

CHEMISCH WEEKBLAD

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

Hoofredacteur: Dr. W. P. JORISSEN, Leiden, Zoeterwoudsche Singel 18,
(part. adres: Hooge Rijndijk 15, telefoon 1449, postrekening 3569).

Redactie-Commissie: Dr. A. Bloemen, Dr. G. de Bruin, Dr. C. A. Lobry de Bruyn, Dr. G. C. A. van Dorp
en Dr. J. W. Terwen (secretaris).

**N.V. D. B. CENTEN's Uitgevers-Maatschappij, Amsterdam C., O.Z. Voorburgwal 115, telefoon 48695,
postrekening 39514.**

INHOUD: Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Wijziging Statuten, enz. — Commissie voor Tewerkstelling en Crisisfonds. — Aangeboden betrekkingen, werk, subsidies, enz. — Gevraagde betrekkingen. — Prof. Dr. H. Mark, Ueber die Kinetik von Polymerisations- und Polykondensations-reaktionen. — Ir. J. C. de Wijs, Ontdekkingsgeschiedenis van element 87, het ekacaesium. — Dr. Ir. H. A. J. Pieters, Bepaling van het smeltpunt van steenkoolasch. — Ter bespreking ontvangen boeken. — Vraag en aanbod.

MEDEDEELINGEN VAN HET ALGEMEEN BESTUUR DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

Candidaat-leden:

- 145: Backer (H. M.), apotheker, Almelo, Groote Straat 38; voorgesteld door Dr. C. I. Kruisheer en J. J. Hansma, beiden te Enschede.
146: Jager (Ir. A.), Groningen, Jozef Israëlsstraat 38a, ing. b. d. firma Oscar Keip; voorgesteld door Dr. Ir. J. J. de Haas te Rotterdam en Ir. W. J. Hessels te Wassenaar.

* * *

AAN DE LEDEN.

1 September a.s. zal Dr. T. van der Linden, die daartoe in de Huishoudelijke Vergadering van 16 April j.l. is benoemd, de functie van Secretaris der Nederlandsche Chemische Vereeniging aanvaarden. Ondergeteekende blijft voorloopig als Penningmeester werkzaam.

Het adres van het Secretariaat wordt met ingang van bovengenoemden datum:

Willem Witsenplein 6, 's-Gravenhage, telefoon 774520.

Men wordt verzocht aan dit adres — zonder vermelding van persoonsnamen — alle correspondentie, bestemd voor het Algemeen Bestuur, den Secretaris of den Penningmeester te richten (dus o.a. aanmelding en bedanken voor het lidmaatschap, adreswijzigingen, correspondentie over contributie, enz.).

Het postrekeningnummer der Vereeniging blijft 7680. Behalve op deze rekening kunnen contributies e.d. ook worden gestort op de rekening van de Vereeniging bij de Amsterdamsche Bank N.V., kantoor 's-Gravenhage.

De nieuwe secretaris is, van 7 September af, iederen Maandagmiddag van 1.30 tot 3 uur aan bovenstaand adres (gebouw van den Octrooiraad) voor de leden te spreken.

* * *

Wijzigingen Statuten, enz.

Van de wijzigingen Statuten, Huishoudelijk Reglement, enz., die in de aflevering van 15 Augustus zijn opgenomen, zijn overdrukken gemaakt in het formaat van het grijze boekje, dat in 1934 aan alle leden en daarna aan alle nieuw-toegetroeden leden is toegezonden.

Aan de leden van het Algemeen Bestuur en van den Raad van Overleg en aan de secretarissen van Chemische Kringen, Secties en Commissies is een overdruk toegezonden.

Aan andere leden, die er prijs op stellen hun exemplaar van het bedoelde grijze boekje te completeren, zal door het secretariaat op hun verzoek gaarne een overdruk worden toegezonden.

G. J. VAN MEURS.

Commissie voor Tewerkstelling en Crisisfonds.

Met ingang van 1 September a.s. treedt in plaats van Ir. J. Straub als Secretaris der Commissie op Dr. T. van der Linden; tevens wordt de administratie overgebracht van Keizersgracht 732, Amsterdam naar het Bureau der Nederlandsche Chemische Vereeniging, Willem Witsenplein 6, den Haag, tel. 774520.

Spreekuur der Commissie iederen Donderdag van 1.30—3 uur aan bovenstaand adres.

Het bureau der Commissie:

Dr. C. A. LOBRY DE BRUYN,

Meeuwenlaan 20, Amsterdam.

Dr. T. VAN DER LINDEN,

Hertog Hendriklaan 6, Hilversum.

Dr. W. P. JORISSEN, Hooge Rijndijk 15, Leiden.

Ir. H. W. MAUSER, Julianalaan 20, Delft.

Ir. JAN STRAUB, Keizersgracht 732, Amsterdam.

Ir. D. J. AKKERMAN,

Laan Copes v. Cattenburgh 16, Den Haag.

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

Op fabriekslaboratorium kan in de analytische afdeling tijdelijk geplaatst worden een jonge scheikundig ingenieur of doctor (doctorandus) in de scheikunde. Zie verder de adv. in No. 34.

Gevraagde betrekkingen *) (plaatsing gratis voor leden).

No. 105. Dr. in de scheikunde, 33 jaar, gehuwd, organicus, laboratoriumpraktijk levensmiddelenleer en textielchemie, praktijk conservenindustrie, theoretische en praktische fotografie, chem. pharmac.-industrie, volledige praktische handelsopleiding, zelfstandig correspondent in de moderne talen, leidende commerciële positie bekleedend, wenscht van betrekking te veranderen. Eventuele latere financiële deelneming niet uitgesloten.

No. 269. Chem. drs. (scheikunde, natuurkunde, microbiologie), 33 jaar, 7½ jaar werkzaam in de Java-suikerindustrie, zoekt verandering van positie (Indië of Nederland, eventueel ook buitenland).

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

No. 304. Dr. Ir. zoekt werkring ervaring in research en litteratuur van oxydatie, gas- en stofexplosies, oliën en vetten, gasonderzoek e.a.

No. 341. Scheik. ing., 31 jaar, dipl. E. T. H. Zürich 1931, met handelservaring, goede talenkennis (ook correspondentie), praktijk in rubber-(latex)-chemie, zoekt passenden werkring.

No. 424. Chem. drs., 26 jaar, bekend met kolloïdchemie en kristallografie, zoekt betrekking.

No. 447. Scheik. ing., oud 38 jaar, praktijk zeep- en petroleum-industrie in Amerika en Indië, bereid onkosten voor eventuele uitzending zelf te dragen, zoekt betrekking.

**) Men raadplege ook steeds de advertenties.

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

542.952/953 : 591.124

UEBER DIE KINETIK VON POLYMERISATIONS- UND POLYKONDENSATIONS-REAKTIONEN ¹⁾

von
H. MARK.

Die letzten 10 Jahre haben in der Frage nach dem Aufbau der Hochpolymeren weitgehende Klärung gebracht. Wenn auch von mancher Seite — z.B. von K. Hess — immer noch der Standpunkt vertreten wird, dass die normalen Hauptvalenzen und die van der Waals'schen Molekularkräfte noch nicht ausreichen, um die bei den hochpolymeren Stoffen beobachteten Erscheinungen in ihrer Gesamtheit wiederzugeben, so hat sich doch andererseits die Theorie der Hauptvalenzketten oder Fadenmoleküle bzw. der Hauptvalenznetze und -gitter so gut bewährt, dass man sie zumindest in ihren Grundzügen als sichergestellt ansehen kann.

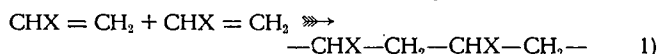
Bei dieser Sachlage drängt sich die Frage auf, wie bei der künstlichen Herstellung hochpolymerer Stoffe — Polystyrol, Polyinden, Bakelit usw. — die Hauptvalenzketten eigentlich entstehen, welches also der *Mechanismus* der Polymerisationsreaktionen ist. Bei der Untersuchung dieser Frage ist es zweckmässig, zwischen den eigentlichen Polymerisationsreaktionen und den Polykondensationen zu unterscheiden, da sie — wie gefunden wurde — auf Grund zweier etwas voneinander abweichender Mechanismen verlaufen und daher auch zu Produkten von etwas verschiedenen Eigenschaften führen.

a. *Polymerisationsreaktionen.* Im Gegensatz zur grossen Zahl jener Arbeiten, die sich mit dem Aufbau und den Eigenschaften der synthetischen Hochpolymeren beschäftigen, fand man bis vor kurzem in der Literatur wenig über den zeitlichen Verlauf von Polymerisationsreaktionen, sodass es berechtigt erscheinen konnte, dieses Gebiet systematisch sowohl experimentell als auch theoretisch zu bearbeiten. Dies ist in den letzten 3 Jahren am I. Chemischen Institut der Universität Wien geschehen und zwar erstreckten sich die Untersuchungen auf Styrol, Inden, Vinylacetat, Acrylester, Aethylen, Acetylen, Isopren und Schwefel. All diese Stoffe wurden teils für sich teils in gegenseitiger Mischung mit und ohne Lösungsmittel bei verschiedenen Konzentrationen und verschiedenen Temperaturen zum Teil auch in gasförmiger Phase in Reaktion gebracht und die Bildung des polymeren Produktes als Funktion der Zeit festgestellt.

Anfänglich erwies es sich als schwierig, genau reproduzierbare Messergebnisse zu erhalten, weil die Polymerisation der genannten Stoffe in der Kinetik sehr stark von der Anwesenheit geringer Spuren von fremden Substanzen abhängt, welche sowohl beschleunigend als auch verzögernd wirken können. Erst ein sorgfältiges Ausschalten all dieser störenden Verunreinigungen, im Verlaufe derer auch das Wand-Material der Reaktionsgefässe geändert bzw. besonders behandelt wurde, führt zu Versuchsreihen,

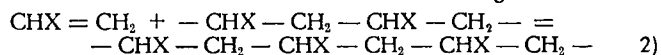
die vollständig reproduzierbar waren und als Unterlage für eine theoretische Behandlung des Problems dienen konnten. Im Lauf der letzten Jahre hat Herr Dr. R. Raff mit mehreren Mitarbeitern auf diesem Gebiet ein grösseres experimentelles Material gesammelt, das zwar noch in vielen Richtungen ergänzt werden muss, aber wenigstens einen ersten Einblick in diesen interessanten und wichtigen Reaktionstypus gestatten dürfte.

Die theoretische Behandlung geht davon aus, dass zunächst beim Zusammenstoss zweier Aethylen-derivate, deren Doppelbindung in geeigneter Weise durch Substituenten aktiviert ist, ein radikalartiges Doppelmolekül nach der Gleichung.



entsteht, welches wir einen *Wachstumskeim* genannt haben. Die Bildung dieser Keime kann thermisch auf bimolekularem Wege erfolgen, sie kann aber auch monomolekular vor sich gehen (z.B. photochemisch oder durch dunkle elektrische Entladungen). Auf jeden Fall ist zur Bildung des ungesättigten radikalartigen Keimes eine recht erhebliche Aktivierungswärme nötig, da ja 2 normale Moleküle die Ausgangsprodukte bilden und aus der Reaktionskinetik zur Genüge bekannt ist, dass solche Teilchen miteinander nur reagieren können, wenn Aktivierungsenergien von etwa 30000 cal pro Mol. zur Verfügung stehen. Die Keimbildung wird also eine langsame Reaktion sein und wenn sie thermisch erfolgt, von der Temperatur sehr stark abhängen.

Wenn aber im Reaktionsgemisch Keime von der geschilderten Art vorhanden sind, dann ergibt sich die Möglichkeit für eine zweite Reaktion, die wir *Wachstumsreaktion* nennen wollen und die dann erfolgt, wenn ein Molekül des monomeren Stoffes mit einem Keim zusammenstösst und reagiert, also z.B.



Hier entsteht durch Anlagerung des monomeren Moleküls an den Keim ein neuer Keim von etwas vergrösserter Länge; es beginnt eine Hauptvalenzkette zu wachsen. Da bei diesem Reaktionsschritt ein Radikal mit einem Molekül reagiert, ist die Aktivierungswärme erheblich geringer; sie konnte beim Styrol zu etwa 6000 cal/Mol. bestimmt werden, was mit der Erwartung, die man aus unseren sonstigen Kenntnissen der Reaktion von Atomen und Radikalen zu hegen hätte, gut übereinstimmt.

Herr Dr. H. Dostal hat nun das Ineinanderspielen dieser beiden Vorgänge: der *Keimbildung* und des *Wachstums* mathematisch untersucht und Formeln aufgestellt, die einen Vergleich mit der Erfahrung gestatten. Qualitativ ergab sich Uebereinstimmung, im einzelnen war es aber notwendig, das eben entworfene Bild noch erheblich zu verfeinern.

Es hat sich nämlich gezeigt, dass es nicht gleichgültig ist, ob die wachsende Kette kurz oder lang ist; die Wahrscheinlichkeit für die Anlagerung eines neuen Kettengliedes sinkt mit steigender Kettenlänge, d.h. unter sonst gleichen Umständen wachsen lange Ketten langsamer als kurze; das Wachstumsvermögen einer Kette erlischt allmählich. Als Grund lässt sich hierfür angeben, dass der sterische Faktor, der für die bimolekulare Wachstumsreaktion massgebend ist, mit steigender Molekülgrösse sehr rasch abnimmt.

¹⁾ Nach einem Vortrag von Prof. Dr. H. Mark (Wien) am 25. Mai 1936 gehalten im „Chemische Kring“ te Eindhoven.

Aehnliches hat man auch bei anderen bimolekularen Reaktionen gefunden und es ist in der letzten Zeit auch gelungen für diesen zunächst überraschenden Effekt eine quantenmechanische Erklärung zu geben, sodass man das schnelle Abfallen des sterischen Faktors mit zunehmender Molekülgrösse nicht nur experimentell sichergestellt hat, sondern auch verstehen kann. Herr Dr. Dostal hat die Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit von der Kettenlänge auch in die Reaktionsgleichungen mit hineingearbeitet und Beziehungen erhalten, die sich den Beobachtungen bereits besser anschliessen.

Neben diesem Effekt ist aber noch zu bedenken, dass die Ketten auch aus anderen Gründen abbrechen können, z.B. durch Ringbildung oder durch Isomerisation, indem ein Wasserstoffatom entlang der Kette seinen Platz verändert und eine endständige Doppelbindung entsteht. Auch dieser Einfluss lässt sich mathematisch mitberücksichtigen und führt zu einer Verfeinerung der Theorie. Schliesslich muss man auch daran denken, dass durch das Vorhandensein von Verunreinigungen Abbruchreaktionen auftreten können, welche ebenfalls das Kettenwachstum beschränken. In dieser Richtung sind von Dostal, aber auch von G. V. Schultz sowie von Rideal und Gee Ansätze gemacht und durchgerechnet worden.

In manchen Fällen — nämlich dann, wenn in der entstehenden Hauptvalenzkette noch additionsfähige Doppelbindungen vorhanden sind — ist auch eine Kettenverzweigung möglich. Es entsteht dann mitten in der Kette mit grosser Aktivierungswärme ein neuer Keim, der im weiteren Verlauf wiederum zu einer Kette anwachsen kann und verzweigte bzw. vernetzte Gebilde liefert. Auch solche Prozesse lassen sich wenigstens in erster Näherung in den Reaktionsgleichungen berücksichtigen; sie spielen eine grosse Rolle beim Vulkanisieren des Kautschuk sowie beim Härten von Buna und Dupren.

Wir sind gegenwärtig damit beschäftigt, die gemessenen Reaktionen in quantitative Uebereinstimmung mit den zur Verfügung stehenden Gleichungen zu bringen, was dadurch gelingt, dass die letzteren wegen der verschiedenen ineinanderspielenden Einzelreaktionen eine recht grosse Anpassungsfähigkeit besitzen. In einigen Fällen — z.B. beim Styrol und Inden — ist eine solche Relation zwischen Experiment und Theorie bereits gelungen und man kann über die Aktivierungswärme der Keimbildung und die Wachstumsreaktion sowie über die Stossausbeute in beiden Fällen bereits gewisse quantitative Angaben machen.

b. *Polykondensationen.* Hierher gehören jene Reaktionen, bei welchen sich aus kleinen Molekeln durch Austritt von H_2O oder NH_3 Makromoleküle bilden, die kettenförmig aber auch mehrdimensional vernetzt sein können. So liefert z.B. die Kondensation von p-Kresol mit Formaldehyd Ketten, während Phenol oder Harnstoff mit Formaldehyd vernetzte Gebilde ergibt.

Im Gegensatz zu den Polymerisationsreaktionen kann man hier nicht von der Bildung radikalartiger, hochreaktionsfähiger Keime sprechen, sondern muss annehmen, dass die einzelnen Reaktionsschritte — Wasserabspaltung usw. — im wesentlichen während des ganzen Wachstumsprozesses eines Makromoleküles gleichartig erfolgen. Nur die Abnahme des sterischen Faktors mit zunehmender

Molekülgrösse wird auch hier ein Absinken der Veresterungsgeschwindigkeit mit fortschreitender Reaktion zur Folge haben.

Natürlich muss man auch hier in Betracht ziehen, dass gewisse Verunreinigungen durch Reaktion mit den Kettenenden das weitere Wachstum der Kette zum Stillstand bringen können und daher als negative Katalysatoren wirken. Alle erwähnten Effekte wurden in Rechnung gezogen und ein Stufenreaktionsmechanismus aufgestellt, der, soweit der bisherige Vergleich mit der Erfahrung möglich war, die Verhältnisse richtig wiederzugeben scheint. Ausführlich untersucht wurde bisher nur die Kondensation von p-Kresol mit Formaldehyd, über welche auch gewisse quantitative Angaben gemacht werden konnten.

Abschliessend ist zu betonen, dass die Kenntnis dieser Wachstumsreaktionen vermutlich auch geeignet sein wird, etwas mehr über die Wachstumsreaktionen der natürlichen Organismen zu erfahren, in denen sich ja vor unseren Augen dauernd Polymerisationsprozesse vollziehen, welche Zellulose aus Zucker und Eiweiss aus Aminosäure herstellen.

Wien, Mai 1936.

546.37

ONTDEKKINGSGESCHIEDENIS VAN ELEMENT 87, HET EKACAESIUM,

door

J. C. DE WIJS.

Tot voor korten tijd ontbraken in het periodiek systeem nog twee elementen, en wel die met de atoomnummers 85 en 87, welke in navolging van de door Mendelejeff gebezigde terminologie voor nog onbekende elementen, voorloopig resp. ekajodium en ekacaesium zijn genoemd. Voor element 87 zijn tusschen 1930 en 1932 zeer sterke aanwijzingen omtrent zijn bestaan verkregen, zoodat het element als ontdekt beschouwd kan worden. Het is echter nog niet gelukt dit element als zoodanig af te zonderen.

Hieronder volgt een overzicht van de voornaamste onderzoekingen, welke naar dit laatste alkalihomoloog in den loop der jaren werden uitgevoerd. Voor de overzichtelijkheid zijn deze onderzoekingen ingedeeld naar de methodes, welke gebruikt werden om te trachten in de verschillende preparaten het element aan te toonen.

Door de plaats, welke het ekacaesium in het periodiek systeem inneemt, kunnen de onderzoekingen naar dit element in twee groote groepen verdeeld worden. Het ekacaesium staat in de rij der alkali-metalen; en daar deze een zeer regelmatige verandering in hun eigenschappen vertoonen, is het waarschijnlijk, dat het onbekende homoloog vooral in die mineralen aanwezig zal zijn, welke tevens rubidium en caesium bevatten. Als zoodanig komen de mineralen pollucite en lepidolieth in aanmerking.

In de tweede plaats staat het ekacaesium tusschen de radioactieve elementen, zoodat het voor de hand ligt te veronderstellen, dat het ontbrekende element eveneens radioactief zal zijn, en er dus groote kans zal bestaan, dat het als desintegratieproduct van een der bekende radioactieve elementen gevonden zal

kunnen worden. Als moederelement is voornamelijk het mesothorium 2 onderzocht, hetgeen door uitzenden van een α -deeltje in element 87, of een isotoop hiervan, moet overgaan.

In beide groepen van onderzoek werden in enkele gevallen ook nog andere, nader te noemen bronnen gebruikt.

Het allereerste onderzoek naar het ekacaesium stamt van Richards en Archibald¹⁾, welke tijdens een herziening van het atoomgewicht van caesium na hebben gegaan, of hun eindproduct (caesiumchloride verkregen uit pollucite) soms sporen van een onbekend alkaliëlement bevatte. Zij trachtten dit uit te maken door dit eindproduct door gefractioneerde kristallisatie zeer zorgvuldig te zuiveren, om daarna in het zoo verkregen preparaat opnieuw het atoomgewicht van caesium te bepalen. Daarbij werd als atoomgewicht gevonden: 132.878; hetgeen het gemiddelde bleek te zijn van de waarden welke zij vóór de zuivering hadden verkregen²⁾.

Dit onderzoek is in 1915 door Baxter³⁾ herhaald met grotere hoeveelheden pollucite. Hij vond door bepaling van het chloorgehalte in caesiumchloride voor het atoomgewicht van caesium: 132.82²⁾.

Beide onderzoekers concludeeren dan ook tot het niet aanwezig zijn van het ekacaesium in pollucite. Nu is echter een atoomgewichts-bepaling over het algemeen niet de nauwkeurigste manier om zeer kleine hoeveelheden van een onbekend element aan te toonen. Door Allison en medewerkers⁴⁾ is geschat, dat de hoeveelheid ekacaesium, voorkomende in verschillende mineralen, ongeveer 10^{-8} tot 10^{-12} g bedraagt. Nu is wel in te zien, en de berekening bevestigt dit, dat deze minimale bedragen niet in staat zijn om het atoomgewicht van caesium merkbaar te beïnvloeden; eerst een hoeveelheid van meer dan 10^{-3} g ekacaesium wordt bij dit soort bepalingen opgemerkt.

Hoewel Richards en Archibald⁵⁾ het vlamspectrum, en Baxter⁶⁾ het vlam- en vonkenspectrum bij hun boven besproken onderzoekingen, evenwel met negatief resultaat, hadden onderzocht, waren Dennis en Wyckoff⁷⁾ de eersten, welke een speciaal spectraalanalytisch onderzoek naar ekacaesium hebben ondernomen. De alkalimetalen uit het door hen gebruikte pollucite werden gescheiden door: neerslaan der chloriden met zoutzuur; oplossen der perchloraten; kristallisatie van de sulfaten en oplossen der aluinen. Die gedeelten van de verschillende fracties, waarin het hoogste alkalihomoloog verwacht kon worden, werden door middel van het boogspectrum onderzocht in het roode, zichtbare en ultraviolette deel van het spectrum. In geen enkel geval konden aanwijzingen gevonden worden voor de aanwezigheid van het ekacaesium.

De onderzoekingen van Murmann⁸⁾ zijn van zeer twijfelachtige waarde. In een aantal uiteenlopende

preparaten (sigarenasch, Noordzeewater, etc.) vond hij in het vonkenspectrum de lijn 3861.5, welke aan het ekacaesium werd toegeschreven.

De pogingen om spectraalanalytisch het alkaliëlement aan te toonen, kunnen derhalve eveneens als mislukt beschouwd worden. De spectraalanalyse is juist bij de hogere metalen van deze groep echter niet gevoelig genoeg om zeer kleine hoeveelheden aan te toonen. Uit de onderzoekingen van Walter en Barrat⁹⁾, Yagoda¹⁰⁾ e.a. volgt namelijk, dat de voornaamste spectraallijnen van het ekacaesium in het infra-rood moeten liggen, d.w.z. in dat gedeelte van het spectrum, hetwelk moeilijk is te onderzoeken. Hier komt dan nog bij, dat de hoeveelheden ekacaesium in de gebruikte mineralen zóó klein zijn, dat een spectroscopische analyse vrijwel ondoenlijk is¹¹⁾; terwijl de gevoeligheid van de analyse nog verminderd wordt door bijmengselen van andere alkalimetalen¹²⁾, in dit geval dus van het caesium.

Zooals ik reeds boven heb gezegd, maakt de plaats welke het element 87 in het periodiek systeem inneemt, het in hoge mate waarschijnlijk, dat dit element radioactief zal zijn. Het is dus niet te verwonderen, dat ook vanuit dit gezichtspunt pogingen aangewend zijn om aanwijzingen omtrent het bestaan van het ekacaesium te krijgen.

Afgaande op de veronderstelling, dat het onbekende element in de natuur naast de zeldzame alkalimetalen zal voorkomen, en het feit dat het radioactief moet zijn, onderzocht Ebler¹³⁾ in 1908 de „Dürkheimer Maxquelle“, dezelfde bron waarin Bunsen en Kirchhoff het rubidium en caesium hadden ontdekt. Hoewel Ebler kon aantonen, dat in de alkaligroep een radioactief element aanwezig moest zijn, duiden zijn onderzoekingen er echter op, dat deze radioactiviteit niet van ekacaesium afkomstig is, maar eerder van kalium of rubidium, van welke elementen de radioactiviteit nog niet, of nauwelijks bekend was¹⁴⁾.

Kastler¹⁵⁾ onderzocht in 1927 pollucite uit Amerika, maar kon geen radioactiviteit, afkomstig van eventueel ekacaesium, aantonen.

De meeste onderzoekingen uit deze groep zijn gedaan vanuit de overweging, dat het element als desintegratieproduct van een der bekende radioactieve elementen zal voorkomen. Daar echter de normale desintegratiereeksen bekend zijn, kan het ekacaesium alleen nog door zgn. „vertakkingen“ ontstaan.

Als moederelementen komen in aanmerking enerzijds de elementen met atoomnummer 89, actinium en zijn isotoop mesothorium 2; anderzijds de radioactieve emanaties met atoomnummer 86. De eerste twee elementen zijn als β -stralers bekend, zoodat hieruit element 87 door vertakking onder uitzending van een α -deeltje kan ontstaan; terwijl de emanaties

⁹⁾ Proc. Roy. Soc. Londen 119 A, 257 (1928).

¹⁰⁾ Phys. Rev. 38, 2298 (1931).

¹¹⁾ J. Am. Chem. Soc. 54, 613 (1932). Zie ook Yagoda: *ibid.* 54, 3074 (1932).

¹²⁾ Zie bijv. Bainbridge, Phys. Rev. 34, 752 (1929).

¹³⁾ Verhandl. naturhist.-med. Vereins Heidelberg 9, 87 (1908/09).

¹⁴⁾ Campbell en Wood ontdekten in 1907 de radio-activiteit van K en Rb. Zie F. M. Jaeger: *Ontdekkingsgesch. der chem. elementen*, bl. 44.

¹⁵⁾ Bull. soc. chim. 41, 428 (1927).

¹⁾ Proc. Am. Acad. Arts Sci. 38, 446 (1903).

²⁾ Het tegenwoordige atoomgewicht is 132.81.

³⁾ J. Am. Chem. Soc. 37, 286 (1915).

⁴⁾ *Idem*: 54, 613 (1932).

⁵⁾ *l.c.*

⁶⁾ *l.c.*

⁷⁾ J. Am. Chem. Soc. 42, 985 (1920).

⁸⁾ Oesterr. Chem. Ztg. 29, 226 (1926); Chem. Zentr. 1927 1, 709.

α -stralers zijn en dus door vertakking onder afsplitsing van een β -deeltje in element 87 overgaan.

De radioactieve onderzoeken zijn in twee deelen te splitsen, al naar gelang men is uitgegaan van de veronderstelling, dat het ekacaesium radioactief is of niet. In het eerste geval zal men trachten de radioactiviteit van het element aan te toonen; in het andere geval kan volstaan worden met na te gaan of het moederelement naast zijn bekende straling ook nog de gezochte uitzendt. Deze laatste methode van onderzoek heeft het groote voordeel, dat ze onafhankelijk is van de eventuele radioactiviteit van het ekacaesium, waardoor, ook al mocht het inactief zijn, niettemin aanwijzingen voor zijn bestaan verkregen zouden worden.

Otto Hahn¹⁶⁾ heeft getracht de activiteit van element 87 aan te toonen door uit te gaan van een zeer actief MsTh-preparaat. Nadat dit was opgelost en de radioactieve elementen waren verwijderd, werd het eventuele, door α -desintegratie gevormde ekacaesium, tezamen met toegevoegd caesiumchloride als het platinachloridezout neergeslagen, en de activiteit van dit neerslag bepaald. Hij vond, dat deze activiteit, twee dagen na het begin der proeven, slechts 1.5-tienmilliardste deel van de activiteit van het uitgangsmateriaal bedroeg, hetgeen waarschijnlijk nog aan verontreiniging door MsTh toegeschreven moet worden. Hahn komt tenslotte tot de conclusie, dat het ontstaan van ekacaesium, met een halveringstijd grooter dan eenige uren, uit mesothorium 2 uitgesloten is.

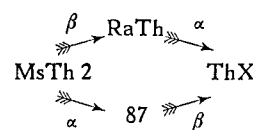
Eenigen tijd later werd dit onderzoek door Hahn en Erbacher¹⁷⁾ bevestigd, waarbij zij tevens door berekening konden vaststellen, dat het practisch onmogelijk is, dat ekacaesium, met een halveringstijd van enkele minuten of langer, door α -desintegratie uit MsTh 2 kan ontstaan.

G. von Hevesy¹⁸⁾ is langs geheel anderen weg te werk gegaan. Hij vergeleek nl. het aantal α -deeltjes uit MsTh 2 door middel van de scintillatiemethode, met het aantal deeltjes, welke berekend waren onder de veronderstelling, dat de waargenomen scintillaties alle door RaTh of zijn desintegratieproducten waren voortgebracht. Zijn tellingen wezen hem uit, dat het mesothorium 2 geen α -deeltjes uitzendt, en dus niet als moederelement van ekacaesium kan optreden. Zijn proeven om een β -desintegratie bij radiumemanatie aan te toonen mislukten eveneens.

In 1933 kon Guében¹⁹⁾ 20) door activiteitsmetingen echter aantoonen, dat het mesothorium 2, naast zijn bekende β - en γ -stralen, ook α -deeltjes uitzendt, waarvan de rijkwijdte 3.03 cm bedraagt. Door deze α -straling moet dan noodwendig het ekacaesium, of een isotoop ervan, gevormd worden; zoodat dit element een onderdeel van de thoriumreeks wordt.

De vraag is nu, wat de plaats van element 87 in de desintegratiereeks zal moeten zijn. Uit het onderzoek van Guében volgt, dat bij het MsTh 2 een vertakking in de thoriumreeks moet ontstaan, welke eenzelfde verloop zal hebben als de bekende vertakkingen bij

het RaC, ThC en AcC²⁰⁾. Nemen we nu aan, dat element 87 inderdaad radioactief is, dan wordt deze vertakking, rekening houdende met de andere uit MsTh 2 ontstane elementen en hun stralingen:



waarin dus het ekacaesium als β -straler gedacht wordt.

Een geheel ander standpunt wordt door Edna Bishop ingenomen²¹⁾. Door het combineeren van de resultaten der radioactieve onderzoeken met die van de zgn. magneto-optische analysemethode²²⁾, is zij tot een schema gekomen, dat de verwantschap van alle isotopen der radioactieve elementen uit één reeks tot elkaar, moet verklaren. Uit dit schema blijkt, dat het ekacaesium door haar tot de actiniumreeks wordt gerekend; het Ac zou dan door een α -desintegratie in element 87 overgaan, terwijl het tevens door een β -desintegratie uit actiniumemanatie zou ontstaan.

Door deze theorie worden de bekende radioactieve reeksen geheel opzij geschoven; nader onderzoek zal moeten leeren in hoeverre de bovenstaande veronderstellingen juist zijn. De door Guében gegeven voorstelling der MsTh2-vertakking is veel ongedwongener, daar ze zoowel op feiten berust, als het algemeen gedaante van de thoriumreeks intact laat; hetgeen van de door Edna Bishop voorgestelde theorie nu juist niet gezegd kan worden. Een definitief besluit kan echter pas worden genomen, zoodra het ekacaesium in voldoende hoeveelheden verkregen is en zijne eigenschappen onderzocht zijn.

Een nieuwe periode in de analytische chemie werd ingeluid door Moseley, toen hij in 1913 ontdekte, dat de tweedemachtswortels uit de trillingsgetallen van de karakteristieke Röntgenspectraallijnen der elementen, recht evenredig zijn met de atoomnummers dezer elementen uit het periodiek systeem.

Deze eenvoudige wet heeft, omgekeerd, de mogelijkheid geschapen om de golflengtes der karakteristieke Röntgenlijnen van nog onbekende elementen te berekenen, zoodat nieuw gevonden lijnen direct geïdentificeerd kunnen worden. De ontdekking van het hafnium door Coster en von Hevesy²³⁾, en de mangaanhomologen masurium en rhenium door Noddack en Tacke²⁴⁾, zijn overtuigende bewijzen voor de doeltreffendheid der nieuwe methode. Het is dan ook niet te verwonderen, dat men eveneens de röntgenspectroscopie te hulp heeft geroepen bij het onderzoek naar het ontbrekende alkalielement. Zooals zal blijken is dit niet tevergeefs geweest.

Op grond van het feit dat de natuurlijke mangaan-oxyden veelal sporen alkalimetaal bevatten, onderzochten Loring en Druce²⁵⁾ in 1925 langs röntgenspectroscopischen weg, uit pyrolusite bereid, MnSO₄, waarbij zij een zwakke, onbekende lijn vonden van de golflengte $\lambda = 1.032$ A.E., welke waarde het gemiddelde is van de berekende La₁- en La₂-lijnen van

¹⁶⁾ Naturwissenschaften 14, 158 (1926).

¹⁷⁾ Physik. Z. 27, 534 (1926).

¹⁸⁾ Kgl. Danske Vidensk. Selskab. Math.-fys. Med. 7, 11 (1926).

¹⁹⁾ Ann. soc. sci. Bruxelles, Sér. B 53, 115 (1933).

²⁰⁾ Mém. soc. roy. sci. Liège 18 (1933).

²¹⁾ Phys. Rev. 43, 38 (1933).

²²⁾ J. Am. Chem. Soc. 52, 3796 (1930).

²³⁾ Nature 111, 79, 182, 252 (1923).

²⁴⁾ Naturwissenschaften 13, 567 (1925).

²⁵⁾ Chem. News 131, 289, 305, 320, 338, 371 (1925); idem 132, 101, 409 (1926). Nature 117, 153 (1926).

element 87. Het oplossend vermogen van hun spectrograaf was echter niet groot genoeg om beide lijnen te scheiden; maar hun vermoeden, dat de gevonden lijn aan ekacaesium toebehoort, werd gesterkt, doordat deze lijn vrij goed in de La -curve uit het Moseley-diagram paste. Bij latere onderzoeken konden zij een, in het broomzilveradsorptiegebied gevonden zwakke lijn, door een graphische interpolatie, aan geven als de $87 \text{ L}\beta$ -lijn van de golflengte $\lambda = 0.837 \text{ AE}$. Uit deze gegevens besloten Loring en Druce, dat het door hen gebruikte pyrolusite zeer kleine hoeveelheden ekacaesium bevat.

De door Herzfinkel²⁶⁾ en Newton Friend²⁷⁾ ingestelde onderzoeken hadden geen resultaat; hoewel Friend, die het zout der Doode Zee heeft onderzocht, een intensieve lijn op zijn photographische platen vond, nl. $\text{La} = 1.037 \text{ AE}$., maar door de afwezigheid van de overeenkomstige $\text{L}\beta$ -lijn niet tot het bestaan van een hooger alkaliëlement durfde te besluiten.

Door verschillende overwegingen daartoe geleid, onderzochten Papish en Wainer²⁸⁾ in 1931 een, aan uraan, rubidium en caesium rijk samarskite-monster. Na verhitting van het gepoederde mineraal in een chloorstroom bij 1000° C , omzetting der vluchtige alkalichloriden in de aluminiumaluinen en gefractioneerde kristallisatie dezer aluinen, werden de minst oplosbare eindfracties aan een onderzoek onderworpen.

Zij vonden hierbij vijf nieuwe röntgenlijnen, waarvan de golflengtes overeenkwamen met de berekende waarden, nl.: $\text{Ma}_1 = 4.517 \text{ AE}$.; $\text{La}_1 = 1.026 \text{ AE}$.; $\text{La}_2 = 1.038 \text{ AE}$.; $\text{L}\beta_2 = 0.853 \text{ AE}$.; $\text{L}\eta = 0.944 \text{ AE}$., zoodat zij tot de aanwezigheid van ekacaesium konden besluiten. Door Ida en Walter Noddack zijn deze onderzoeken gecontroleerd²⁹⁾, daar het hen verwonderde, dat Papish en Wainer juist het samarskite gebruikten, hetgeen weliswaar alkalimetalen bevat, doch niet in zulke hoeveelheden, dat het als materiaal voor het ekacaesiumonderzoek zou kunnen dienen.

De Noddacks bezigden voor hun proeven groote quantiteiten pollucite, beryll, samarskite, gadolinite, axinite en caesiumhoudende „Abraumsalzen”. De ontsluiting van de verschillende mineralen gebeurde gedeeltelijk in een chloorstroom, gedeeltelijk door sterk zwavelzuur. In geen enkele eindfractie, bestaande uit caesiumaluminiumaluinen of caesiumantimoonchloride, konden zij de röntgenlijnen van de L-serie voor element 87 vinden, terwijl eveneens de sterkste emissielijnen in het ultrarood niet werden gevonden.

Deze negatieve resultaten behoeven echter het werk van Papish en Wainer niet geheel tegen te spreken. Het is immers zeer goed mogelijk, dat het eene mineraalmonster andere elementen, als verontreiniging, bevat dan het andere monster, hetgeen van de plaats van herkomst zal afhangen. Maar aangezien geen der beide onderzoekers de vindplaatsen van de door hen gebruikte mineralen opgeven, is deze kwestie niet zonder meer uit te maken.

Het geluk wil echter, dat het werk van Papish en Wainer een jaar later bevestigd werd. Barnes en Gibbs³⁰⁾ onderzochten nl. met de massaspectro-

scopische methode hetzelfde preparaat dat door Papish en Wainer gebruikt was; na eerst de aluinen weer in enkelvoudige sulfaten te hebben omgezet, daar deze in de massaspectrograaf veel gemakkelijker alkali-ionen afgeven. Zij vonden dan ook, dat het zoo verkregen sulfaatmengsel bij $600\text{--}700^\circ \text{ C}$ enkelvoudig positieve ionen uitzond met een massa 220. Het ekacaesium moet nu, blijkens zijn plaats in het periodiek systeem, eveneens een massa van ongeveer 220 hebben; zoodat het door dit onderzoek wel zeker is, dat het samarskite van Papish en Wainer het ekacaesium, zij het ook in zeer kleine hoeveelheid, bevat.

Voordat de hierboven besproken onderzoeken uitgevoerd werden, kwam uit Amerika het bericht, dat het aan Fred Allison en medewerkers op het Polytechnisch Instituut te Alabama, gelukt was het ekacaesium in een aantal mineralen aan te toonen; en wel door toepassing van een geheel nieuwe analysemethode, welke tusschen 1927 en 1930 door deze onderzoekers werd uitgedacht en geperfectioneerd.

Wanneer een doorzichtige, isotrope stof in een magneetveld wordt geplaatst, dan krijgt dit medium de eigenschap om het polarisatievlak te draaien; mits echter het licht in de richting van de krachtlijnen loopt. Wordt het licht door een nicol rechtlijnig gepolariseerd, dan ziet men in de, gekruist geplaatste, analysator het gezichtsveld ophelderen. Dit is het welbekende Faraday-effect.

Allison en medewerkers^{31) 32)} hebben nu een toestel geconstrueerd, dat op deze eigenschap gebaseerd is, en hiermede een groot aantal, voornamelijk anorganische, verbindingen onderzocht. Door den eigenaardigen bouw van hun toestel konden zij voor iedere verbinding één of meerdere lichtminima waarnemen, welke karakteristiek zijn voor den aard der stof en welke niet door andere, er niet mee reagerende verbindingen, worden beïnvloed. Volgens de auteurs zijn deze minima nog bij een concentratie der stof van $10\text{--}11$ zichtbaar, waardoor deze „magneto-optische analysemethode” op een groote gevoeligheid kan bogen.

Bij het onderzoek van de oplossingen der chloriden, nitraten, sulfaten en hydroxyden van alle elementen tusschen waterstof en thallium, vonden Allison en Murphy³²⁾, dat de ligging der minima van deze verbindingen evenredig is met het aequivalent gewicht der kationen; terwijl het aantal minima, op weinig uitzonderingen na, gelijk is aan het aantal bekende isotopen der metalen³³⁾.

Op deze wijze is het derhalve mogelijk om voor onbekende elementen de plaats der minima door interpolatie vast te stellen, waardoor het zoeken naar deze elementen natuurlijk zeer vereenvoudigd wordt. Het mocht dan ook aan Allison en Murphy³⁴⁾ in 1930 met behulp van deze methode gelukken om in pollucite en lepidoliethmonsters een aantal minima te vinden, waarvan de ligging overeenkwam met die, welke aan element 87 moeten worden toegeschreven. Tevens

²⁶⁾ Compt. rend. 184, 968 (1927).

²⁷⁾ Nature 117, 789 (1926).

²⁸⁾ J. Am. Chem. Soc. 53, 3818 (1931).

²⁹⁾ Z. angew. Chem. 47, 301 (1934).

³⁰⁾ Phys. Rev. 40, 318 (1932). Bainbridge had al in 1929, zonder succes, deze methode toegepast: Phys. Rev. 34, 752 (1929).

³¹⁾ Phys. Rev. 30, 66 (1927).

³²⁾ J. Am. Chem. Soc. 52, 3796 (1930).

³³⁾ Phys. Rev. 36, 1097 (1930).

³⁴⁾ Phys. Rev. 35, 285 (1930).

was men in staat door toevoeging van zuren en basen, de minima van het chloride, nitraat, sulfaat en hydroxyde van het ekacaesium te meten, waarbij gevonden werd, dat dit element zes isotopen moet hebben, corresponderende met het aantal minima der verschillende verbindingen ³⁵⁾.

Behalve in pollucite en lepidolieth werd ekacaesium ook gevonden in monazietzand (Brazilië), Searles Lake pekkel (Californië), kaïnite (Stassfurt), samarskite (Brazilië, Noorwegen), en in ruw caesiumchloride, hoewel de hoeveelheid in elk monster zeer gering is; door de auteurs wordt deze hoeveelheid geschat op 10^{-8} — 10^{-12} .

Als naam voor het ekacaesium is door deze onderzoekers *Virginium* (Va) voorgesteld, ter eere van Allison's geboorteland. Reeds algemeen is deze benaming aangenomen ³⁶⁾; maar als symbool komt ook voor Vi en Vg. Het is noodig, dat hierin eenheid komt!

Toen Papish en Wainer ³⁷⁾ bij hun onderzoek noch in lepidolieth, noch in pollucite element 87 konden aantoonen, uitten zij het vermoeden, dat de minima welke Allison c.s. voor dit element hadden waargenomen, waarschijnlijk afkomstig zullen zijn van SnCl_4 en ReCl_2 ; welke dan als complex-ionen SnCl_3^+ en ReCl^+ in oplossing aanwezig zouden zijn, daar het aequivalent gewicht van deze ionen nagenoeg even groot is als dat van het ekacaesium. Door MacGhee en Margaret Lawrence ³⁸⁾ enerzijds, en Allison, Edna Bishop, Anna Sommer en Christensen ³⁹⁾ anderzijds, is toen een onderzoek aan oplossingen van SnCl_4 en ReCl_2 ingesteld, waarbij zij echter vonden, dat de minima van eventuele complex-ionen niet met die van ekacaesium samenvielen; zoodat het vermoeden van Papish en Wainer als onjuist aangemerkt moet worden.

De geschiedenis van het ekacaesium heeft eenige jaren geleden ook een droevige zijde gekregen. Bij zijn zoeken naar dit element werd Gustav A. Aartovaara uit Helsingfors, tengevolge van een explosie van een zijner toestellen, aan het oog getroffen, hetgeen blindheid veroorzaakte ⁴⁰⁾. Deze explosie was vermoedelijk een gevolg van de werking van radioactieve stralen, uit het door hem onderzochte veldspaat, op perchloorzuur, dat in het toestel aanwezig was. Niettegenstaande dit ongeluk kon Aartovaara eenigen tijd later mededeelen, dat hij het ekacaesium in een Finsch veldspaat had gevonden ⁴¹⁾.

Hoewel het tot op heden nog niet gelukt schijnt te zijn, het ekacaesium af te zonderen — in de literatuur is er tenminste niets over verschenen — mogen we, afgaande op de onderzoekingen der laatste jaren, wel aannemen, dat ook het laatste alkaliëlement op aarde aanwezig is. Daar het ekacaesium, als element met oneven atoomnummer, geflankeerd wordt door twee zeer zeldzame elementen met even atoomnummer, Em en Ra, zal het (volgens den regel van Harkins) in nog véél kleinere hoeveelheid voorkomen; waardoor het

niet te verwonderen valt, dat het zoo lang geduurd heeft, vóór het met eenige zekerheid kon worden aangetoond.

Utrecht, Mei 1936.

536.421.1 : 662.613.1

BEPALING VAN HET SMELTPUNT VAN STEENKOOLASCH,

door

H. A. J. PIETERS.

De asch wordt in een mortier fijngemaakt en vervolgens met een weinig gedestilleerd water met een spatel tot een dikke pasta gekneet. Indien de pasta te dun is, levert dit bezwaren op bij de daaropvolgende droging, waarbij de te vormen kegeltjes zeer gemakkelijk stuk springen. Ook mag de pasta niet korrelig zijn, daar er dan geen goede kegel van te maken is. De verkregen pasta wordt nu in een vorm gebracht en met een spatel stevig aangedrukt, zoodat de heele vorm gevuld is; vervolgens wordt de vulling met den spatel mooi glad gestreken en de vorm met inhoud op een oven (waarvoor de smeltoven zelf gebruikt wordt) bij matige temperatuur (80 — 100°C) gedurende enkele minuten gedroogd. Dit drogen mag niet te lang, maar ook niet te kort duren; in het eerste geval ontstaan barsten in den gevormden kegel, in het tweede geval wordt de kegel krom getrokken bij het, op het drogen volgend, verwijderen uit den vorm.

De messingvorm, welke voor het maken van den vereischten aschkegel gebruikt wordt, bestaat uit een driezijdige holle pyramide, welke van een bodemvlak voorzien is en waarvan één zijvlak ontbreekt. De zijvlakken zijn aan den voet inwendig 6 mm, aan den top 2 mm breed en 25 mm hoog, zoodat wij een driezijdigen pyramide-vormigen kegel verkrijgen, met zijvlakken welke de volgende afmetingen hebben: 25 mm hoog, breedte van de basis 6, aan den top 2 mm.

De zoo verkregen kegel wordt met een met water aangemaakte kaolien-pasta op een plat stukje kwarts gezet. Dit stukje kwarts met aschkegel wordt nu in een electrisch verhitte buisoven geplaatst en wel zoodanig, dat de kegel zich niet meer dan 5 mm van het uiteinde van het midden in den oven aanwezige thermo-element bevindt. De begintemperatuur van den oven mag niet hooger zijn dan 800°C . De temperatuur wordt nu opgevoerd en wel zoo, dat zij aanvankelijk per minuut ongeveer 10 — 15°C stijgt en in de buurt van het smeltpunt ongeveer 3°C per minuut. Als smeltpunt wordt aangenomen de temperatuur, waarbij de omhoog buigende kegeltop het grondvlak raakt.

De smeltoven (zie figuur) is een electrisch verhitte buisoven met regelweerstand, lang 200 mm, doorsnede 150 mm, met een binnenbuis van 60 mm doorsnede. De verhitte geschiedt door middel van 4 carborundum staven, bij een stroomsterkte van 5 à 6 Ampère.

In den oven heerscht een reduceerende atmosfeer,

³⁵⁾ J. Am. Chem. Soc. 54, 613 (1932).

³⁶⁾ Idem.

³⁷⁾ I.c.

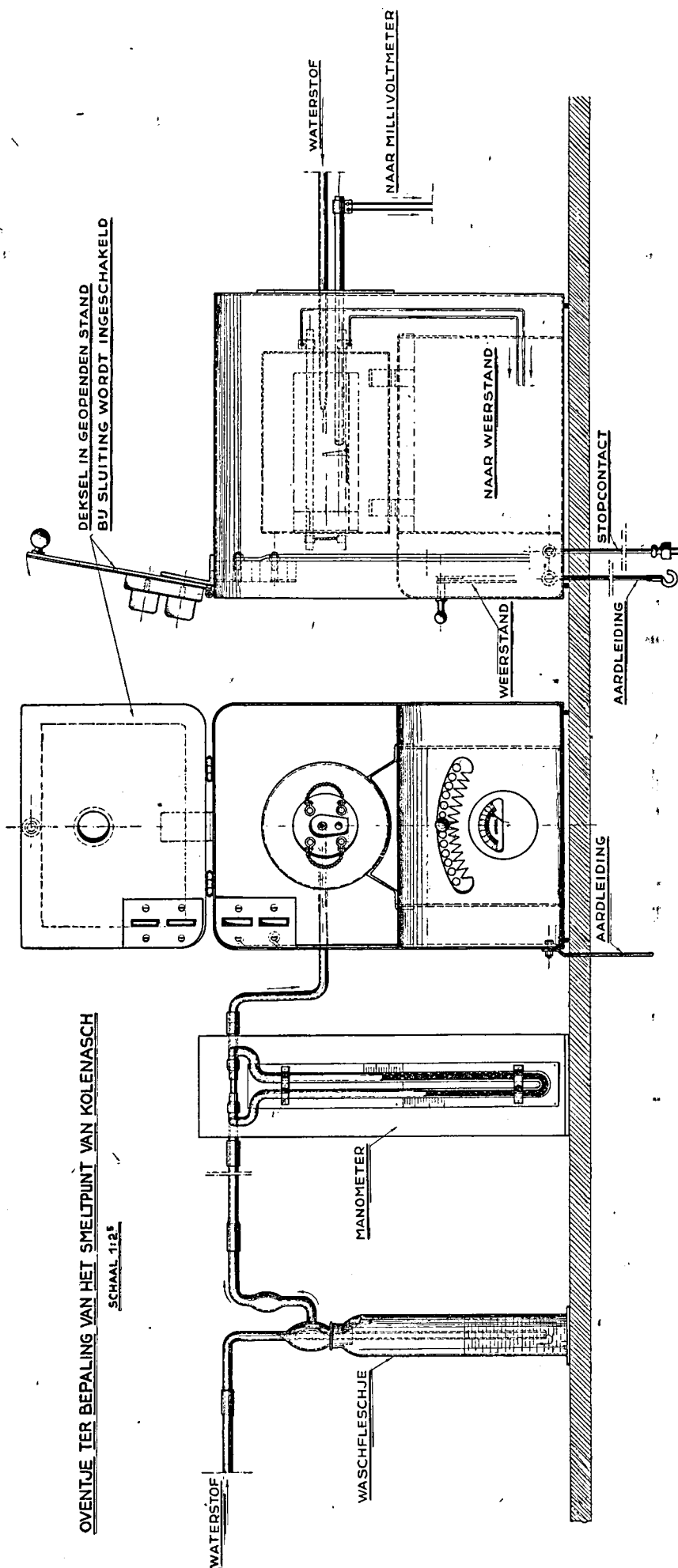
³⁸⁾ J. Am. Chem. Soc. 54, 405 (1932).

³⁹⁾ Idem 54, 613 (1932).

⁴⁰⁾ Sci. Am. 146, 117 (1932).

⁴¹⁾ Chem. Abstracts 26, 5460 (1932).

Tek. Fören i. Finland Förh. 52, 157 (1932).



welke verkregen wordt, doordat een stroom met waterdamp verzadigde waterstof, met een snelheid van 45 liter per uur, wordt doorgeleid.

TER BESPREKING ONTVANGEN BOEKEN.

(aanvragen te richten tot de redactie).

- C. J. J. v. Hall, Bestaan in de tropen nederzettingen van Europeesche klein-landbouwers? Ber. v. d. Afd. Handelsmuseum v. d. Kon. Ver. Koloniaal Instituut, Amsterdam, 1936, 31 pp., f 0.40.
- P. A. Rowaan, Palmolie. Ber. v. d. Afd. Handelsmuseum v. d. Kon. Ver. Koloniaal Instituut, Amsterdam, 1936, 12 pp., f 0.40.
- E. Rüchardt, Grösse und Masse der Moleküle und Atome. Deutsches Museum, Abhandlungen und Berichte, 8. Jahrg., Heft 1. VDI-Verlag, Berlin, 1936, 27 pp., 24 fig., RM. 0.90.
- P. H. Beijer, Driehonderd scheikundige vraagstukken, zesde druk. D. B. Centen's Uitg.-Mij., Amsterdam, 1936, 64 pp., f 0.95, antwoorden f 0.35.
- M. Quintin, Activité et interaction ionique, deuxième partie. Étude expérimentale de l'activité des sels de métaux lourds. Paris, Hermann & Cie., 1935, 91 pp., fr. 18.—
- K. Schultze, Das Ausblühen der Salze. Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig, 1936, 99 pp., 36 fig., RM. 4.—
- R. Strebing, Praktikum der quantitativen chemischen Analyse, 1. Teil, Gewichtsanalyse, Electroanalyse, Gasanalyse. F. Deuticke, Leipzig und Wien, 1936, 100 pp., RM. 2.80.
- Petroleum technology 1935. The Institution of Petroleum Technologists, London, 1936, 263 pp., 7/6.
- C. J. Engelder, A textbook of elementary quantitative analysis. New York, John Wiley & Sons, 1936, 270 pp., 13 s. 6 d.

VRAAG EN AANBOD.

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

Ter overneming gevraagd:

- Goed bruikb. microscoop.
Chem. Abstracts.
Electrische broedstoof, 125 Volt.
Bunge-balans met gewichten.
Polarimeter.
Refractometer van Pulfrich.
Balansje tot 250 g. op 0.1 mg nauwkeurig en balans tot 5 kg. op 0.1 g nauwkeurig.

Ter overneming aangeboden:

- S. H. Bertram, De bereiding van eenige oliezuren.
F. H. Amelink, Diss., Microchem. identificatie van alkaloiden.
Revue générale des matières colorantes I—XXXIII, 1897—1929.
Färberztg. (Lehne) 1889—1894 en 1910—1918.
Wollen- & Leinenindustrie 1903—1930.
Z. Farbenindustrie (Buntreck) 1902—1911.
Chem. Weekblad 1930—1935 in afl.
E. Kamke, Einführung i. d. Wahrscheinlichkeitstheorie, 1932.
M. Dolch, Betriebsmittelkunde für Chemiker, 1929.
Nederl. Pharmacopee, 5^{de} uitgave.
Idem, 1^e supplement.
Ostwald, Grundlinien d. anorgan. Chemie, 1922.
Ostwald, Grundlagen d. analyt. Chemie, 1920.
W. Biltz, Ausführung qualit. Analysen, 1913.
Winkler, Massanalyse, 1910.
Böttger, Qualitative Analyse, 1908.
Treadwell, Tabellen zur qualit. Analyse, 1930.
Korevaar, Inleiding t. d. studie d. chem. techn. analyse, 1918.
Lipp, Lehrb. d. Chemie und Mineralogie, 1925.
Brauns, Mineralogie, 1925.
Plimmer, Practical organic and biochemistry, 1920.
Tinkler and Thallinger, The chemistry of petroleum, 1915.
Kolthoff, Konduktometrische Titrationsen, 1923.
Ornstein-Moll-Burger, Objective Spektralphotometrie, 1932.
Gawonsky, Der physik. Gehalt d. spez. Relativitätstheorie, 1925.
Codex Alimentarius No. 1 (Melk), 1912.
R. Blochmann, Darstellung chem. anorgan. Präparate, 1921.

De opgave van het aangeboden en gevraagde wordt driemaal geplaatst. Wenscht men daarna nog plaatsing, dan is daarvoor een nieuwe opgave noodig. Men wordt dringend verzocht, dadelijk kennis te geven, indien plaatsing niet meer noodig is.