, 279; Billeter en Berthoud, Ber. 43, 1853 (1910).
¹⁷⁾ Ber. 50, 262 (1917).
¹⁸⁾ J. Lifschitz, Helvetica Chim. Acta 1, 472 (1917); dezelfde en Otto E. Kalberer, Z. physik. Chem. 102, 393 (1922).
¹⁹⁾ Kautsky en Zocher, Z. Physik. 9, 267 (1922); Kautsky, Z. anorg. allgem. Chem. 117, 209 (1921).
²⁰⁾ Ann. phys. (9) 10, 133 (1919).
²¹⁾ Zie Wood, Phil. Mag. (6) 43, 757 (1922); P. Pringsheim, Z. Physik. 8, 126, 10, 176 (1922).
²²⁾ Lifschitz, Helvetica Chim. Acta 1, 472 (1917).
²³⁾ H. B. Weiser, J. Phys. Chem. 21, 37 (1917); Beger, Z. Elektrochem. 16, 76 (1910), Hornschu, Diss. Marburg (1904).
²⁴⁾ Struchthey, Z. wiss. Phot. 19, 161 (1920), zie ook het later geciteerde artikel van Lewis en Tiede, 1923.
²⁵⁾ Strutt, Proc. Roy. Soc. London A. 85, 319, 377 (1911); dezelfde en Fowler, ibid. 86, 105 (1922); dezelfde 86, 56, 262 (1922); 87, 179 (1913); 88, 547 (1919); 91, 92, 303 (1917). Baker, Tiede, Strutt en Domke, Ber. 47, 2283 (1914); zie ook P. Lewis, Ann. phys. (4) 2, 459; Nature 111, 559 (1923). Jevons, ibid. 705; Tiede, Naturwissenschaften 11, 765 (1923).
²⁶⁾ Bancroft, J. Phys. Chem. 18, 762 (1915); Haber en Zisch, Z. Physik. 9, 302 (1922).

²⁷⁾ Haber, Z. physik. Chem. (1910 i.c.) A. Reis, ibid. 88, 513 (1914); Lacy, ibid. 64, 633 (1908); Bancroft en Weiser, J. Phys. Chem. 18, 213 (1914); 18, 251 en i.c. (1915). Referaat, Becker, Jahrb. Radioakt. Elektronik. 13, 1 (1916), zie ook Otto E. Kalberer, Diss. Zurich 1922.
²⁸⁾ Imhof, Physik. Z. 18, 78, 374 (1917); 20, 131 (1918).
²⁹⁾ H. Schmidt, Physik. Z. 19, 399 (1918).
³⁰⁾ J. W. French, Nature 106, 53 (1921).
³¹⁾ Compt. rend. 174, 1633 (1922).
³²⁾ J. Plotnikow, Prometheus 30, 235 (1919).
³³⁾ J. Lifschitz, Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam 32, No. 6 (1923).

systeem gevoelig zoude zijn voor licht van die golflengten, dat bij de reactie uitgezonden wordt. Trautz zelf³⁴⁾ baseert dezen regel op slechts weinige, eenigszins vage, betrekkingen. De oxydatie van pyrogallol, die rood licht oplevert, wordt ook door rood licht versneld en wel sterker dan door blauw. Met „wit tot blauwgroen” licht gepaard gaande chloorreacties, zouden ook meest voor „wit resp. violet” licht gevoelig zijn; broomreacties worden meest door geelgroen licht begeleid en kunnen ook in hoofdzaak door geelgroene stralen beïnvloed worden. Dat zulke, niet eens kwalitatief scherper gedefinieerde betrekkingen niet den grondslag kunnen vormen voor regels, zelfs wetten, ligt voor de hand. Zonder twijfel zijn zeer talrijke, chemiluminescentie vertoonende systemen, tegelijk lichtgevoelig en dit heeft, juist vanuit het standpunt der moderne photochemische theoriën, weinig verrassends; maar een betrekking, zooals Trautz vermoedt, kan men niet eens algemeen verwachten.

Het luminescentielicht zal wel met het fluorescentielicht, niet echter met het photochemisch actieve of fluorescentie opwekkende in nauwer verband staan. Wanneer men ten slotte ook zou kunnen aannemen, naar analogie met de veelvuldige chemische werkingen van het ultraviolet, dat ultraviolette chemiluminescentie zeer vaak voorkomt, moet men toch niet vergeten, dat ter opwekking van ultraviolette emissie, aanmerkelijk grootere energiequanta vereischt worden, die slechts in relatief minder talrijke gevallen beschikbaar zullen zijn.

Maar bij een diepergaand onderzoek kan ook de hypothese, dat de factoren voor het optreden van chemiluminescentie door het typische verloop en chemisme van de reactie bepaald worden, niet volgehouden worden. Hierbij moet men trouwens bedenken, dat, afgezien van elke speciale theorie, reactiesnelheid en energieuitwisseling zeker invloed op de chemiluminescentie zullen moeten uitoefenen. Van welken aard ook de elementaire processen zijn, die in den loop der reactie de moleculen doen emitteren en op welke wijze ook het activeeringsproces hierbij plaats vindt, hun aantal zal in elk geval met de reactiesnelheid moeten toenemen. Verder: bestaat het activeeringsproces in een botsing tusschen moleculen of electronen, vereischt het, zooals van zelf spreekt, energietoever, dan zal het klaarblijkelijk des te eerder mogelijk zijn, naarmate de bij de reactie vrij komende energiehoeveelheid ceteris paribus grooter is. Het is dus bepaald waarschijnlijk, dat een zeker minimum van reactiesnelheid en reactiewarmte (resp. energieuitwisseling) een voorwaarde is voor het optreden van luminescentie en dat verhooging van beiden ook de intensiteit van de luminescentie verhoogt. Dat de factoren, die het verschijnsel bepalen, hiermede echter nog niet gegeven kunnen zijn, blijkt uit het feit, dat met toename, zowel van temperatuur, als van concentratie — dus reactiesnelheid — dikwijls, misschien zelfs steeds, de helderheid van de luminescentie een optimum bereikt. Vaak kan men zelfs bij lagere temperatuur duidelijker luminescentie waarnemen en Kautsky en Zocher toonden aan, dat op een bepaalde hoeveelheid geoxydeerd silicaal, een grootere hoeveelheid licht geëmitteerd werd bij lagere temperatuur. Ook het

reeds vermelde ontbreken van luminescentie bij ionenreacties, dus juist de met oneindige snelheid aflopende, past niet in de opvattingen van Trautz. Tenslotte ontbreekt voor het bestaan eener lichtemissie bij hereeniging van ionen tot vaste electrolyt, het experimenteele bewijs: theoretisch schijnt een dergelijke luminescentie ook weinig waarschijnlijk.

Een definitief oordeel over den invloed van de reactiesnelheid op de intensiteit der luminescentie, wordt wel bemoeilijkt door de omstandigheid, dat chemiluminescentie juist bijzonder vaak voorkomt in heterogene systemen. Wanneer echter de lichtende reactie zich afspeelt binnen een oppervlakte-absorptievolume, dan mag men klaarblijkelijk de reactiesnelheid niet eenvoudig evenredig met een macht van de concentratie stellen en ook is de temperatuursinvloed moeilijker te beoordeelen. De eigenschappen van de absorbeerende laag, vergiftiging of activeering door minimale hoeveelheden verontreiniging, enz. beginnen een rol te spelen. Eerst in den allerlaatsten tijd hebben voornamelijk Langmuir, Reichinstein en Harkins den weg gewezen naar een kinetische behandeling van zulke systemen. Optima van lichtgevendheid bij bepaalde temperaturen of concentraties zouden bij die systemen nog niets zekers tegen de oude opvatting bewijzen.

Het was dus de aangewezen weg, in de eerste plaats lichtende reacties in homogene systemen te onderzoeken. Een passend materiaal hiertoe vonden Dr. Kalberer en schrijver dizes in de organomagnesiumverbindingen R-Mg-X, waarin R. een organische rest, X een halogeen beduidt. Zij leveren bij oxydatie (door lucht, zuurstof, oplossingen van ozoniden, enz.) als ook bij vele andere hunner zeer talrijke reacties, mooie luminescentieverschijnselen op. Daar bleek, dat groote reactiesnelheid en -warmte, ook samen, heelemaal nog geen luminescentie behoeven te bewerken. Bijv. op aetherische Grignardoplossingen werkt NO₂ hevig in, CO₂ zet zich dadelijk om, maar noch bij 0°, noch bij $\pm 37^\circ$ kan men licht waarnemen. Evenmin luminesceert de momentaan verlopende ontleding van Grignardoplossing door water, of de stormachtige reactie met acetylchloride. En de door Wedekind gevonden prachtige luminescentie met chloorpikrine vertoont een optimum bij sterke verdunning (0.2—0.5 volumeprocenten!).

Calorimetrische studie van wel en niet luminesceerende reacties van onze verbindingen tenslotte toonde aan, dat ook de absolute waarde der reactiewarmte, bij vergelijkbare, zeer groote reactiesnelheid, voor het optreden van chemiluminescentie niet den doorslag geeft. De vorming van molecuulverbindingen met het oplosmiddel daarentegen (aetheraten, aminaten) bleek van beteekenis; de vrije Grignard'sche verbindingen geven met zuurstof alle licht, hun aetheraten slechts gedeeltelijk.

Andere onderzoekers kwamen tot dergelijke resultaten; hierop komen we dadelijk terug; in elk geval ziet men, dat de regels van Trautz niet algemeen geldig zijn en geen uitgangspunt bieden voor een, deze verschijnselen verklarende theorie.

We moeten hier nog wijzen op een ander punt, dat men bij het onderzoek der chemiluminescentie dikwijls heeft opgemerkt: den merkwaardigen invloed van schijnbaar indifferente stoffen, resp. verontreinigingen op het optreden van chemiluminescentie.

³⁴⁾ M. Trautz, l. c.

Om maar een voorbeeld te noemen: terwijl de oxydatie van alkalische pyrogalloloplossing bij aanwezigheid van formaldehyd met een helder lichten gepaard gaat, ook, als bloedextract, bloedloogzout, enz. aanwezig zijn, luminesceert een zuivere alkalische pyrogalloloplossing niet bij oxydatie³⁵⁾. Iets dergelijks bleek bij talrijke ontledingsreacties van gassen³⁶⁾ en bij bioluminescenties was dit reeds lang bekend. Dubois en Harvey³⁷⁾ toonden n.l. aan, dat uit bepaalde lichtgevendende organismen (*Pholas dactylus*, *cypridina hilgendorfii*, *photuris*, enz.) twee in water-oplosbare stoffen geïsoleerd kunnen worden, welke oplossingen na menging, mooie oxydatieluminescentie vertoonen. Van deze, luciferine en luciferase genoemde, stoffen is de eerste een, in de warmte bestendige, in neutrale en alkalische, niet echter in zure, oplossing sterk oxydabele stof, die reeds aan de lucht in een oxyluciferine overgaat. Maar alleen bij aanwezigheid van luciferase, dat alle eigenschappen van een complex proteïne, resp. enzyme, heeft, treedt bij deze oxydatie luminescentie op. Het is gebleken, dat bij *pholasluciferine* andere stoffen, bijv. permanganaat, de luciferase kunnen vervangen, bij het *cypridinaproduct* is dit echter niet mogelijk. Deze gevallen zijn overigens reeds daarom bijzonder interessant, omdat men oxyluciferine door bestraling even goed tot luciferine kan reduceeren, als door gewone reductiemiddelen.

We hebben hier dus te doen met een photochemisch „reversibel”-proces, waarbij de donkerreactie onder emissie verloopt. Een spectroscopisch en photochemisch onderzoek van dit eigenaardige geval zou zeer interessant zijn.

Uitgaande van de oude opvattingen moest de invloed van dergelijke toevoegingen of door katalytische versnelling van de lichtende reactie, of door een direct ingrijpen van de toegevoegde stof in het chemisme van de reactie, verklaard worden. Men moest bijvoorbeeld zooals Harvey tot de conclusie komen, dat een oxydatie dan van een lichtemissie vergezeld gaat, wanneer zij zoo afloopt, dat ze langs een bepaalden weg, tot bepaalde oxydatieproducten leidt. Weliswaar kan men een theoretische oorzaak hiervoor niet vinden, hetzij dan, dat met den anderen weg, dien het proces volgde, een andere energie-omzetting gepaard ging. Intusschen, wij zagen reeds, dat een groote reactie-energie op zichzelf geen aanleiding tot luminescentie behoeft te geven. Dikwijls zou het ook kunnen zijn, dat het reagerende systeem door toevoeging eener vreemde stof zijn homogeniteit verloor, bijvoorbeeld tengevolge van de vorming van colloïden, maar daarmee kwam men opnieuw terecht voor het probleem van de oorzaken der veelvuldigheid van luminescentie in heterogene systemen.

Deze en dergelijke verklaringen lieten echter bij de vermelde ontledingsreacties ons totaal in den steek. Wanneer zuivere actieve stikstof bij ontleding geen licht geeft, wanneer talrijke, met het ontledende N_3 in de reactie-ruimte aanwezige gassen aanleiding geven tot heldere lichtverschijnselen, wanneer, zooals kort geleden door verschillende onderzoekers waar-

genomen werd³⁸⁾ bepaalde stoffen door ontledende ozon of ontledende actieve stikstof lichtend gemaakt kunnen worden, dan wijzen deze feiten met zekerheid erop, dat niet de reactie, maar de niet daaraan deelnemende, vreemde stof drager van het lichtverschijnsel moet zijn. En men hoeft er nauwelijks de aandacht op te vestigen, dat de rol van zoo'n toegevoegde stof ook vervuld kan worden door een reactieproduct, of door de, momentaan niet reagerende, overmaat van één der reactiecomponenten.

Heel duidelijk bleek de noodzakelijkheid van zulk een opvatting uit het reeds vermelde onderzoek over de luminescentie en het photochemisch gedrag der silicalen, onverzadigde, gemakkelijk oxydeerbare siliciumverbindingen van het algemeene type Si_2OHR , waarin R een negatief radicaal³⁹⁾. Hier vindt men alle verschijnselen, die met de oude theorie in tegenspraak zijn, vereenigd: maximum van luminescentie en hoeveelheid licht bij lage temperaturen, optimum bij bepaalde concentraties, geen reciprociteit tusschen de geëmitteerde en de chemisch actieve golflengten. Weliswaar hebben we hier te doen met een heterogeen systeem. Belangrijker is echter, dat de meest verschillende oorzaken b.v. licht, kathode- en Röntgenstralen, dus zonder de overeenkomstige chemische omzetting, tot dezelfde emissie aanleiding gaven, als die optreedt bij de oxydatie als chemiluminescentie. Ja, het bleek zelfs, dat het fluorescentie- en chemiluminescentielicht op dezelfde manier gepolariseerd en van temperatuur en concentratie afhankelijk waren. Er bleef dus niets over dan aan te nemen, dat het onaangetaste silicaal de drager der emissie was en dat in de reactiemengsels reagerende moleculen aan niet reagerende energie afgaven.

Langs geheel anderen weg had reeds eerder het spectroscopisch onderzoek gevoerd tot deze opvatting omtrent de chemiluminescentie, die bij gasreacties optreedt.

Hornschu⁴⁰⁾ was wel de eerste, die in deze richting een spectroscopisch onderzoek uitvoerde. Hij toonde aan, dat de lichtemissie bij de ozonontleding zich tot in het ultraviolet uitstrekt en in verband staat met het absorptiespectrum van deze stof. Met een betere inrichting kon toen Stuchthey⁴¹⁾ bewijzen, dat in het licht van het ontledende ozon de banden van het onaangetaste voorkomen. Hieruit volgde de conclusie, waartoe ook Stuchthey kwam, dat de onontlede ozonmoleculen de dragers der emissie moeten zijn. Het ozon ontleeft dus onder energie-afgifte, maar op zich zelf zonder emissie, de vrijkomende energie wordt op de een of andere manier aan nog onontlede ozonmoleculen afgegeven, hetgeen aanleiding tot emissie geeft. Precies hetzelfde geldt voor de reeds even aangestipte reacties van de actieve stikstof; alleen worden daar vreemde moleculsoorten tot emissie opgewekt.

Ten slotte toonden Haber en Zisch aan, dat bij de vereeniging van met stikstof verdunde natriumdamp met chloor, natriumlijnen, bij de vereeniging van kwikdamp met chloor een bij sublimaat behoorend bandenspectrum geëmitteerd wordt. In beide gevallen zijn de temperaturen zoo laag, dat slechts chemiluminescentie in aanmerking komt en is de

³⁵⁾ Zie het zeer uitvoerige bericht van Harvey in zijn geciteerd boek.

³⁶⁾ I. c.

³⁷⁾ Harvey, I. c.

³⁸⁾ Lewis, I. c., Tiede, I. c. (1923).

³⁹⁾ Kautsky en Zocher, I. c.

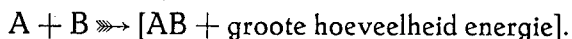
⁴⁰⁾ Diss. Marburg 1904.

⁴¹⁾ I. c.

drager der luminescentie een onaangetast atoom van een reactiecomponent, resp. molecuul van een reactieproduct.

Dragers der emissie zijn dus molecuulsoorten, die bijzonder gemakkelijk tot emissie kunnen worden opgewekt. Stoffen, niet-chemische processen, zijn hier het emitterende. De reactie, verre van licht uit te zenden, verschaft alleen maar de energie die nodig is om die molecuulsoorten te activeeren en deze zouden die energie even goed uit andere bronnen kunnen putten, bijv. bestraling, ionenbotsing en dergelijke.

Volgens Haber en Zisch⁴²⁾ moeten we ons voorstellen, dat de luminescentieverwekkende reactie, bijv. tusschen de stoffen A en B, voert tot een primair reactieproduct, waarin alle reactie-energie nog is opgehoopt:



Dit primaire product behoudt zijn energie of tot het van zelf ontleedt of zich omzet, of tot een botsing met een ander molecuul optreedt. De eerste mogelijkheid kan volgens Haber en Zisch voorloopig buiten beschouwing blijven, vrijwillige energie-afgifte, vooral in een quantensprong, zal zelden plaats grijpen. In dergelijke gevallen zou men sterke lichtemissie moeten waarnemen. In verreweg de meeste gevallen wordt de energie van het primaire product bij botsing afgegeven aan andere molecuulsoorten of atomen. Kan men deze onder de gegeven omstandigheden tot emissie opwekken, dan zullen zij hun typische spectrum uitzenden.⁴³⁾

Voor korten tijd gelukte het aan Kautsky en Zocher⁴⁴⁾ deze theorie op een aardige wijze te bevestigen. Silico-oxaalzuur en oxydisilien, beide ongekleurde zeer reactieve stoffen met groote oppervlakte-ontwikkeling, kunnen met permanganaat geoxydeerd worden, zonder dat daarbij een lichtverschijnsel is waar te nemen. Met kleurstoffen geven beide absorbaten, die meestal zeer lichtgevoelig zijn en hiervan werden om technische redenen de absorbaten van het roode, geelrood fluoresceerende rhodamin B, het roode, geelgroen fluoresceerende echtzuuresoine en het roode oranje fluoresceerende isochinolinerood onderzocht. Bij de oxydatie nu van deze absorbaten met ozon of permanganaat krijgt men heldere luminescentie in de kleur van het fluorescentielicht, die, zooals zij konden aantoonen, niet berust op oxydatie van de desbetreffende kleurstof. De reactie-energie van de oxydatie der absorbeerende siliciumverbindingen is dus volgens verwachting, afgegeven aan de kleurstoffen, dank zij het nauwe contact tusschen reageerend en te activeeren molecuul.

Bij de organomagnesiumverbindingen is zulk een overeenstemming tusschen fluorescentie- en luminescentielicht wel niet gebleken⁴⁵⁾, maar zoo'n coincidentie mag men ook nauwelijks in 't algemeen zonder meer verwachten⁴⁶⁾. Afgezien hiervan zijn de expe-

rimentele moeilijkheden bij de bepaling der fluorescentie juist bij Grignard-oplossingen zeer groot; kleine verontreinigingen, die bijna onvermijdelijk zijn, kunnen gemakkelijk tot verkeerde gevolgtrekkingen aanleiding geven. Men mag verwachten, dat verdere bevestigingen van de theorie en de door haar geëischte samenhang tusschen fluorescentie en chemiluminescentie bij systematisch onderzoek, dat nu immers mogelijk is, gemakkelijk gevonden zullen kunnen worden.

Vatten we de gevonden resultaten samen, dan zien we, dat chemiluminescentie haar naam slechts in zooverre verdient, dat bij haar de chemische processen de energie leveren, die nodig is voor de activeering van geschikte tot emissie in staat zijnde moleculen. Deze zelfde activeering kan echter ook door velerlei andere soorten energie met hetzelfde effect tot stand gebracht worden. Wat de chemiluminescentie van de andere soorten van luminescentie, speciaal de tribo-, krystallo- en photoluminescentie, onderscheidt, is voorloopig hoogstens de manier, waarop de energie overgegeven wordt, nl. door botsing van relatief langzaam zich bewegende moleculen; maar ook deze soort van activeering is zeker niet beperkt tot de gevallen van chemiluminescentie.⁴⁷⁾

Voor het optreden van chemiluminescentie is dus, behalve het verschaffen van voldoende energie door de beschouwde reactie, noodig de aanwezigheid van activeerbare molecuulsoorten en de mogelijkheid, dat de energie aan deze overgegeven wordt op de bovenbeschreven wijze. Het is nauwelijks nodig in elk geval aan te toonen, dat hierdoor de tot nu toe opgedane experimentele ondervindingen, waar de oude theorie dikwerf radeloos tegenover stond, verklaard kunnen worden, zooals het veelvuldig voorkomen van chemiluminescentie in heterogene systemen, de invloed van schijnbaar indifferente toevoegingen, het optreden van een intensiteitsoptimum bij bepaalde concentraties en bepaalde reactiesnelheden (temperaturen). Een te snel plaatselijk verbruik van misschien tot emissie geschikte reactiecomponenten, vorming van neerslagen van tot emissie ongeschikte producten, die een geschikt product tijdelijk omhullen, het gebrek aan gelegenheid tot succesvolle energieovergave kunnen juist bij hoge concentraties en groote reactiesnelheden een zeer nadeeligen invloed op de luminescentie uitoefenen.

Zonder op de ontwikkeling te willen vooruitloopen, mag gezegd worden, dat de nieuwe opvattingen ook voor de photochemie in 't algemeen vruchtbaar zullen kunnen zijn. Een beter inzicht in de mogelijkheden en het mechanisme van de omzetting van chemische energie in stralingsenergie zou ook voor talrijke zuiver photochemische problemen — geheel afgezien van chemiluminescentieverschijnselen — van groote beteekenis zijn.

Groningen, Anorg. phys. chem. Laboratorium der Rijksuniversiteit, Dec. 1923.

⁴²⁾ I.c.; voor de theorie ook Wegscheider, Rec. trav. chim. 42, 585 (1923).

⁴³⁾ dus hetzelfde, dat ze onder vergelijkbare omstandigheden, ook bij een ander soort activeering zouden vertoonen. Het geëmitteerde licht is dus inderdaad slechts van den stoffelijken aard van het systeem afhankelijk, het hoeft echter met het photochemisch actieve in geen geval samen te vallen.

⁴⁴⁾ Z. Elektrochem. 29, 309 (1923).

⁴⁵⁾ Evans en Dufford, J. Am. Chem. Soc. 45, 278 (1923).

⁴⁶⁾ Het staat immers nog niet vast, welke stof bij deze reacties drager van de emissie is, in 't bijzonder, of deze niet eerst bij de reactie gevormd wordt.

⁴⁷⁾ Zie voor de theorie van deze activeeringen de publicaties van J. Frank, Z. Physik. 9, 259 (1922) en latere; ook Klein en Rosseland, ibid. 4, 46 (1921).

BOEKAANKONDIGINGEN.

612.39(023)

Ragnar Berg, Alltägliche Wunder, Etwas aus der neuzeitlichen Ernährungslehre, 41 S.; Emil Pahl, Dresden, 1924. Preis M. 0.85.

De voedingsleer is in de laatste jaren met reuzenschreden vooruit gegaan, waarbij men vooral van de ervaringen van den oorlog partij getrokken heeft.

In deze moderne verhandeling wordt niet gerept van een bepaald aantal calorieën per dag, weinig gezegd over eiwit, koolhydraten, enz. De nadruk wordt gelegd op de completinen of aanvullingsstoffen A, B, C en D, waarbij elke aanvullingsstof een bepaalde werking heeft.

A houdt de werking van de klieren in stand. Gebrek aan A veroorzaakt soms blindheid. B sterkt de spieren en weke weefsels, is vooral noodig voor den groei. Afwezigheid van C veroorzaakt scheurbuik, terwijl ook D voor de voeding bepaald noodzakelijk is.

Experimenten en wetenschappelijke bewijzen zijn hier weinig vermeld. Het is bedoeld als een handleiding voor leeken. Wie er meer van wil weten wordt verwezen naar het werk van denzelfden schrijver „Die Vitamine”. Waarschijnlijk wordt wel te veel de nadruk gelegd op de aanvullingsstoffen en de rest uit het oog verloren. Toch is het een buitengewoon interessant en nuttig boekje en is het aan iedereen, die wat van de moderne voedingsleer wil weten, warm aan te bevelen. A. Coppens.

* *

Die Abderhaldensche Reaktion. Ein Beitrag zur Kenntnis von Substanzen mit Zell-spezifischem Bau und der auf diese eingestellten Fermente und zur Methodik der Nachweises von auf Proteine und ihre Abkömmlinge zusammengesetzter Natur eingestellten Fermenten, von Emil Abderhalden, Professor Dr. Med. et Phil. H. C. Direktor des physiologischen Instituts der Universität Halle a. S. Fünfte Auflage der „Abwehrfermente”. Verlag von Julius Springer, Berlin, 1922. 350 blz. Prijs f 7.80.

Het is nu ongeveer 12 jaar geleden, dat Abderhalden's eerste mededeelingen over de „Abwehrfermente” verschenen en wel de mededeeling over de werking van het bloedserum van zwangeren op placenta-weefsel. Placenta-weefsel zou door in het serum der zwangeren aanwezige enzymen worden ontleed. Sindsdien heeft Abderhalden zelve, maar hebben ook tal van andere onderzoekers zich met deze hoogst belangwekkende zaak beziggehouden en men heeft zich niet tot de zwangerschap beperkt, maar alle mogelijke gevallen, waarbij in het bloed stoffen overgaan, die er normaal niet in voorkomen, op het voorkomen van bijzondere enzymen onderzocht. Een zeer groote strijd is ontstaan over de juistheid van Abderhalden's uitkomsten en opvattingen en de schrijver noemt in zijn Vorwort een groot aantal onderzoekers, die geheel met hem meegaan en enkele anderen, die zijn opvattingen geheel bestrijden. Het standpunt van deze laatsten wordt door Abderhalden veelal aan onjuiste uitvoering der proeven toegeschreven: „es dürfte noch kaum der Fall dagewesen sein dass an und für sich einfache Beobachtungen mit einer Reihe verschiedener Methoden von verschiedenen Forschern gleichsinnig erhoben und doch auf Grund von Arbeiten, die fast durchweg die unbedingt notwendige Einarbeitung in die einzelnen Methoden vermissen lassen; in weiten Kreisen abgelehnt werden”. Intusschen meent de schrijver, dat de naam „Abwehrfermente” toch wel niet juist kan zijn. Wanneer cellen van bepaalde weefsels te gronde gaan en de bestanddeelen in het bloed komen, kunnen de deze aantastende enzymen wel uit de cellen zelve afkomstig zijn. Bescheidenlijk noemt hij dan nu ook het verschijnsel van het voorkomen van zulke enzymen, of van de ontleding van eiwitstoffen bij het samenbrengen van bloedserum en bepaalde sub-

straten de „Abderhaldensche Reaktion”. „Um jeder Festlegung durch einen bestimmten Begriff vorzubeugen, habe ich mich, wenn auch sehr ungern, entschlossen, den Namen „Abderhaldensche Reaktion”, der in der Literatur bereits vielfach zur Verwendung gekommen ist, für die von mir erhobenen Befunde zu verwenden”. Het boekje bestaat uit een theoretisch en een practisch gedeelte. Het laatste bevat een beschrijving van de talrijke methoden, die men gebruiken kan en gebruikt heeft om de ontleding der substraten vast te stellen. In de eerste plaats de zoo zeer besproken dialyseer-methode en dan verder optische methoden, polarimetrie, refractometrie (interferometrie en refractometrie) en verder meer directe methoden. De bespreking dezer methoden is echter niet meer zoo uitvoerig, men moet deze „an Ort und Stelle” practisch leeren. In het theoretisch gedeelte wordt dan een kort overzicht van de talrijke onderzoekingen van den schrijver in de eerste plaats en verder van anderen op dit gebied gegeven en de uitkomsten besproken. Het is zeer de moeite waard, de beschouwingen van Abderhalden te lezen na den zoo langen en hevigen strijd, die over deze zaken is gevoerd en gedeeltelijk nog bestaat en ieder, die belang stelt in de „Abderhaldensche Reaktion” zal zich dit werkje moeten aanschaffen. Een volledig literatuur-overzicht wordt niet gegeven; dat zou ook te veel plaats innemen en daarvoor wordt naar andere overzichten verwezen.

W. E. Ringer.

* *

548.7(022)

Max Born, Atomtheorie des festen Zustandes (Dynamik der Kristallgitter), Fortschritte der mathematischen Wissenschaften, Heft 4; Zweite Auflage; B. G. Teubner, Leipzig-Berlin, 1923, 260 blz., Prijs gecart., fl. 1.64; geb. fl. 2.10.

Onder een nieuwen titel verschijnt hier de tweede druk van de „Dynamik der Kristallgitter” van Born. De nieuwe naam is alleszins gerechtvaardigd, daar het eigenlijk meer een vervolg is van de eerste uitgave. Tegelijkertijd is het „Sonderausgabe” van het artikel van Born in de „Encyclopädie der Mathem. Wissensch.”.

In de acht jaar, sedert de eerste uitgave verlopen, is zeer veel op dit gebied gewerkt, niet het minst door Born zelf; de omvang is dan ook ongeveer verdubbeld. Toch is het raadzaam de eerste uitgave te bewaren, daar er meermalen naar verwezen wordt.

Uit de bekende tralie-structuur worden alle eigenschappen van de kristallen, als uitzetting en compressibiliteit, pyroelectriciteit, dubbele breking, soortelijke warmte als functie van de temperatuur enz. afgeleid.

Een specifiek theoretisch fysisch werk als dit, vereischt een zoo groote kennis van wiskunde en electrodynamica, als de doorsnee physico-chemicus wel niet zal bezitten.

Voor chemici belangrijk zijn de questies over electronen-affiniteit in het laatste hoofdstuk. De uitkomsten van deze beschouwingen zijn voor een deel te vinden in de laatste „Aufsatz” van „Der Aufbau der Materie” van Born.

De prijs is zeer matig voor een zoo keurig verzorgd boek.

A. Claassen.

CHEMISCHE KRINGEN.

Chemische Kring Limburg. Algemeene vergadering op Vrijdag 28 Maart 1924, 's avonds half acht in de bibliotheek van het Rijkslandbouwproefstation (ingang Kruisheerengang No. 7). Lezing van den Heer V. S. F. Berckmans, chem. doct., over „Organische oxoniumverbindingen”.

PERSONALIA, ENZ.

Prof. J. H. Aberson herdacht den 20^{sten} dezer den dag, waarop hij vóór 40 jaren benoemd werd tot leeraar aan de Rijks-Landbouwschool, later Rijks Hoogere Land-, Tuin- en Boschbouwschool, welke in 1918 werd verheven tot Landbouwhoogeschool.

Bij Kon. besluit van den 18^{den} dezer is hij benoemd tot commandeur in de Orde van Oranje-Nassau.

* * *

Prof. Dr. A. Sommerfeld (München) zal Maandag 31 Maart, 's avonds te 8¹/₄ uur, in het Botanisch Laboratorium der Universiteit van Amsterdam, in een gecombineerde vergadering van het Genootschap ter bevordering van natuur-, genees- en heilkunde en de natuurphilosophische faculteit der Amsterdamsche Studentenvereniging, spreken over „Der gegenwärtige Stand der Atomphysik“.

* * *

Prof. Dr. A. J. Kluyver (Delft) heeft 27 Maart voor het Technologisch Gezelschap gesproken over: Afvalwaterreiniging met behulp van „activated sludge“ (met gewone en microprojectie).

* * *

Aan de Technische Hoogeschool is met lof bevorderd tot doctor in de technische wetenschap, op proefschrift „Onderzoek naar de ruimtelijke configuratie van enkele glykolen (een kritische beschouwing over de betekenis der boorzuur- en acetonverbindingen voor de stereochemie)“, de Heer P. H. Hermans, scheikundig ingenieur, geboren te Batavia.

* * *

Aan de Universiteit van Amsterdam is geslaagd voor het doctoraal examen scheikunde de Heer L. M. F. van de Lande.

* * *

Aan de Universiteit te Groningen is geslaagd voor het doctoraal examen wis- en natuurkunde (hoofdvak scheikunde, bijvakken toxicologie en bacteriologie) de Heer J. H. G. Post.

* * *

Bij den Keuringsdienst van Waren in het gebied Zutphen is te vervullen de betrekking van scheikundige. Voor bedoelde betrekking komen in aanmerking scheikundigen en pharmaceuten, die opgeleid zijn aan een Universiteit of aan de Technische Hoogeschool. Aanmelding bij gezegeld adres vóór 10 April a.s. bij Burgemeester en Wethouders der gemeente Zutphen. Voor inlichtingen zich te wenden tot den Directeur van den Keuringsdienst.

* * *

Naar wij vernemen, hebben het Deutsche en het Internationale Erfinder-Schutzverband zich aaneengesloten en vormen zij nu samen de grootste vereniging van uitvinders der wereld. Het kantoor bevindt zich in München, Falkenstrasse 15 b. Op de Frankfurter Messe van 6 tot 12 April wordt de 20ste groote tentoonstelling van uitvindingen georganiseerd, die aan alle uitvinders der wereld gunstige gelegenheid zal bieden hun octrooirechten te verkoopen. Voor deelneming aan de tentoonstelling moet men zich onmiddellijk aanmelden, daar anders de tentoongestelde voorwerpen niet meer in den catalogus kunnen worden opgenomen. Onvermogene uitvinders kunnen gratis een plaats op de tentoonstelling bekomen.

INGEKOMEN VERHANDELINGEN.

Voor het Chem. Weekblad:

F. Liebert, Opmerking over potentiometrische chloorbepaling bij aanwezigheid van colloïden.

B. van der Burg en C. A. Koppejan, Nog eens over den invloed van enkele colloïden op de chloortitratie volgens Volhard.

H. C. A. Holleman, Iets over silica-gel.

A. E. Dunstan, The Hypochlorite Process.

TER BESPREKING ONTVANGEN BOEKEN.

K. Hanofsky und P. Artmann, Kurze Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse, 3 Aufl.; Deuticke, Wien, 1924, 120 blz.

F. B. Emery, Chemistry in Everyday Life; Lyons and Carnahan, New-York, 1923, 667 blz.

The Svedberg, Colloid Chemistry; Chemical Catalog Company, New-York, 1924, 265 blz.

L. Lindet, Le lait et la science; Payot, Paris, 1923, 144 blz.

H. Wolff, Laboratoriumsbuch für die Lack- und Farbenindustrie; Knapp, Halle, 1924, 120 blz.

Th. B. Osborne, The vegetable Proteins, Second Edition; Longmans and Green, London, 1924, 154 blz.

J. Hammes, Practische handleiding voor het kleuren van metalen; Kosmos, Amsterdam, z. j. 62 blz.

J. Hammes, Het slijpen en polijsten van metalen; Kosmos, Amsterdam, z. j. 66 blz.

ONTVANGEN BROCHURES, ENZ.

(gratis beschikbaar voor belangstellenden).

Wheeler, Experiments on the distillation of zinc from complex zinc-lead-silver ores; Biological Stains, Lewis; Relation between vapor pressure and vapor composition in binary mixtures of volatile liquids.

CORRESPONDENTIE, ENZ.

S. te U. Ook in de vorige uitgaaf van het Chem. Jaarboekje kwam een adreslijst van niet-leden niet voor. Om deze eenigszins volledig samen te stellen zal niet gemakkelijk zijn. Vermoedelijk is het aantal der Nederl. chemici, die niet-lid zijn, gering. Hun namen zullen gaarne door den hoofdredacteur worden genoteerd.

J. te A. Uw bezwaren tegen de prijzen, genoemd in het „Ontwerp-Tarief“, gelieve U in te zenden bij den secretaris der Ned. Chem. Ver., Ir. B. Wigersma, 33 Eindhovenstraat, Haarlem.

* * *

De hoofdredacteur heeft, tot zijn spijt, in de recensie (blz. 149) door Dr. H. J. Prins van een brochure, geschreven door Prof. Dr. D. H. Wester, eenige uitdrukkingen laten staan, die liever geschrapt of gewijzigd hadden moeten worden. Een verweerschrift van Prof. Wester is ingekomen.

* * *

Mededeelingen voor de rubrieken „Chemische Kringen“ en „Personalia“ moeten des Maandags in handen van den hoofdredacteur zijn, willen zij worden opgenomen in de eerstvolgende aflevering. Korte berichten kunnen soms Woensdags nog tijdens de correctie der aflevering worden ingevoegd.

* * *

Een onzer lezers zendt ons het volgende bericht:

In November 1923 is het eerste No. verschenen van de „Revue générale des colloïdes et de leurs applications industrielles“, een maandblad, uitgegeven door Dunod te Parijs. (Abonnement per jaar voor het buitenland 55 fr.). De redactie bestaat uit P. Bary, Ch. Coffignier, J. Duclaux, P. Nicolardot en P. Guilu. Dit eerste No. bevat de vertaling van een artikel van Loeb over eiwitten, een artikel van Coffignier over reacties in vernissen en een aantal referaten. De aflevering beslaat 32 blz. quarto.

VRAAG EN AANBOD.

Ter overneming gevraagd:

Chemisch Weekblad afl. 21 en 41 van jaarg. 15.

Chem. techn. Uebersicht v. d. Chem. Ztg., 1920, laatste nummer; dito register van jaarg. 1921.

Register van Chem. Ztg. 1921.

Naturw. Umschau v. d. Chem. Ztg. 1921, no. 11.

Roberts, Poison War.

Rec. trav. chim. afl. 3 van jaarg. 41.

Chem. Weekbl. afl. 4 van jaarg. 7 (1910).

Volhard und Fischer, August Wilhelm von Hofmann.

A. W. von Hofmann, Zur Erinnerung an vorangegangene Freunde.

Ter overneming aangeboden:

Rec. trav. chim. 1920, 1921 en 1922, volledig in afl.

H. Poincaré, Letzte Gedanken, 1913.

W. Ostwald, Moderne Naturphilosophie, I: Die Ordnungswissenschaften, 1914.

Lunge-Berl, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, I en II.

Chem. Weekblad 1916 en 1917 compleet (in afl., met lossen band), 1918 (ontbr. Nos. 15 en 17), 1919 (ontbr. Nos. 23, 30 en 31),

1920 (ontbr. No. 50), 1921 (ontbr. No. 13), 1922 (ontbr. Nos. 31, 32 en 34).