

CHEMISCH WEEKBLAD

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

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

Redactie-Commissie: Dr. A. Bloemen, Dr. C. A. Lobry de Bruyn, Dr. G. C. A. van Dorp
Dr. Ir. J. A. M. van Liempt 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 Secretariaat der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — **Contributie 1937.** — Oproep voor het Analyst-examen, diploma C, te houden in Juni—Juli 1937. — Verslag van het Analyst-examen 1e gedeelte, diploma A en B, in 1937. — Examen algemeene ontwikkeling. — Analyst-examen 1e gedeelte van de diploma's A en B. — Secties voor bedrijfschemie en physische chemie (Symposium „Oppervlaktespanning en spreading“). — Secties voor physische chemie en kolloïdchemie. — Sectie voor bedrijfschemie. — Aangeboden betrekkingen, werk, subsidies, enz. — Gevraagde betrekkingen. — Séance solennelle à la mémoire d'Henry Le Chatelier. — drs. J. M. Stevels, Het verband tusschen de refractie en het kookpunt van halogenenhoudende methaan- en siliciumwaterstofderivaten. — drs. W. van Tongeren, Een verbetering in het uitmeten van spectraalnégatieven, tevens een verhooging van de gevoeligheid der spectraalanalytische methode. — Boekaankondigingen. — Chemische kringen. — Personalía, enz. — Ter bespreking ontvangen boeken. — Correspondentie, enz. — Vraag en aanbod. — Economische berichten.

**MEDEDEELINGEN VAN HET SECRETARIAAT DER
NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING**
(Willem Witsenplein 6, 's-Gravenhage, telefoon 774520,
postrekening 7680).

Nieuwe leden.

Het in het Chemisch Weekblad van 6 Maart 1937 onder 131 genoemde candidaat-lid is thans aangenomen als gewoon lid; het onder 132 genoemde als geassocieerd lid der Ned. Chem. Ver.

Veranderingen aan te brengen in de ledenlijst 1936.

- Blz. 26: Berckmans (Dr. V. S. F.), Maastricht, Parkweg 32.
„ 27: Bevervoorde—Deerns (Mevrouw Ir. W. M. Engelbert van), Batavia, Java (N. O.-I.), Poste restante.
„ 33: Carrière (drs. G.), den Haag, van Slingelandtstraat 20.
„ 37: Dokkum (Ir. T.), Arnhem, Huyghenslaan 42.
„ „ Drenth (B.), chem. cand., Stadskanaal (W.), Boerendiep G 172.
„ 43: Grient (Dr. J. H. van der), Haarlem, Koninginneweg 67, scheik. bact. b/h. lab. v. Dr. v. d. Sleen.
„ 45: Hasselt (Dr. W. van), Balikpapan—Papan, Borneo (N. O.-I.), scheik. b. d. B. P. M.
„ 61: Lourens (C.), Amsterdam-Z., Raphaëlplein 16.
„ 63: Meyer (Mej. J.), chem. cand., Groningen, Hoekstraat 1 B.
„ 65: Neeb (Ir. A. P.), Modjokerto, Java (N. O.-I.), s. f. Gempolkrep.
„ 74: Rutgers (Ir. R.), den Haag, Balistraat 70.
„ 77: Slotboom (Ir. H. W.), Naarden, Graaf Janlaan 14.
„ 79: Steenbruggen (H.), ap., Rotterdam-C., Schieweg 125 A.
„ 80: Stevens (drs. Dipl. Ing. M. A. A.), 's-Hertogenbosch, Koningsweg 85.
„ 81: Tamsma (drs. A. F.), Bergum (Fr.), West 154.
„ 82: Utenhove (Ir. G. F. L. Baron van), Heemstede, v. d. Spiegellaan 20.
„ 85: Vloten (Dr. Ing. A. van), Baarn, Koningsweg 8.

Adresveranderingen, enz. van (candidaat-)leden, wier namen nog niet in de ledenlijst zijn opgenomen.

- Blz. 84: Vermeer (J.), chem. cand., Groningen, Westersingel 37

* * *

De Secretaris is iederen Maandagmiddag van 1.30 tot 3 uur aan bovenstaand adres te spreken. Het Bureau is in den regel geopend iederen werkdag van 9—12 en van 1.30 tot 4.30 uur, des Woensdags en des Zaterdags van 9—12 uur.

Dr. T. VAN DER LINDEN,
den Haag, telefoon 271636.
(na 6 u. n.m.)

Contributie 1937.

De leden, die hun contributie voor het loopende jaar nog niet hebben voldaan, worden dringend uitgenoodigd, het verschuldigde bedrag zoo spoedig mogelijk op postrekening 7680 van de Ned. Chem. Ver. te 's-Gravenhage te doen overschrijven. Men bespaart de administratie hierdoor veel werk en zichzelf inningskosten.

Op verzoek kan uitstel van betaling (tot uiterlijk 31 December a.s.) worden verleend; hun, die hiervan gebruik wenschen te maken, wordt echter verzocht, dit tijdig — met vermelding van het vermoedelijke tijdstip van betaling — aan den penningmeester mede te deelen. Zijn de kwitanties ter inning aan de post afgegeven, dan kan geen uitstel meer worden toegestaan.

De contributie bedraagt voor gewone leden in Nederland, Ned. O.- en W.-Indië, voor zoover zij geen reductie op de contributie hebben aangevraagd, f 15.—; voor buitengewone leden f 10.—; voor huisgenoot-leden f 5.—; voor leden in het buitenland f 17.—. Een abonnement op het Recueil kost voor alle gewone leden f 6.—, voor de buitengewone leden f 4.— extra.

Dr. G. J. VAN MEURS, Penningmeester.
(Correspondentie-adres:

Secretariaat Ned. Chem. Ver.,
Willem Witsenplein 6, Den Haag).

Oproep voor het Analyst-examen Diploma C te houden in Juni-Juli 1937.

Aanmeldingen voor het aanvullend examen in physiologische chemie, bacteriologie en desinfectieel en voor het tweede gedeelte van het examen van klinisch analyst kunnen tot uiterlijk Zaterdag 22 Mei a.s. geschieden bij den Secretaris der Centrale Commissie voor het Analyst-examen, Dr. J. van der Lee, Adriana-laan 163, Schiebroek (Post Rotterdam-Noord).
Aangiften voor het aanvullend examen moeten vergezeld gaan van:

1. het getuigschrift analyst-examen, 1e gedeelte voor de diploma's A en B;
2. opgave van de personen, die de(n) candidaat voor het examen hebben opgeleid;
3. een verklaring omtrent den duur der practische opleiding, ondertekend door de(n)gene(n), onder wier (wiens) onmiddellijke leiding de candidaat heeft gewerkt;
4. storting van f 10.— op postrekening No. 173900 van de Centrale Commissie voor het Analyst-examen van de Nederl. Chem. Vereeniging te Schiebroek.

Dit examen vindt plaats te Utrecht in het Pharmaceutisch Laboratorium, Catharijnesingel 60.

Aangiften voor het *Klinisch-analyst-examen, 2e gedeelte*, moeten vergezeld gaan van:

1. het getuigschrift *analyst-examen 1e gedeelte* voor de diploma's A en B;
2. het getuigschrift van met goed gevolg afgelegd aanvullend examen;
3. een verklaring omtrent den opleidingsduur (tenminste één jaar) en omtrent den aard der verrichte werkzaamheden, ondertekend door de(n)gene(n) onder wier (wiens) onmiddellijke leiding de candidaat heeft gewerkt;
4. storting van f 20.— op bovengenoemde postrekening.

Dit examen vindt plaats te Utrecht.
Betaling van het examengeld anders dan door storting op genoemde postrekening is niet toegestaan.

Schiebroek,
 Adrianalaan 163,
 (Post Rotterdam-Noord).

Dr. J. VAN DER LEE.
 Secr. Centr. Comm. v/h
 Analyst-examen.

Verslag van het Analyst-examen 1e gedeelte. Diploma A en B in 1937 ¹⁾.

Het schriftelijk deel van het *analyst-examen 1e gedeelte* werd op 19 Februari ²⁾ gehouden te Amsterdam, Groningen, Nijmegen, Rotterdam en Utrecht.

Het mondeling en practisch deel werd in het laatst van Maart en het begin van April in dezelfde steden afgenomen. In Utrecht werd door twee commissies geëxamineerd.

Voor het examen hadden zich 343 kandidaten aangemeld, waarvan één, door het overleggen van een verklaring wegens het met ruim voldoende uitslag afgelegd theoretisch deel, alleen het examen in manipulaties behoefde te doen. Voor het schriftelijk examen werden dus 342 kandidaten opgeroepen. Het schriftelijk examen in natuurkunde werd door 120 kandidaten (35.1%) onvoldoende gemaakt, dat in scheikunde door 42 kandidaten (12.3%).

62 Kandidaten (18.1%) werden op grond van de verkregen cijfers bij het schriftelijk examen afgewezen. 91 Kandidaten (26.6%) verkregen een vrijstelling voor het mondeling examen zoowel in natuur- als scheikunde, 104 kandidaten (30.4%) vrijstelling alleen voor scheikunde en 9 kandidaten (2.6%) vrijstelling alleen voor natuurkunde. Na het mondeling examen werden afgewezen 49 kandidaten (d.i. 14.3%), na het practisch examen nog 71 kandidaten (d.i. 20.7%).

In het geheel werden dus afgewezen 182 kandidaten of 53.1% van het totaal aantal.

Aan 27 der niet geslaagde kandidaten werd de bovengenoemde verklaring uitgereikt.

Geslaagd zijn de dames: G. M. A. Alkemade, M. Baart, H. M. J. Baeten, L. Barend, H. H. J. Beins, A. G. Belt, C. Bennema, A. M. Bent, L. M. van Beurden, A. C. M. Bloem, E. W. C. Blom, L. A. J. de Bock, G. A. A. Brederode, H. L. de Bruin, N. van der Burg, M. M. Burger, M. P. J. Buijsse, T. W. Bijkerk, W. C. Clotscher, A. C. Cornelissen, T. van Dorssen, E. van Dijk, A. Dijkstra, A. C. Faber, E. C. Faber, M. J. Franssen, A. Friesendorp, A. A. C. de Gee, H. A. M. van Gendt, A. de Groot, E. A. de Groot, H. J. van Gijn, J. de Haan, E. den Hartog, H. Hatzmann, H. W. Hefting, L. Helt, J. A. M. Heumakers, M. P. A. Hiel, G. Hoegen, M. G. Holster, H. H. Hoogeveen, A. H. Hoogveld, S. ten Hove, J. van der Hoven van Genderen, A. M. Huijzer, N. van Iterson, M. J. Jansen, B. de Jongh, F. Jordens, M. E. Katan, M. J. de Kiewit, L. H. J. Knies, F. W. M. Koning, B. E. Kooi, J. Tj. Koopmans, M. H. C. Lanz, A. A. v. d. Linde, L. Lioni, A. G. Litzau, A. H. Lohman, H. Marrink, A. W. M. Meijsing, H. M. Moerdijk, J. H. Moll, J. A. v. d. Moolen, S. J. S. Moolenburgh, G. Mulder, M. A. Mulders, A. M. Nanning, H. G. Oosting, S. Oudkerk, J. B. Pelle, J. W. A. Pley, W. J. A. Pley, M. M. Raken, P. J. van Reekum, W. Römer, C. F. M. Sassen, A. Schaller, J. Schali, A. M. C. Schoonderwoerd, G. H. Schrijver, J. J. P. Sedelaar, M. Seisener, G. J. Sevenhuijsen, G. J. F. Sibbes, R. H. da Silva, J. G. van Sitter, J. W. Smies, A. M. Smits, M. W. Thiele, J. C. Thomsen, M. van Trotsenburg,

¹⁾ Zie voor het examenreglement Chem. Weekblad 30, 581 (1933).

²⁾ De opgaven voor het schriftelijk examen vindt men in dit nummer van het Chemisch Weekblad afgedrukt.

J. R. G. Ubbink, J. Veenhuis, C. A. Vogel, J. van Voorst, J. de Vries, M. J. de Vries, T. E. G. de Vries, J. N. Warners, P. M. T. M. Wehberg, C. J. Welcker, J. Wertenbroek, T. A. Wesselink, M. F. Westerling, A. M. R. Weyer, A. M. Ph. Wilking, M. L. van Wijngaarden en de heeren: A. Berg, J. H. Bontsema, M. ten Broecke, C. Brouwer, W. J. Burgersdijk Jr., A. H. Meyer Cluwen, L. W. C. van der Drift, R. van Dijk, R. Dijkstra, J. Gauw, F. Gols, J. G. N. Goossens, P. M. Goudswaard, J. Groot, R. Grijpstra, H. G. Hamelink, W. H. Heffels, J. Huiskamp, J. Kleerekoper, F. H. A. M. Klompé, L. A. G. Knols, G. H. Kolkman, J. D. Kommer, E. H. Kools, H. van Kranen, J. F. Maas, J. G. Mastenbroek, G. van der Meulen, C. J. D. Meerstadt, J. G. Mieremet, J. Miete, C. F. Moorhoff, J. G. Nijhoff, H. D. L. Odendaal, H. J. Oskam, J. G. van Pelt, P. C. Planjer, D. Prent, J. H. te Riele, J. F. Roosenberg, A. C. le Roy, A. Schilstra, M. Spronk, W. Steen, P. J. Stokman, H. R. van der Sijde, M. J. Veltkamp, A. C. de Vries, Ph. Wolf, A. J. van der Woude en W. Westerveld.

Examen algemeene ontwikkeling.

Voor het volledig examen algemeene ontwikkeling hadden zich 25 kandidaten aangemeld, voor dat in één of twee vakken 23 kandidaten.

Ingevolge het bepaalde in het examenprogramma werden de kandidaten, die op grond van het schriftelijk examen in natuur- en scheikunde werden afgewezen, ook niet tot het examen algemeene ontwikkeling toegelaten. Er vielen hierdoor 11 kandidaten af voor het volledig ex. algem. ontw. en eveneens 11 voor het gedeeltelijk examen.

De uitslag van het met de overige 26 kandidaten gehouden examen was, dat 7 hunner slaagden voor zoowel het examen algemeene ontwikkeling als voor het *analyst-examen 1e gedeelte*, terwijl aan 11 kandidaten, die voor het laatstgenoemde examen werden afgewezen, een bewijs werd uitgereikt, dat het examen algemeene ontwikkeling met voldoende uitslag was afgelegd.

Schiebroek,
 Adrianalaan 163,
 (Post Rotterdam-Noord).

Dr. J. VAN DER LEE,
 Secr. van de Centr. Comm.
 voor het Analyst-examen.

Analyst-examen 1e gedeelte van de diploma's A en B.

Natuurkunde. (Beschikbare tijd 2 uur).

N.B. De antwoorden op onderstaande vragen moeten *duidelijk* maar *zoo beknopt mogelijk* zijn, *zonder uitweidingen*. Zij moeten van *hetzelfde nummer* worden voorzien als de vragen, waarop zij betrekking hebben, en evenals deze, door *horizontale lijnen* duidelijk van elkaar worden gescheiden. De vragen moeten *naar volgorde* worden beantwoord, zoodat ruimte moet worden open gelaten voor antwoorden, die eerst later worden ingevuld.

In den rechterbovenhoek van het papier moeten *naam* en *nummer* van den candidaat duidelijk worden ingevuld. Kladdpapier, voorzien van naam en nummer, eveneens inleveren.

1. Een in zeewater (s.g. 1.04) gezonken boot wil men ophalen door er ledige gesloten vaten aan te bevestigen. Nadat men er 30 vaten aan bevestigd heeft elk van een inhoud van 1200 dm³ en een gewicht van 200 kg gaat de boot zweven. Wat is het gewicht van de boot onder water?
2. Een calorimeter met 100 g water heeft een temperatuur van 15° C. Men leidt stoom van 100° C in het water. Na afloop hiervan vindt men, dat het gewicht 12 g is toegenomen, terwijl de temperatuur 68°.86 C bedraagt. Vervolgens brengt men in het water 50 g hagelkorrels, die men op een temperatuur van 100° C heeft gebracht. De temperatuur van den calorimeter stijgt nu tot 69°.25 C. Wat is de soortelijke warmte van de hagelkorrels? (De latente verdampingswarmte van water bij 100° C bedraagt 540 calorie).
3. In een luchtledige ruimte van 2.5 m³ brengt men bij dezelfde en gelijkblijvende temperatuur 416 l lucht van 1 atmosfeer, 190 l lucht van 273.6 cm kwikdruk en 100 l lucht van 9 atmosfeer. Hoe groot is de eindspanning? (1 atmosfeer = 76 cm kwikdruk).
4. Een reservoir van een alcoholthermometer heeft een volumen van 5 cm³, de buis een doorsnede van 10 mm². Als de temperatuur -40° C is staat de alcohol 2 cm hoog in de buis, bij +40° C 6.37 cm hoog. Wat is de uitzettingscoëfficiënt van den alcohol? (De volumenverandering van het glas van den thermometer wordt verwaarloosd).

5. In een laboratorium is de relatieve vochtigheidstoestand 0.64 en de temperatuur 21°C . Een exsiccator wordt voorzien van wat ongebluschte kalk en afgesloten. Wanneer we aannemen dat de waterdamp uit de lucht in den exsiccator volledig door de kalk gebonden wordt, is de vraag hoeveel de temperatuur zal moeten stijgen opdat de druk binnen en buiten den exsiccator even groot wordt. De gecorrigeerde barometerstand bedraagt gedurende den geheelen tijd 758.4 mm kwikdruk. De maximumspanning van waterdamp bij 21°C komt overeen met een druk van 18.5 mm kwik van 0°C . De uitzettingscoëfficiënt van lucht bedraagt $1/273$. De uitzetting van het glas van den exsiccator wordt verwaarloosd.
6. Aan een toestel voor het meten van hoeken bevindt zich een hoofdschaalverdeling in zesden van graden. Aan het instrument heeft men tevens een nonius, waarvan 60 deelen samen vallen met 59 deelen van de hoofdschaal. Als men afleest 24 graden en 20 minuten en de 53ste streep van de nonius valt samen met een deelstreep van de hoofdschaal, welke is dan de juiste aflezing?
7. Geef een *beknopte* beschrijving van het principe van de balans van Westphal of Mohr, speciaal in verband met de hefboomwetten.

Scheikunde. (Beschikbare tijd 2 uur).

1. Om de hoeveelheid CaOCl_2 in een monster handelschloorkalk te bepalen, werd 20 g met water aangeroerd en de vloeistof tot 1 liter aangevuld. Aan 25 cm^3 van deze oplossing werden voldoende hoeveelheden kaliumjodide en zwavelzuur toegevoegd en het afgescheiden jodium getitreerd met een 0.1 n natriumthiosulfaatoplossing, waarvan 30 cm^3 noodig waren. Hoeveel % CaOCl_2 bevatte de chloorkalk? Geef van alle reacties de vergelijking. $\text{Ca} = 16$; $\text{O} = 16$; $\text{Cl} = 35.5$.
2. Hoeveel cm^3 diaethylaether (s.g. 0.7200) zou men in het meest gunstige geval uit 0.500 l absoluten aethylalcohol (s.g. 0.7936) en sterk zwavelzuur kunnen bereiden? (Er vinden dus geen bijreacties plaats). De uitkomst opgeven tot op 0.1 cm^3 nauwkeurig. Geef van de plaatsvindende reacties de vergelijking. $\text{C} = 12$; $\text{O} = 16$; $\text{H} = 1$.
3. Door een ozonisorator leidt men 500 cm^3 zuivere zuurstof, waarna men een volumen geozoniseerde zuurstof opvangt groot 490 cm^3 . Hoeveel volumen-procent van de zuurstof is in ozon overgegaan? (De volumina worden bij dezelfde temperatuur en druk bepaald).
4. Verklaar met de ionentheorie, waarom zinksulfide wel oplost in verdund zoutzuur, maar niet in verdund azijnzuur.
5. Men lost metallisch tin in verdund zoutzuur op. Hoeveel cm^3 gas (welk?) gemeten bij 0°C en 76 cm kwikdruk zal ontwijken als men uitgaat van 4.76 g zuiver tin en overmaat zoutzuur? Bij de achterblijvende vloeistof voegt men 0.02 grammeucl sublimaat. Hoeveel g kwik wordt hierdoor afgescheiden? $\text{Sn} = 119$; $\text{Hg} = 200.6$; $\text{H} = 1$. Gewicht van 1 liter waterstof van 0°C en 76 cm kwikdruk $= 0.09\text{ g}$.
6. Kamfer smelt bij 180°C . Wanneer men één grammeucl van een tweede stof met 1 kg kamfer mengt smelt de massa bij 140°C . Men mengt nu 1 g van een stof met 100 g kamfer en vindt voor het smeltpunt van het mengsel 176.8°C . Wat is het moleculairgewicht van deze stof?
7. Geef de structuurformule en de naam van één tweebasisch zuur, van één ester, van één aldehyde, van één eenwaardigen tertiairen alcohol en van één onverzadigde koolwaterstof, die alle vier koolstofatomen per moleucl bevatten.
8. Een oplossing van kaliumbichromaat wordt gebruikt om mee te titreeren in zure oplossing. Hoeveel g van het zuivere zout moet men in water oplossen tot 1 liter om een oplossing te verkrijgen die 0.1 n is. *Motiveer het antwoord.* Hoe kan men met behulp van de bovengenoemde kaliumbichromaatoplossing, een oplossing van kaliumjodide in water en verdund zwavelzuur de sterkte van een natriumthiosulfaatoplossing bepalen? Geef de vergelijking voor alle reacties. $\text{K} = 39$; $\text{O} = 16$; $\text{Cr} = 52$.

Secties voor Bedrijfschemie en Fysische Chemie.

Symposium „Oppervlaktespanning en Spreiding“.

Dit Symposium zal plaats vinden in het Anorganisch-Chemisch Laboratorium, Hugo de Grootstraat 27 te Leiden op 21 en 22 Mei a. s.

Het Symposium is toegankelijk voor alle leden der Ned. Chem. Vereeniging na inzending van de inschrijvingskaart, die aan het nummer van 1 Mei van het Chem. Weekblad is toegevoegd. Laatste datum van inzending is 15 Mei a. s.

Den leden der Ned. Chem. Vereeniging, die aan dit Symposium wenschen deel te nemen en die geen lid van één der beide organiserende Secties zijn, wordt een bijdrage in de onkosten voor dit Symposium van $f\ 1.-$ verzocht. Deze bijdrage kan worden gestort op de postrekening van ondergeteekende 152441.

Programma:

Vrijdag 21 Mei.

- 10.00 uur: Opening door Dr. J. H. de Boer, voorzitter der Sectie voor Fysische Chemie.
- 10.10 „ : Prof. Dr. C. Zwikker (Delft), Algemeene inleiding; molecuulair-theoretische behandeling van de oppervlaktespanning.
- 11.10 uur: Koffiepauze.
- 11.30 „ : Prof. Dr. J. E. Verschaffelt (Gent), De thermodynamische zijde van de oppervlaktespanning.
- 12.15 „ : Dr. G. Th. Philippi (Wageningen), Spreiding en expansieverschijnselen van monomoleculaire lagen.
- 13.00 „ : Lunch in het Laboratorium. (Zie aanmeldingskaart).
- 14.00 „ : Prof. Dr. Ir. F. K. Th. van Iterson (Heerlen), Scheiden door schuimen.
- 15.05 „ : Prof. Dr. F. M. Jaeger (Groningen), Meting van de oppervlaktespanning bij hooge temperatuur (bij gesmolten zouten).
- 15.50 „ : Theepauze.
- 16.15 „ : Dr. Ir. F. J. Nellensteyn (den Haag), De kritische oppervlaktespanning van asfaltbitumen en teerolfsingen.
- 17.00 „ : Ing. D. J. W. Kreulen (Rotterdam) mede namens Ir. N. M. Roodenburg, Temperatuur-oppervlaktespanningslijnen van steenkoolbitumina in verband met den inkolingsgraad en de wijze van ontstaan der kool.
- ± 19.00 „ : Gezamenlijk diner te Leiden, vermoedelijk in „Den ver gulden Turk“; zie verder de aanmeldingskaart.

Zaterdag 22 Mei.

- 10.00 uur: Dr. R. N. J. Saal (Amsterdam), Opmerkingen over de bepaling van de oppervlaktespanning van vaste stoffen.
- 10.45 „ : Koffiepauze.
- 11.05 „ : Onderzoek naar de structuur van monomoleculaire films met behulp van electronenstralen:
a. Drs. E. Havinga (Utrecht), Inleiding en filmgedeelte;
b. Dr. J. de Wael (Utrecht), Electronenstraalgedeelte.
- 12.20 „ : Lunch in het Laboratorium. (Zie aanmeldingskaart).
- 13.30 „ : Dr. Ir. S. H. Bertram (den Haag), De waschwerking van zeep.
- 14.15 „ : M. D. Rozenbroek (Delden), De beteekenis van den tijdsfactor bij de bevochtiging van textielvezels en weefsels hiervan.
- 15.20 „ : Theepauze.
- 15.40 „ : Dr. H. Limburg (Amsterdam), Bevochtigingsverschijnselen.
- 16.25 „ : Dr. Ir. J. J. de Haas (Hengelo), De spreiding en de electrische potentiaal aan grenslagen.
Sluiting door Dr. Ir. S. H. Bertram, voorzitter der Sectie voor Bedrijfschemie.

Namens de beide Secties

J. P. WERRE,

Secretaris der Sectie voor Phys. Chemie.

Secties voor Fysische Chemie en Kolloïdchemie.

Op 23 Juli a. s. zullen deze secties, ter gelegenheid van de zomervergadering der Nederl. Chem. Ver. te Enschede, een gemeenschappelijke vergadering houden. Leden, die in deze vergadering een mededeeling wenschen te doen, gelieven zich te wenden tot Dr. J. P. Werre, secretaris van eerstgenoemde sectie of Dr. R. Houwink, secretaris der andere sectie, vóór 15 Mei (resp. 1 Juni). Hun adressen zijn resp. Lammenschansweg 20, Leiden en Lijsterlaan 7, Eindhoven.

De datum, vóór welken de contributie kan worden voldaan (zie blz. 294), is verschoven tot uiterlijk 15 Mei.

Sectie voor Bedrijfschemie.

Gaarne zou ondergeteekende van hun, die mededeelingen wenschen te doen in een eventueel te houden vergadering te Enschede ter gelegenheid van de zomervergadering van de Ned. Chem. Ver., daarvan vóór 20 Mei bericht ontvangen.

De Secretaris A. W. VAN SETERS,
Stoopleaan 36, Dordrecht.

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

In het laboratorium van het Stikstofbindingsbedrijf der Staatsmijnen te Lutterade kan in lossen dienst worden geplaatst een jonge scheikundige (ingenieur of doctor). Dienstverband één jaar. Zie verder de advertentie in No. 16.

Gevraagd een chemicus (doctor in de chemie of scheik. ing.) als assistent voor een analystenschool; tevens voor wetenschappelijk werk en researchwerk. Zie verder de adv. in No. 16.

Aan de Godelindeschool (afd. middelbare meisjesschool) te Hilversum, wordt met September a.s. gevraagd een leeraar of leerares voor wis-, natuur- en scheikunde; voorlooppig voor 14 uren, met vooruitzicht op een volledige betrekking. Brieven (geen stukken) aan de directrice, mejuffrouw Dr. S. Ramondt, Mozartlaan, Hilversum. Bezoeken alleen na uitnodiging.

Het Rijnlands Lyceum te Wassenaar vraagt met 1 September a.s. een leeraar voor scheikunde (met bevoegdheid voor natuurkunde), voor eenige uren. Ervaring in, of belangstelling voor moderne onderwijsmethoden noodzakelijk. Sollicitaties met uitvoerige inlichtingen bij den rector I. Birnie.

Octrooibureau te 's-Gravenhage zoekt scheikundige met behoorlijke kennis van de moderne talen. Zie verder de adv. in No. 16.

Gevraagd op fabriekslaboratorium een scheikundige; kennis van correspondentie, machineschrijven en stenografie strekt tot aanbeveling. Zie verder de adv. in No. 16.

Groote internationale maatschappij, belast met de licenseering in verscheidene landen van belangrijke industriële procédés, zoekt een chem. ingenieur of dr. (drs.) in de chemie met ervaring op octrooi gebied, de moderne talen beheerschend. Zie verder de adv. in No. 16.

Fabriek van waschmiddelen zoekt een commercieel en praktisch aangelegden chemicus. Zie verder de adv. in No. 17.

Chemicus met wetenschappelijke- en bedrijfservaringen op het gebied van suikergisting gezocht. Zie verder de adv. in No. 18.

Groote internationale maatschappij, belast met de licenseering in verscheidene landen van belangrijke industriële procédés, zoekt twee „sales engineers” (chem. ing. of dr. (drs.) in de scheikunde). Zie verder de adv. in No. 18.

Studiefonds Pasteur. Sollicitanten naar een of twee studiebeurzen, voor het bestudeeren van een algemeen microbiologisch, microbiologisch-ziektekundig of biologisch-chemisch onderwerp in een der laboratoria van het Institut Pasteur te Parijs, gelieven zich (eventueel onder inzending van aanbevelingen) schriftelijk aan te melden vóór 22 Mei e.k. bij Prof. Dr. H. J. Backer te Groningen.

Van 't Hoff-Fonds. Volgens de statuten van dit fonds, opgericht den 23 Juni 1913, wordt het volgende ter kennis van belanghebbenden gebracht.

Het doel van dit fonds, dat beheerd wordt door de Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam, is om ieder jaar voor den 1en Maart uit de rente van het kapitaal aan onderzoekers op het gebied der zuivere of toegepaste scheikunde, steun voor wetenschappelijk onderzoek te verleen. Zij, die voor een toelage in aanmerking willen komen, worden verzocht zich vóór den 1en November van dit jaar te richten tot het Comité, dat met de beoordeeling der ingekomen aanvragen en met de vaststelling der uit te keeren bedragen is belast.

Dit Comité bestaat thans uit de volgende leden: A. F. Holleman, voorzitter; F. M. Jaeger, A. Smits, J. P. Wibaut, secretaris.

**) Men raadplege ook steeds de advertenties.

Het Comité is bevoegd nog andere leden te benoemen, indien dit voor de beoordeeling der aanvragen gewenscht is, doch telkens hoogstens voor een jaar.

De namen van hen, die een toelage ontvangen, worden bekend gemaakt. Zij zijn geheel vrij in de wijze waarop, of het tijdschrift waarin zij de onderzoekingen willen publiceren, die met steun van het Van 't Hoff-fonds zijn verricht, indien in deze publicatie slechts melding wordt gemaakt, dat voor het onderhavige onderzoek deze steun is verleend. Het Comité zal er prijs op stellen eenige exemplaren van de betreffende publicaties te mogen ontvangen.

De voor dit jaar beschikbare som bedraagt ongeveer f 1200. Aanvragen behooren per aangeteekend schrijven te worden gericht aan het bestuur der Koninklijke Akademie van Wetenschappen, bestemd voor de Commissie van het „Van 't Hoff-fonds”, Trippenhuis, Amsterdam. In deze aanvraag moet het doel, waarvoor de toelage moet dienen, worden uiteengezet, alsmede de redenen waarom steun wordt gevraagd, terwijl uitdrukkelijk moet worden vermeld welk bedrag wordt verlangd.

Toelagen voor de salariering van assistenten of voor levensonderhoud, kunnen niet worden verleend.

Hoogewerff-Fonds. De Commissie van Beheer maakt bekend, dat aanvragen om steun voor wetenschappelijk chemisch-technisch onderzoek volgens art. 2, derde lid, der Statuten, luidende: „Hem of haar, die een bepaald onderzoek wenscht te ondernemen, kan op aanvraag steun worden verleend, zoowel om zich, gedurende dat onderzoek, daaraan onbezorgd voor levensonderhoud te kunnen wijden, als om de kosten te bestrijden, die voor het onderzoek worden vereischt”, worden ingewacht bij den Secretaris van het Fonds, Prof. Ir. G. A. Brender à Brandis, Cremerweg 2, 's Gravenhage. De aanvragen moeten vóór 15 Augustus 1937 aan dit adres zijn ingekomen.

Het strekt in het belang van een aanvraag, om daaraan c.q. toe te voegen afdrucken van vroegere publicaties van de hand van aanvrager of aanvragerster, voor zoover die publicaties met het onderwerp der aanvraag verband houden.

Vacatiecursussen in het instrumentmaken, glasblazen en glasslijpen.

Deze worden van 24 Augustus tot en met 4 September 1937 gehouden in het Kamerlingh Onnes-Laboratorium te Leiden. Aangifte schriftelijk vóór 1 Juni 1937 bij Dr. C. A. Crommelin, adjunct-directeur van genoemd laboratorium te Leiden, die desgevraagd nadere inlichtingen verstrekt.

Gevraagde betrekkingen *) (plaatsing gratis voor leden).

No. 87. Scheik. ing., diploma Delft 1926, met praktijk in zeepfabriek en analytisch laboratorium, zoekt betrekking. Eventueel later financieele deelneming.

No. 136. Chem. drs., physico-chemicus, kristallograaf, ook analytisch en anorganisch-chemisch goed onderlegd, met tweejarige ervaring in pharmaceutisch bedrijf, zoekt anderen werkkring.

No. 243. Chem. drs. met goede talenkennis, bekend met geneesmiddelfabricage en bacteriologie, zoekt betrekking.

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. 296. Dr. in de scheikunde, kolloidchemicus, 1 jaar praktijk oliën en vetten, 3 jaar anorg. techniek, zoekt betrekking voor research of fabriek.

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

No. 488. Scheik. ing., dipl. Delft 1934, 2 jaar praktijk (Duitsland), research-laboratorium en fabriek hout, suikers en derivaten, zoekt betrekking, gaarne buitenland of koloniën.

*) Brieven te richten tot de Chem. Arbeidsbeurs, 's-Gravenhage, Willem Witsenplein 6 (met ingesloten porto voor doorzending). Men wordt verzocht dadelijk bericht te zenden, indien de plaatsing niet meer noodig is.

5:92 LC

SÉANCE SOLENNELLE A LA MÉMOIRE D'HENRY LE CHATELIER.

In de Sorbonne te Parijs vond op Zaterdagavond 24 April een herdenkingszitting plaats, gewijd aan de nagedachtenis van Henry Louis Le Chatelier, overleden 17 Sept. 1936. De vergadering, geleid door President Lebrun, werd bijgewoond door een groot aantal officieele personen, vertegenwoordigers van binnen- en buitenlandsche universiteiten, vereenigingen, etc. In het midden van de hémicycle hadden de weduwe en de familie van Le Chatelier plaats genomen. De groote zaal van de Sorbonne was grootendeels met belangstellenden gevuld.

Na het binnentreden van President Lebrun onder het spelen van de Marseillaise, hield J. Perrin een inleidende toespraak, waarin vooral de persoonlijke eigenschappen van Le Chatelier naar voren gebracht werden. Een zestal sprekers behandelde vervolgens het oeuvre van Le Chatelier, ingedeeld naar de verschillende gebieden, waarop hij werkzaam was, als volgt:

Les idées directrices de l'oeuvre de Le Chatelier par M. G. Charpy, professeur à l'Ecole Polytechnique, membre de l'Institut.

Les équilibres chimiques et leurs applications par M. R. Etienne, inspecteur général des mines, professeur à l'Ecole Supérieure des Mines.

La combustion des mélanges gazeux et la dynamique des gaz par M. E. Jouguet, inspecteur général des mines, membre de l'Institut.

Le grisou et les explosifs de sécurité par M. F. Leprince-Ringuet, directeur de l'Ecole Supérieure de Mines.

Les ciments par M. E. Rengade, chef du Laboratoire de la Société des Chaux et Ciments de Lafarge et du Teil.

La métallurgie par M. L. Guillet, directeur de l'Ecole Centrale des Arts et Manufactures, membre de l'Institut.

Na de met gloed uitgesproken rede van Prof. Guillet werden de verschillende officieele vertegenwoordigers in de gelegenheid gesteld een schriftelijke eerbetuiging aan President Lebrun te overhandigen.

Namens de Nederl. Chemische Vereeniging werd door den voorzitter het volgende, op perkament gecalligrafeerde adres aangeboden:

LA NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING

(Société Chimique Néerlandaise)

se sent fière de se faire représenter aux solennités en l'honneur de son Membre d'Honneur

Henry Louis Le Chatelier,

qui, par ses admirables travaux, a donné une impulsion extraordinaire à la Science Chimique en général et, par une répercussion naturelle, a fait progresser d'une façon des plus remarquables l'industrie chimique. Ses travaux généraux sur l'Equilibre Chimique suffiraient à immortaliser son nom. Mais l'impulsion

que, par ses travaux de Métallurgie, des Ciments, des Explosifs miniers, ainsi que par ceux sur l'Organisation Scientifique des Usines, il a donnée à plusieurs industries, constitue pour le grand Chimiste un titre à la reconnaissance des industriels du monde entier.

La Société Chimique Néerlandaise ne saurait manquer de s'associer avec la plus profonde gratitude aux cérémonies commémoratives de l'illustre savant, étoile de première grandeur qui inonde de lumière le monde scientifique.

C. A. LOBRY DE BRUYN,

Président de la Soc. Chim. Néerlandaise.

T. VAN DER LINDEN,

Secrétaire de la Soc. Chim. Néerlandaise.

La Haye, avril 1937.

Namens de buitenlandsche vertegenwoordigers sprak vervolgens Prof. C. Benedicks (Stockholm), die Le Chatelier plaatste in de rij van groote mannen als Lavoisier, Carnot, Pasteur. Hij sprak op gevoelige wijze dank uit aan Frankrijk, dat zij de wereld deze mannen geschonken had.

Hierop volgden wederom drie toespraken:

Adresse du Corps des Mines par M. Ch. Walckenaer, ancien vice-président du Conseil Général des Mines;

Adresse de la Section de Chimie de l'Académie des Sciences par M. G. Urbain, membre de l'Institut;

Le Chatelier et la Philosophie des Sciences par M. Emile Picard, secrétaire perpétuel de l'Académie des Sciences, membre de l'Académie Française;

waarna President Lebrun het woord nam.

Terwijl bijna alle sprekers hun toespraak hadden voorgelezen, was het verbluffend te ervaren, met hoe groote welsprekendheid en hoe groot gemak President Lebrun, als het ware improviseerend, de persoon en het werk van Le Chatelier belichtte. Ongeveer 40 jaar geleden had hij onder Le Chatelier gestudeerd en hij vertelde, hoe hij de college-aanteekeningen uit dien tijd, die nog in zijn bezit waren, had doorgelezen. Hij getuigde van den sterken indruk, dien Le Chatelier op hem had gemaakt en bleek zoodanig goed op de hoogte van diens werk, dat hij met groot gemak, zonder eenige aantekening te raadplegen, het oeuvre van Le Chatelier op voortreffelijke en technisch juiste wijze kon behandelen. Hij besloot zijn rede met een treffende toespraak tot de weduwe, kinderen en kleinkinderen van Le Chatelier en eindigde met het uitspreken van den dank van Frankrijk voor hetgeen Le Chatelier voor zijn land en voor de geheele wereld had verricht. Om half twaalf was de plechtige zitting, welke op allen, die haar bijwoonden, een grooten indruk maakte, geëindigd.

547.22 + 546.281.12 : 541.65/66
HET VERBAND TUSSEN DE REFRACTIE EN
HET KOOKPUNT VAN HALOGENEN-
HOUDENDE METHAAN- EN SILICIUM-
WATERSTOFDERIVATEN

door

J. M. STEVELS *).

Het kookpunt T_s van de verbindingen, welke men verkrijgt, door in CH_4 alle waterstofatomen door halogeenaatomen te vervangen, kan men volgens van Arkel en de Boer¹⁾ eenvoudig additief berekenen. Men moet daartoe voor fluor 37.5° , voor chloor 87.5° , voor broom 116° en voor jodium 156° in rekening te brengen. Past men deze berekening ook toe op de verbindingen, waarin niet alle waterstofatomen door halogeenaatomen zijn vervangen, dan vinden deze auteurs een constant verschil T_D met het werkelijke kookpunt, welk verschil, zoals later door van Arkel en Snoek²⁾ is bewezen, afkomstig is van de cohaesie-energie ten gevolge van de dipool, die deze verbindingen dragen. Deze T_D -waarden zijn voor het type CH_3X : 80° voor het type CH_2XY : 85° en voor het type CHXYZ : 40° , waarin X, Y en Z gelijke of verschillende halogeenaatomen zijn.

Verder is door van Arkel en de Groot³⁾ aangetoond, hoe het mogelijk is de kookpuntsbijdrage T_L van de Londonenergie in dipoolloze (= waterstofvrije) methaanderivaten voor te stellen door de formule

$$T_s = T_L = k \frac{(V - V_C)^2}{V},$$

die reeds vroeger door van Arkel en de Boer⁴⁾ was gevonden. In het beschouwde geval is n.l. $T_s = T_L$. Hierin is k een constante, V is het moleculaire volume van de verbinding bij het kookpunt, terwijl V_C het atoomvolume is volgens Kopp van koolstof ($V_C = 11$). Het moleculaire volume V kan additief berekend worden uit de atoomvolumina volgens Kopp: $V_F = 11$, $V_{Cl} = 22.8$, $V_{Br} = 29.1$, $V_{I} = 39$. De constante k blijkt te zijn 4.30 ± 0.05 ⁵⁾.

Deze formule geeft geen strenge additiviteit, immers er treedt een kwadratisch lid op:

$$T_s = k \left\{ V - 2V_C \right\} + k \frac{V_C^2}{V}.$$

De afwijkingen van de additiviteit zijn echter hoogstens een paar procent, zoals een eenvoudige berekening leert. De waarden met deze formule berekend en de zuiver additief berekende vertonen ongeveer dezelfde afwijkingen⁶⁾. De beide methoden mogen dan ook als volkomen gelijkwaardig worden beschouwd. Voorwaarde voor de zuivere additiviteit is:

*) Voordracht, gehouden voor het 26ste Ned. Natuur- en Geneeskundig Congres te Utrecht.

¹⁾ A. E. van Arkel en J. H. de Boer, *Physica* 4, 382, 392 (1924).

²⁾ A. E. van Arkel en J. L. Snoek, *Rec trav. chim.* 52, 719 (1933).

³⁾ A. E. van Arkel en W. de Groot, *Physica* 12, 211 (1932); A. E. van Arkel, *Rec. trav. chim.* 51, 1081 (1932).

⁴⁾ A. E. van Arkel en J. H. de Boer, *Rec. trav. chim.* 44, 675 (1925).

⁵⁾ A. E. van Arkel en J. H. de Boer, *Z. physik. Chem.* 122, 101 (1926).

⁶⁾ A. E. van Arkel, *Rec. trav. chim.* 51, 1081 (1932).

$$\frac{\sqrt{a}}{V} = \text{constant} \quad 7a)$$

voor ieder halogeenaatoom in verschillende verbindingen. Aan deze betrekking kan natuurlijk niet voldaan worden. Schrijven we

$$V = V_C + \sum_i^4 V_{X_i} \quad 7)$$

waarin V_X het volume volgens Kopp van een halogeenaatoom of waterstofatoom voorstelt en veronderstellen we V_C klein t.o.v. $\sum_i^4 V_{X_i}$ dan wordt de voorwaarde

$$\frac{\sqrt{a}}{b} = \text{constant}$$

voor ieder halogeenaatoom in verschillende verbindingen. Aan deze betrekking kan natuurlijk wel voldaan worden. Deze formule ligt ten grondslag aan de niet zuiver additieve formule

$$T_s = k_1 \frac{(V - V_C)^2}{V}.$$

De additiviteit heeft tot gevolg, dat de kookpunten van CX_4 , CX_3Y , CX_2Y_2 , CXY_3 en CY_4 steeds met een zeer bepaald bedrag toenemen. Dit zelfde geldt natuurlijk ook in de reeks CHX_3 , CHX_2Y , CHXY_2 , CHY_3 en de reeksen van verbindingen met meer waterstofatomen.

Van Arkel en de Boer⁸⁾ hebben ook de siliciumderivaten onderzocht. Toentertijd waren alleen bekend de kookpunten van SiF_4 en de volledig gehalogeneerde SiH_4 -derivaten, die alleen chloor, broom en jodium bevatten. Deze laatste bleken volledig additief te zijn. Verder waren bekend enkele waterstofhoudende derivaten waarvan van Arkel en de Boer de T_D -waarden berekenden. Deze bleken bij een bepaald type niet constant te zijn. Voor de bijdrage van de verschillende atomen tot het kookpunt, alleen voor zover het betreft de Londonenergie, vonden deze auteurs uit de kookpunten van SiH_4 , SiF_4 , SiCl_4 , SiBr_4 en SiI_4 resp. voor H: 40.5° , voor F: 46° , voor Cl: 82.5° , voor Br: 106.5° en voor I: 141° .

Nu zijn echter voor korte tijd ook bekend geworden de kookpunten van SiHFC_2 , SiHF_2Cl , SiF_3Br , SiF_2Br_2 , SiFBr_3 , SiF_3Cl , SiF_2Cl_2 en SiFCl_3 door onderzoekingen van Booth, Schumb en medewerkers⁹⁾.

We geven hier een tabel van de gevonden kookpunten in graden C met nog enige andere ter vergelijking, welke ontleend zijn aan het artikel van van Arkel en de Boer¹⁰⁾.

SiHF_3 -80°	$(\text{SiF}_4 \quad -90^\circ)$	$(\text{SiF}_4 \quad -90^\circ)$
$\text{SiHF}_2\text{Cl} \quad -50^\circ$ (ongev.)	$\text{SiF}_3\text{Cl} \quad -70^\circ$	$\text{SiF}_3\text{Br} \quad -42^\circ$
$\text{SiHFC}_2 \quad -18^\circ$	$\text{SiF}_2\text{Cl}_2 \quad -32^\circ$	$\text{SiF}_2\text{Br}_2 \quad +14^\circ$
$(\text{SiHCl}_3 \quad +33^\circ)$	$\text{SiFCl}_3 \quad +12^\circ$	$\text{SiFBr}_3 \quad +84^\circ$
	$(\text{SiCl}_4 \quad +57^\circ)$	$(\text{SiBr}_4 \quad +153^\circ)$

Wij zien, dat de waarden van een bepaalde

⁷⁾ A. E. van Arkel en J. H. de Boer, *Physica* 5, 134 (1925).

^{7a)} a en b zijn de „atomaire constanten” volgens van Laar.

⁸⁾ A. E. van Arkel en J. H. de Boer, *Physica* 4, 382, 392 (1924).

⁹⁾ H. S. Booth en W. D. Stillwell, *J. Am. Chem. Soc.* 56, 1533 (1934); W. C. Schumb en H. A. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* 58, 994 (1936); W. C. Schumb en E. L. Gamble, *J. Am. Chem. Soc.* 54, 3943 (1932); H. S. Booth en C. F. Swinehart, *J. Am. Chem. Soc.* 54, 4751 (1932); 1333 (1935).

¹⁰⁾ A. E. van Arkel en J. H. de Boer, *Physica* 4, 382, 392 (1924).

verticale kolom in het geheel geen rekenkundige reeks vormen, zoals de additiviteit dit eist.

Wij zullen zien, dat wij deze afwijkingen door het aannemen van enige eenvoudige hypothesen, op zeer elegante wijze kunnen verklaren en tevens, dat wij daarbij nog enige nieuwe-gezichtspunten winnen.

Deze hypothese is nu, dat een verbinding van het type $AXYZW$ alleen dan geen wisselwerking tussen de centrale atomen onderling en tussen centrale atomen en omhullende atomen van andere moleculen vertoont, wanneer die centrale atomen ook werkelijk in een geometrisch model geheel door de omhullende atomen kunnen worden ingesloten. In dit geval is er dus ook geen extra bijdrage tot het kookpunt en dan voldoet de verbinding dus aan de vermelde formule van van Arkel en de Boer en aan de additiviteit.

De vraag is nu echter, welke ruimtelijke eigenschappen wij aan de atomen, die het molecuul opbouwen, moeten toekennen, met andere woorden, welke stralen de atomen (ionen) hebben. Wij zullen ons geheel op een electrostatisch standpunt stellen en wij zullen dus alle te beschouwen verbindingen voorlopig opgebouwd denken uit starre ionen, welke bolvormig zullen zijn. Wij weten, dat dit een voorstelling is, welke zeker niet aan de werkelijkheid beantwoordt, maar waar andere en misschien ook wel betere beschrijvingswijzen quantitatieve beschouwingen in de zin, zoals wij die hier willen opzetten, ten enen male onmogelijk maken, blijven wij de voorkeur geven aan ons model, dat gezien de resultaten, toch wel niet zo heel ver van de waarheid af zal liggen.

Nemen wij bijvoorbeeld een verbinding van het type AX_4 . Wij stellen ons het molecuul voor als de bekende tetraëder met het centrale ion in het zwaartepunt daarvan.

We kunnen nu twee gevallen onderscheiden:

1. de halogeonionen zijn zo groot, dat ze tegen elkaar aanliggen, terwijl het centrale ion „past” in de holte, die tussen de halogeonionen ontstaan is;

2. het centrale ion is zo groot, dat de vier aangelegde halogeonionen elkaar niet meer raken.

In het eerste geval heeft men dus anion-kation-contact, in het tweede geval anion-anion-contact.

Het is duidelijk, dat er een bepaalde critische verhouding zal zijn, waarbij geval 1 in geval 2 overgaat. Deze is

$$r_A = 0.225 r_X.$$

zoals uit een eenvoudige modelbeschouwing blijkt. r_A is de straal van het centrale ion, terwijl r_X de straal van het halogeonion voorstelt.

Wij zullen voor deze ionenstralen nemen de gemiddelden van de waarden, zoals die opgegeven worden door Goldschmidt en Pauling¹¹⁾, dus voor

C : 0.15 Å ¹²⁾	F : 1.36 Å ¹²⁾
Si : 0.40 Å	Cl : 1.81 Å
	Br : 1.96 Å
	J : 2.18 Å

Wij weten echter, dat deze waarden — althans in de verbindingen, die wij hier zullen beschouwen — geenszins aan de werkelijkheid beantwoorden. De hier opgegeven ionenstralen voor de halogenen zijn alleen ongeveer juist bij aanwezigheid van een eenwaardig kation en een coördinatiegetal 6. Men zou de vraag kunnen opwerpen, of wij de ionenstralen

niet beter konden berekenen met behulp van de methode, zoals die ontwikkeld is door Zachariasen¹³⁾, die gebruik maakt van z.g. „univalente” ionenstralen, waaruit men door een coördinatiecorrectie en een valentie-correctie met inachtneming van de Bornse afstoting de juiste ionenafstand kan berekenen.

Deze methode mogen wij echter hier niet toepassen, omdat zij alleen geldt voor het geval van anion-kation-contact en wij zullen zien, dat in de door ons beschouwde gevallen wij bijna uitsluitend te maken hebben met anion-anion-contact. De methode van Zachariasen geeft de ionenafstanden en ons is het juist om ionenstralen te doen. Wij zullen dus genoeg moeten nemen met de ionenstralen, zoals die door Goldschmidt uit praktische gegevens zijn berekend en door Pauling langs meer theoretische weg zijn gevonden. Wat betreft de halogeonionen, deze komen overeen met de „univalente” ionenstralen volgens Zachariasen, voor de centrale ionen zijn de eerste veel kleiner. Wij weten, dat in werkelijkheid in de door ons beschouwde gevallen de ionenstralen veel kleiner zijn, maar daar wij ons alleen voor de verhoudingen van de stralen van kationen en anionen interesseeren, is dit geen ernstig bezwaar. Wij stellen ons n.l. voor, dat bij de vorming van het molecuul zowel de ionenstraal van het anion als die van het kation door de coördinatiecorrectie en de valentiecorrectie procentsgewijze in gelijke mate worden gecontraheerd. Deze wijze van beschouwen kan natuurlijk ten enen male niet als geheel exact worden beschouwd, maar zoals wij uit het volgende zullen zien, dienen deze ionenstralen ons alleen maar ter oriëntering. Een wezenlijk essentieel punt voor de verdere theorie maken zij niet uit. Wat betreft het waterstofion, hiervoor worden in de literatuur verschillende onderling afwijkende waarden opgegeven. Uit het bekende feit, dat het atoomvolume volgens Kopp in het soort verbindingen, dat wij beschouwen, zooveel kleiner is dan dat der halogeonionen (b.v. in de methaanderivaten $V_H = 5.5$, $V_F = 11$, $V_{Cl} = 22.8$ enz.), mogen wij misschien besluiten, dat althans in dit soort verbindingen de waterstof een kleinere ruimte dan fluor inneemt, wat in het volgende nader bevestigd zal worden.

We zien nu onmiddellijk, dat bij de koolstofderivaten steeds voldaan is aan de betrekking:

$$r_A < 0.225 r_X \quad (X = H, F, Cl, Br \text{ of } J),$$

wanneer wij de hier aangenomen stralen gebruiken. Hier kan dus het krachtveld van het centrale ion practisch niet naar buiten optreden: het centrale ion is z.g. volledig „omhuld” (r_H is zeker groter dan 0.66, zodat dus ook voor CH_4 de omhulling volledig is). Het is hier volkomen begrijpelijk, dat voldaan wordt aan de formule van van Arkel en de Boer¹⁴⁾.

Echter is bij de siliciumderivaten het een en ander niet het geval. Voor $SiCl_4$, $SiBr_4$ en SiJ_4 is inderdaad

$$r_A \leq 0.225 r_X$$

(voor $SiCl_4$ is juist $r_A = 0.225 r_X$, zodat hier nog volledige omhulling op kan treden).

Voor SiF_4 , en dus voor SiH_4 , is deze voorwaarde

¹²⁾ Hier zijn alleen de waarden van Pauling gebruikt. Voor C geeft Goldschmidt geen juiste waarde op ($r_C < 0.20$ Å).

¹³⁾ W. H. Zachariasen, Z. Krist. 80, 137 (1931).

¹⁴⁾ A. E. van Arkel en W. de Groot, Physica 12, 211 (1932).

¹¹⁾ V. M. Goldschmidt, Ber. 60, 1263 (1927); L. Pauling, J. Am. Chem. Soc. 49, 765 (1927).

echter niet meer vervuld. Hier moeten wij dus de cohaesie-energie gedeeltelijk toeschrijven aan de wisselwerking der centrale ionen onderling en van de centrale ionen met omhullende ionen van andere moleculen. Wij zullen dit in het vervolg in het kort aangeven door „wisselwerking”. De kookpuntsbijdrage der fluor- en waterstofionen in de zin als bedoeld door van Arkel en de Boer mogen wij dus niet berekenen door het kookpunt van SiF_4 en SiH_4 eenvoudig door 4 te delen, wat in de overige gevallen (Cl, Br, J in Si-derivaten en H, F, Cl, Br, en J in C-derivaten) wel toegestaan is.

Deze zuiver geometrische beschouwing klopt ook met enige chemische feiten. Zoals bekend geven de methaanderivaten nooit aanleiding tot complexvorming, terwijl het van de Si-derivaten alleen het SiF_4 is, dat met KF e.d. het K_2SiF_6 enz. kan vormen.

Eigenlijk moeten wij natuurlijk de zaak anders formuleren. Complexvorming is een aanwijzing, dat er wisselwerking zal bestaan. Uitblijven van complexvorming is evenwel geen voldoende bewijs voor het afwezig zijn van wisselwerking.

Hierbij zijn twee gevallen aan te geven:

1. De complexvorming blijft uit, omdat het centrale ion zo klein is, dat zich daaromheen geen extra ionen kunnen groeperen. Dit is b.v. het geval bij de koolstofderivaten.

2. De complexvorming blijft uit, omdat dit energetisch te onvoordelig zou zijn. Dit is b.v. het geval, wanneer het positieve metaalion, dat in het spel is, te klein is. Van de jodo-stannalen zijn alleen bekend het Rb_2SnJ_6 en Cs_2SnJ_6 . De verbindingen van de kleinere metaalionen (Li, Na, K) zijn niet bekend. Hoewel dus volgens het voorgaande het ruimtelijk misschien wel mogelijk is het complex SiH_6^+ te vormen, is het om energetische redenen onmogelijk b.v. het Cs_2SiH_6 , Li_2SiH_6 en K_2SiH_6 te bereiden, Pogingen daartoe, in het Leidse Laboratorium in het werk gesteld, geven dan ook tot nog toe een negatief resultaat.

Wanneer wij nu nagaan de kookpunten van de reeksen:

SiF_2Cl_2	241	SiF_2Br_2	287
SiFCl_3	285	SiFBr_3	357
SiCl_4	330	SiBr_4	426

dan zien wij, dat deze wel volledig additief zijn. We veronderstellen, dat deze verbindingen volledig omhuld zijn en wij zien dus, dat twee „grote” halogeen-ionen (Cl, Br, J) voldoende zijn, om volledige additiviteit en dus volledige afscherming te waarborgen.

Grof berekend kunnen wij in het SiF_2Cl_2 de gemiddelde straal van de omhullende ionen 1.58 Å nemen. Nu wordt $0.225r_X$ dus gelijk aan 0.36 Å, wat, hoewel iets kleiner, nog van de orde van grootte van het Si^{++++} -ion is. Wij zien dus, dat onze beschouwingen met de starre bollen niet geheel exact zijn, wat wij echter in verband met onze grove aannamen — bij gebrek aan beter — ook wel enigszins verwachten konden. Er zij dus hier nogmaals op gewezen, dat de zuiver geometrische beschouwingen alleen van oriënterende aard zijn. Het feit van volledige omhulling kan echter, zoals wij later zullen zien, langs geheel andere weg wel exact worden aangetoond.

Uit bovenstaande tabel kunnen wij nu de waarden van de ware cohaesiebijdrage van het fluorion berekenen. Men vindt uit

SiF_2Cl_2	F = 38°	(Cl = 82.5°)
SiFCl_3	F = 37.5°	(Cl = 82.5°)
SiF_2Br_2	F = 37°	(Br = 106.5°)
SiFBr_3	F = 37.5°	(Br = 106.5°)

Het feit, dat deze vier waarden, berekend uit geheel verschillende reeksen, zo goed onderling overeen komen, wijst erop, dat deze methode wellicht juist is. Wij nemen aan voor F: 37.5, dat is dus 8° per fluorion lager dan $\frac{1}{4}$ van het kookpunt van SiF_4 . Omgekeerd kan men hieruit berekenen hoeveel graden men in de verbindingen SiF_3Cl , SiF_3Br en SiF_4 moet toeschrijven aan wisselwerking W. Wij vinden hiervoor:

	gew. kpt.	Σ Hal.	W
SiF_3Cl	203	195	8
SiF_3Br	231	219	12
SiF_4	183	150	33

Wij zien dus in het geval van één „groot” halogeen-ion nog een wisselwerking van ongeveer 10°, in het geval van SiF_4 33°.

Niet-volledige omhulling zien wij ook bij de gemengde silicium-waterstof-derivaten (helaas is slechts een reeks n.l. SiHX_AY_B bekend). Wij nemen nu aan, dat de omhulling volledig is bij twee „grote” halogeen-ionen en verder, dat de bijdrage tot het kookpunt ten gevolge van de cohaesie der waterstofionen a is. Het kookpunt van SiH_4 is 161°. Men vindt dus voor de wisselwerking in:

$$\left. \begin{array}{l} \text{SiH}_4 \quad 4(40-a) \\ \text{SiH}_3\text{X} \quad 4(40-a)-25 \\ \text{SiH}_2\text{X}_2 \quad \text{O} \end{array} \right\} (X = \text{Cl, Br, J}).$$

Wij stellen hier weer $W_{\text{SiHX}} = W_{\text{SiH}_4} - 25^\circ$. Dit is de onderste grens, mogelijk is W hier iets groter, maar veel zal het niet zijn, omdat fluor en waterstof weinig in grootte verschillen. Wij hebben nu verder:

$$W_{\text{SiHF}_3} = \frac{1}{4} W_{\text{SiH}_4} + \frac{3}{4} W_{\text{SiF}_4} = 65-a$$

$$W_{\text{SiHF}_2\text{Cl}} = \frac{2}{3} W_{\text{SiF}_3\text{Cl}} + \frac{1}{3} W_{\text{SiH}_3\text{Cl}} = 50.5 - \frac{4}{3}a$$

$$W_{\text{SiHFC}_2} = 0.$$

Hiermee kunnen wij dus berekenen de kookpunten van de reeks SiHX_AY_B en tevens de $T_D = (T_S - T_L)$ -waarden (4e kolom):

	ber. kpt	T_S	T_D	T_D
SiHF_3	177.5	193	15.5	15.5
SiHF_2Cl	$208 - \frac{1}{3}a$	223	$15 + \frac{1}{3}a$	22.5
SiHFC_2	$202.5 + a$	255	$52.5 - a$	30
SiHCl_3	$247.5 + a$	306	$58.5 - a$	36

Nu is het bekend, dat de T_D -waarden bij de silicium-derivaten niet constant zijn, maar een zeker verloop vertonen. Helaas is alleen de SiHX_3 -reeks volledig bekend. In de SiHX_3 -reeks vormen de T_D -waarden een rekenkundige reeks en wij zullen dit hier in het geval van de „gemengde” SiHX_3 -reeks ook veronderstellen. Men kan dan a berekenen en men vindt dan 22.5°. De T_D -waarden, die men dan hier weer uit verkrijgt, vindt men in de vijfde kolom. De gang is dezelfde als die, gevonden bij de reeksen SiH_2X_2 en SiH_3X , n.l. dat de T_D -waarden toenemen bij aanwezigheid van halogeen-ionen met hoger atoomnummer. De gevonden T_D -waarden volgens van Arkel en de Boer¹⁵⁾ moeten natuurlijk volgens deze beschouwingwijze met een bepaald bedrag vermeerderd worden n.l. voor de SiH_3X -reeks met 52°, voor de SiH_2X_2 -reeks met 34.5° en voor de SiHX_3 -reeks met 17°. De stijging van T_D van SiHF_3 tot

¹⁵⁾ A. E. van Arkel en J. H. de Boer, Physica 4, 382, 392 (1924).

SiHCl_3 is $\pm 20^\circ$, van SiHCl_3 tot SiHBr_3 5.5° , maar wij moeten bedenken, dat de overgang van F naar Cl veel groter is dan die van Cl naar Br. Ook hier treedt dus weer het verschil tussen „grote” en „kleine” halogeen-ionen op de voorgrond. De verhouding van de verschillen der ionenstralen

$$\frac{r_{\text{Cl}} - r_{\text{F}}}{r_{\text{Br}} - r_{\text{Cl}}}$$

is ook ongeveer van de grootteorde 3.5.

Wij komen dus voorlopig tot de conclusie, dat SiF_4 en SiH_4 niet volledig omhuld zijn. Voor de bijdrage tot het kookpunt moeten wij voor F en H in siliciumderivaten in rekening brengen 37.5° , resp. 22.5° en dus niet, zoals vroeger, 46° resp. 40.5° .

Moge het voorgaande misschien enigszins gezocht schijnen, dan kan het volgende dienen om te laten zien, dat onze hypothesen toch wel juist geacht moeten worden.

Nemen wij nu n.l. de verschillende volledig gehalogeneerde siliciumderivaten, en beschouwen wij daarvan de T_L -waarden, dus alleen dat gedeelte van het kookpunt, dat overeenkomt met de cohesie van de omhullende ionen, dan kunnen wij de constante k_1 berekenen uit de kookpuntformule van van Arkel en de Boer:

$$T_S = k_1 \frac{(V - V_{Si})^2}{V}$$

Deze „constante” is n.l. in de Si-reeks niet constant. Wij vinden:

SiF_4	5.81	SiF_4	5.81	SiCl_4	4.85
SiF_3Cl	5.48	SiF_3Br	5.29	SiCl_3Br	4.77
SiF_2Cl_2	5.20	SiF_2Br_2	4.98	SiCl_2Br_2	4.70
SiFCl_3	4.99	SiFBr_3	4.80	SiClBr_3	4.65
SiCl_4	4.85	SiBr_4	4.63	SiBr_4	4.63
SiCl_4	4.85	SiBr_4	4.63		
SiCl_3J	4.61	SiBr_3J	4.53		
SiCl_2J_2	4.45	SiBr_2J_2	4.49		
SiClJ_3	4.37	SiBrJ_3	4.41		
SiJ_4	4.35	SiJ_4	4.35		

Hadden wij voor SiF_4 , SiF_3Cl en SiF_3Br niet onze correctie aangebracht, dan hadden wij waarden voor k_1 gevonden, die nog veel hoger zijn. De Si-reeks levert dus geen constante in tegenstelling tot de C-reeks, waar van Arkel en de Boer de waarde 4.30 vonden met een schommeling van 1 %, die voorlopig aan proeffouten kan worden toegeschreven.

Wij kunnen ons nu afvragen, wat eigenlijk de betekenis is van deze constante. Daarvoor moeten wij in het kort de afleiding volgens van Arkel en de Groot¹⁶⁾ nagaan.

In de formule:

$$T_S = k \frac{[\sum \sqrt{a_n}]^2}{V},$$

die direct berust op de cohesieformule van London¹⁷⁾, laten de auteurs zien, dat:

$$\sqrt{a_n} = \frac{\sqrt{\varphi_n \alpha_n}}{\sqrt{r_n^3}};$$

r_n is de straal van het n-de ion, α_n de polariseerbaarheid en φ_n een gemiddelde aanslagpotentialaalaarvan.

¹⁶⁾ A. E. van Arkel en W. de Groot, Physica 12, 211 (1932).

¹⁷⁾ F. London, Z. Physik 63, 256 (1930); Z. physik. Chem. B 11, 222 (1931).

Nu is $\varphi_n \propto r_n^{-1}$, terwijl α_n evenredig moet zijn met r_n^5 ; dit laatste is volgens van Arkel en de Groot voorwaarde voor de betrekking $\frac{\sqrt{a_n}}{V} = \text{constant}$, die

weer voorwaarde is voor de additiviteit der kookpunten van deze verbindingen.

Volgens de deformatievoorstellen van Fajans en Joos¹⁸⁾ is de polariseerbaarheid een functie van het elektrische veld, waarin het ion zich bevindt. Wij kunnen dus schrijven:

$$\alpha_n = A(E)r_n^5$$

A is hierin dus nog een functie van het veld. Wij zullen steeds $A(E)$, ook in andere verbindingen, blijven betrekken op de door ons aangenomen waarden voor de ionenstralen. Dit is geoorloofd, omdat wij steeds analoge verbindingen blijven beschouwen. De coördinatie- en valentiecorrectie blijven dus steeds dezelfde; de ionenstralen worden dus in alle verbindingen in gelijke mate gecontraheerd, afgezien van de invloed van de Bornse afstotingsexponent, die mogelijk hele kleine afwijkingen kan opleveren. Daar we echter volgens onze voorstellingswijze bijna uitsluitend met anion-anion-contact te maken hebben, is ook in de gevallen van „volledige omhulling” de Bornse afstotingscoëfficiënt dezelfde. Er bestaat nog de mogelijkheid — en het is zelfs waarschijnlijk — dat in andere reeksen de polariseerbaarheid niet evenredig is aan de vijfde macht van de ionenstraal, maar zolang wij aan $A(E)$ uitsluitend een numerieke betekenis toekennen, is een dergelijke „Ansatz” altijd geoorloofd.

We weten tegenwoordig, dat het niet het elektrische veld is, dat de polariseerbaarheid bepaalt, maar de daarbij optredende energie¹⁹⁾.

In de door ons beschouwde gevallen gaan de opvattingen van Fajans en Joos en Herzfeld en Wolf echter geheel parallel. We zullen $A(E)$ als een zuivere rekengrootheid beschouwen.

Vullen wij de laatstgenoemde formule in, dan komt er:

$$T_S = k_2 \frac{\left[\sum \frac{\sqrt{\varphi_n} A(E) r_n^5}{\sqrt{r_n^3}} \right]^2}{V}$$

Wij bepalen ons voorlopig tot die verbindingen, waarvan de omhullende ionen alle onderling gelijk zijn. Dan wordt de formule:

$$T_S = k_2 \{A(E)\}^2 \frac{(V - V_A)^2}{V}$$

waarin: $k_1 = k_2 \{A(E)\}^2$; k_2 is hier een universele constante, die geldt in alle verbindingen van het type AY_4 .

Wij kunnen nu $A(E)$ dus berekenen volgens de formule:

$$A(E) = k_3 \frac{\sqrt{T_S V}}{V - V_A}$$

k_3 is ook een universele constante en wel is $k_2 = \frac{1}{k_3^2}$.

¹⁸⁾ K. Fajans en G. Joos, Z. Physik 23, 1 (1924).

¹⁹⁾ K. F. Herzfeld en K. L. Wolf, Ann. Physik 78, 35 (1925). Vgl. ook: A. E. v. Arkel en J. H. de Boer, La valence et l'électrostatique, Paris 1936, p. 101 en 161. Op deze kwestie wordt uitvoerig ingegaan in de nog te verschijnen dissertatie van J. M. Stevels, Leiden, 1937.

Anderzijds is $A(E)$ te berekenen uit de refractie. Wij weten immers, dat de betrekking geldt:

$$\frac{4\pi}{3} N \alpha = P_E + P_A,$$

waarin N is het getal van Avogadro, P_E de z.g. electronenpolarisatie en P_A de atoompolarisatie van de beschouwde stof is. In navolging van Debye en Fajans zetten we

$$P_E + P_A = R_D,$$

waarin R_D voorstelt de moleculaire refractie van de beschouwde stof voor de Na-D-lijn (589 μ). Er zij aan herinnerd, dat:

$$R_D = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d},$$

waarin n , M en d resp. voorstellen de brekingsindex voor de Na-D-lijn, het moleculair gewicht en de dichtheid van de beschouwde stof.

In werkelijkheid is $P_E + P_A$ niet geheel gelijk aan R_D . Deze afwijking heeft echter op het eindresultaat der berekeningen geen invloed ²⁰⁾.

Men vindt dus:

$$A(E) = \frac{3 R_D(X) 10^{24}}{4 \pi 6.06 \times 10^{23} r_x^3}$$

(de factor 10^{24} dient, om de eenheden, waar in $R_D(X)$ en r_x uitgedrukt zijn op elkaar te herleiden). $R_D(X)$ stelt voor de waarde van de refractie van het ion X voor de Na-D-lijn.

Het is duidelijk, dat wij moeten weten de waarden van de refractie bij het kookpunt R_D^{21} .

Nu zijn echter alleen bekend de refracties bij 20° en wij zullen dus hiervoor een correctie moeten aanbrengen. Voor een molecuul AX_4 geldt:

$$R_D^k = 4 R_D(X) + R_D^k(A).$$

In de door ons beschouwde gevallen is $R_D(A)$ zeer klein: $R_C = 0.03$ ²²⁾, $R_{Si} = 0.1$ ²²⁾.

De refractie vertoont een positieve temperatuurcoëfficiënt en wel stijgt deze over het algemeen 10/100 per 10°. Wij kunnen dus de refractie bij het kookpunt voorstellen door:

$$R_D^k = R_D^{20} + (T_s - 293) 10^{-4} R_D^{20}$$

of ook: $R_D^k = R_D^{20} (1 + (T_s - 293) 10^{-4})$
en daar

$$R_D(A) \ll R_D^k \quad R_D^k(X) = R_D^{20}(X) (1 + (T_s - 293) 10^{-4})$$

Aan de hand van de volgende gegevens:

	$T_L = T_s$	V	$V - V_c$	$R_D^{20}(X)$	R_D^k	r_x
CF ₄	150	55	44	1.70 ²³⁾	1.67	1.36
CCl ₄	349	102.2	91.2	6.60 ²³⁾	6.64	1.81
CBr ₄	462	127.4	116.4	9.74 ²³⁾	9.90	1.96
CJ ₄	624	167	156	16.28 ²³⁾	16.83	2.18

kunnen we nu berekenen de $A(E)$ -waarden uit de kookpunten en de kookvolumina (I) en de $A(E)$ -waarden uit de refracties (II).

Men vindt:

	$A(E) (I)$	$A(E) (II)$
CF ₄	2.064 k_3	0.141
CCl ₄	2.071 k_3	0.135
CBr ₄	2.084 k_3	0.135
CJ ₄	2.069 k_3	0.135

Uit de beschouwingen van van Arkel en de Boer weten wij, dat — althans bij de koolstofderivaten — $A(E)$ constant is tot op ongeveer 1 %, wat de beide onafhankelijke methoden ook demonstreeren. Alleen de waarde voor CF₄, berekend uit de refractie (methode II), wijkt enigszins af; wij zullen later zien, waar dit mogelijk aan toe te schrijven is.

Door onderlinge vergelijking vindt men uit

$$2.075 k_3 = 0.135,$$

voor k_3 : 0.0651 en voor k_2 : 236.

Met behulp van deze constanten kan men dus uit de kooktemperaturen en de kookpuntsvolumina de $A(E)$ -waarden berekenen. k_2 en k_3 zijn constanten, die blijkens hun herkomst universeel zijn en dus moeten ze ook geldig zijn in alle mogelijke andere verbindingen.

We zullen dit nu ook toepassen op de verbindingen

$$\text{SiX}_4 \text{ en wel stellen we nu } A(E) = 0.0651 \frac{\sqrt{T_s V}}{V - V_{Si}}.$$

Het is hier natuurlijk beter om te schrijven

$$A(E) = 0.0651 \frac{\sqrt{T_L V}}{V - V_{Si}}, \text{ omdat bij sommige Si-derivaten } T_s \text{ niet gelijk is aan } T_L.$$

Uit de gegevens:

	T_L	V	$V - V_{Si}$	$R_D(X)$	$R_D^k(X)$	r_x
SiF ₄	150	71	40	2.07 (0°)	2.04	1.36
SiCl ₄	330	119.4	88.4	7.23 (180°)	7.14	1.81
SiBr ₄	426	146.2	115.2	10.18 (20°)	10.32	1.96
SiJ ₄	564	187	156	—	—	—

kunnen wij weer $A(E)$ op twee manieren berekenen. Wij hebben hier ingezet voor V_F : 10, voor V_{Cl} : 22.1, voor V_{Br} : 28.8, voor V_J : 39 en voor V_{Si} : 31. De eerste drie waarden zijn iets anders dan de Kopp'se volumina, zoals die altijd door van Arkel en de Boer plegen gebruikt te worden. Hoe wij tot deze waarden komen, kan in dit korte bestek niet nader worden uiteen gezet ²⁴⁾. $R_D(F)$, $R_D(Cl)$, $R_D(Br)$, zijn ontleend aan de meest recente onderzoekingen. $R_D(F)$ is ontleend aan Klemm en Henckel ²⁵⁾, $R_D(Cl)$ aan Hölleman en Goldschmidt ²⁶⁾, $R_D(Br)$ aan Fajans en Joos ²⁷⁾, die bepaald hebben de refractie van SiF₄, SiCl₄, SiBr₄, waaruit men, na correctie voor de refractie van het Si⁺⁺⁺⁺-ion (0.1) ²⁸⁾ de R 's kan berekenen. De temperatuur-correctie is hier op analoge wijze als bij de C-derivaten in rekening gebracht.

Wij vinden volgens de beide methoden voor $A(E)$ in de SiX₄-reeks:

	I	II
SiF ₄	0.168	0.173
SiCl ₄	0.146	0.145
SiBr ₄	0.141	0.141
SiJ ₄	0.135	—

²⁴⁾ Men zie hiervoor J. M. Stevels, loc. cit.

²⁵⁾ W. Klemm en P. Henckel, Z. anorg. allgem. Chem. 213, 115 (1933).

²⁶⁾ P. Hölleman en H. Goldschmidt, Z. physik. Chem. 24, 199 (1934).

²⁷⁾ K. Fajans en G. Joos, Z. Physik 23, 1 (1924).

²⁸⁾ K. Fajans en G. Joos, loc. cit.

²⁰⁾ J. M. Stevels, loc. cit.

²¹⁾ Vrgl. A. E. v. Arkel en J. H. de Boer, Z. physik. Chem. 122, 101 (1926).

²²⁾ K. Fajans en G. Joos, Z. Physik 23, 1 (1924).

²³⁾ Deze waarden zijn ontleend aan eigen metingen; zie J. M. Stevels, loc. cit.

De overeenstemming is goed te noemen. Ook hier zien wij, dat de $A(E)$ -waarden van fluor berekend volgens II groter zijn, dan die volgens I. Mogelijk kan deze afwijking zoo verklaard worden, dat de refractiewaarden van het C^{++++} -ion en het Si^{++++} -ion, die beide geschat zijn, niet geheel juist zijn en dit geeft natuurlijk in de F -waarde relatief de grootste fout. Bovendien hebben we nog rekening te houden met het volgende effect: Volgens de deformatievoorstellen van Fajans en Joos zullen juist in die verbindingen, die het kleine F -ion bevatten, de refracties van de kationen aanzienlijk verhoogd worden. Het is dus heel begrijpelijk, dat onze waarden van de refractie van het fluorion te hoog zijn; wij hebben immers voor de refractie van het centrale ion een te kleine waarde in rekening gebracht.

De waarden uit kolom I zullen wij als basis aannemen voor onze verdere beschouwingen, omdat deze waarden blijkbaar het meest betrouwbaar zijn. Immers in het geval van de koolstofderivaten is de kolom I goed constant, zoals het natuurlijk ook het geval moest zijn, terwijl in het algemeen bij de methode II meer onzekerheden in het spel zijn, zoals boven reeds is uiteen gezet.

Verder zij hier nog opgemerkt, dat de gevonden waarde van $A(E)$ bij SiF_4 tevens een bevestiging is van onze hypothese, dat hier een belangrijke wisselwerking zou bestaan. De waarde van 150° voor de zuivere $London$ -energie levert een $A(E)$ -waarde, die geheel in overeenstemming is met de theoretische verwachtingen. Hadden wij voor de $London$ -energie 183° in rekening gebracht (dus het gehele kookpunt), dan zouden wij volgens de methode I berekend voor $A(E)$ vinden 0.186, wat dus veel hoger is, dan de waarde volgens methode II. Dit is echter, zoals wij reeds gezien hebben, volkomen in strijd met de deformatievoorstellen van Fajans en Joos. We moeten n.l. verwachten, dat de $A(E)$ -waarden, berekend volgens methode I, hoogstens gelijk aan, of iets lager dan de $A(E)$ -waarden, berekend volgens methode II, uitvallen.

Nu is

$$T_s = k_2 \frac{\left[\sum_n \frac{\sqrt{\varphi_n} A_n(E) r_n^5}{\sqrt{r_n^3}} \right]^2}{V}$$

of ook

$$T_s = k_2 \frac{\left\{ \sum_n A_n(E) V_n \right\}^2}{V}$$

Deze $A_n(E) V_n$ -waarden zijn voor F : 1.68, voor Cl : 3.23, voor Br : 4.06 en voor J : 5.27. Met behulp hiervan vinden wij nu:

	T_L	V	$\Sigma A_n(E) V_n$	k_2
SiF_4	150!	71	6.72	236
SiF_3Cl	195!	83.1	8.27	237
SiF_2Cl_2	241	95.2	9.82	238
$SiFCl_3$	285	107.3	11.37	237
$SiCl_4$	330	119.4	12.92	236
SiF_3Br	219!	89.8	9.10	238
SiF_2Br_2	287	108.6	11.48	237
$SiFBr_3$	357	127.4	13.86	237
$SiBr_4$	426	146.2	16.24	236
$SiCl_3Br$	353	126.1	13.75	235
$SiCl_2Br_2$	376	132.8	14.58	235
$SiClBr_3$	400	139.5	15.41	235

	T_L	V	$\Sigma A_n(E) V_n$	k_2
$SiCl_3J$	387	136.3	14.96	236
$SiCl_2J_2$	445	153.2	17.00	236
$SiClJ_3$	508	170.1	19.04	238
SiJ_4	563	187	21.08	237
$SiBr_3J$	465	156.4	17.45	239
$SiBr_2J_2$	503	166.6	18.66	241
$SiBrJ_3$	528	176.8	19.87	236

De constante k_2 is dus 236.5, met een afwijking van ten hoogste 1.5 ($= 0.7\%$). De enige afwijkingen zijn het $SiBr_3J$ en $SiBr_2J_2$; hiervan zijn de kookpunten waarschijnlijk verkeerd opgegeven. Ook bij de additieve berekening volgens van Arkel en de Boer, zijn dit de enige verbindingen, die afwijkingen vertonen. Grotere nauwkeurigheid kunnen wij niet verwachten. Het is echter geen wonder, dat wij hier een constante vinden, want de $A(E)$ -waarden zijn volgens deze methode zo gekozen, dat k_2 constant wordt. Dat deze $A(E)$ -waarden echter goed overeen komen met die, welke men uit de refractie kan berekenen, bewijst toch wel, dat men aan deze wijze van berekenen een reële betekenis moet toekennen. Intussen bewijst de tabel ook, dat de waarden voor T_L in de gevallen van SiF_4 , SiF_3Cl en SiF_3Br juist gevonden zijn en dat er bij deze verbindingen inderdaad een extra wisselwerkingsbijdrage tot het kookpunt bestaat.

Het moge misschien niet geoorloofd schijnen de waarde van $A(E)$ van F in SiF_4 te gebruiken voor b.v. $SiFCl_3$, zoals wij boven toch gedaan hebben. Wij zullen later zien²⁹⁾, dat dit ook niet geheel juist is. De afwijkingen zijn echter gering en voor kookpuntsberekeningen met een nauwkeurigheid van 1% is het toelaatbaar. Wij kunnen ons als volgt gemakkelijk voorstellen, waarom het F -ion in $SiFCl_3$ zich ongeveer in een gelijk veld bevindt als SiF_4 : Weliswaar wordt in $SiFCl_3$ de werking van het centrale ion ter plaatse van het F -ion door de grotere Cl -ionen in mindere mate tegengewerkt dan in SiF_4 , maar de Cl -ionen zijn ook meer polariseerbaar, zodat er grotere geïnduceerde dipolen in ontstaan, die het veld van het centrale ion weer meer tegenwerken. Het een en ander schijnt elkaar dus ongeveer te compenseren. Het is natuurlijk duidelijk, dat deze beschouwingen in het algemeen geldig zijn, zodat wij zonder bezwaar de $A(E)$ -waarden uit de niet-gemengde Si -derivaten kunnen toepassen op de gemengde Si -derivaten, althans in onze benadering van 1%.

Deze beschouwingen, die hier alleen zijn toegepast op de methaan- en siliciumwaterstofderivaten, hebben ook geldigheid bij vele andere verbindingen van elementen uit de derde en vierde kolom van het Periodiek Systeem met de halogenen. We zullen hier later uitvoerig op ingaan³⁰⁾.

Naschrift tijdens de correctie. In het Aprilnummer van het Journal of the American Chemical Society publiceeren Schumb en Anderson³¹⁾ een onderzoek betreffende het $SiFClBr_2$ en $SiFCl_2Br$, welke stoffen zij voor het eerst bereid hebben.

Deze stoffen zullen volgens het bovenstaande geen „wisselwerking” vertonen en de kookpunten zijn dus additief te berekenen. Deze waarden kloppen met de

²⁹⁾ J. M. Stevels, loc. cit.

³⁰⁾ J. M. Stevels, loc. cit.

³¹⁾ W. Schumb en H. H. Anderson, J. Am. Chem. Soc. 59, 653 (1937).

opgegeven kookpunten van Schumb en Anderson tot op 0.5° , zoals blijkt uit het volgende tabelletje:

	gev. kpt.	ber. kpt.
SiFCIBr_2	332.6	333
SiFCI_2Br	308.5	309

Deze overeenstemming toont overtuigend aan, dat wij voor de bijdrage tot de cohaesie-energie van het fluorion in Si-derivaten inderdaad 37.5 in rekening moeten brengen en niet $\frac{1}{4}$ van het kookpunt van SiF_4 . De twee uitkomsten zijn ook een steun voor de opvatting, dat Si-derivaten met drie „grote” halogeen-ionen geen wisselwerking vertonen.

Leiden, Anorganisch- en Fysisch-Chemisch Laboratorium der Rijksuniversiteit.

545.82

EEN VERBETERING IN HET UITMETEN VAN SPECTRAALNEGATIEVEN, TEVEN EEN VERHOOGING VAN DE GEVOELIGHEID DER SPECTRAALANALYTISCHE METHODE.

door

W. v. TONGEREN.

Bij het uitwerken van een spectrogram moet men de geregistreerde lijnen opsporen, teneinde de met elke lijn overeenkomende golflengte te kunnen berekenen, waarna men dan veelal tot de aanwezigheid van een bepaald element zal kunnen besluiten. Gewoonlijk combineert men het opzoeken der lijnen met het bepalen van hun golflengte. Bij de daarvoor toegepaste methoden bekijkt men het negatief in *doorvallend* licht en meestal onder een microscoop met oculair-micrometer of met een comparator.

Het is daarbij vaak zeer lastig en bovendien vermoeiend voor de oogen om heel zwakke lijnen te ontdekken en hun plaats te bepalen. Op de plaats van zwakke lijnen zijn immers maar weinig méér beeldpunten aanwezig dan in den ondergrond en als gevolg daarvan is de vermindering in intensiteit van het doorgelaten licht ook slechts gering. Het oog moet dus onder de meest ongunstige omstandigheden zijn taak verrichten. Het ligt voor de hand, te trachten de waarneming op zoodanige wijze te veranderen dat dit kleine verschil in intensiteit bij een in totaal geringe sterkte van het licht werkzaam wordt, waardoor de verhoudingen veel gunstiger worden.

Indien men dit zou willen bereiken door van het negatief op de gewone wijze een positief beeld te maken, komt men maar ten deele tot het doel, terwijl de kosten zouden stijgen en het aantal bewerkingen vergroot wordt, hetgeen ongewenscht is. Door het toepassen van een eenvoudigen kunstgreep kan men echter bij het negatief nog veel beter tot het doel komen, namelijk indien men een donkerveld-opstelling maakt. Zelfs bij zeer zwakke lijnen ziet men dan duidelijk een reeks helder lichtende zilverbepunten op een donkeren ondergrond.

Het gemakkelijkst — en op de minst kostbare wijze — verkrijgt men dit effect door de plaat van opzij te belichten, waarbij men het door een bureaulamp uitgezonden licht met behulp van een convergeerende

lens (bijv. een zwak vergrootende loupe; vergroting ca. $3\times$) op de plaats van waarneming concentreert. Dit kan zonder enig bezwaar gebeuren, omdat men steeds objectieven met grooten vrijen objectsafstand zal gebruiken. Men moet dus den belichtings-spiegel zoodanig verdraaien, dat het beeld niet vervaagd wordt door doórvallend licht en daartoe bij voorkeur ook het diafragma van het belichtingstoestel zoo ver mogelijk sluiten. Bij een mineralogisch microscoop kan men dit ook bereiken door in den stand van gekruiste nicols den analysator in te schakelen; men kan dan zeer snel overgaan van donkerveld-waarneming naar normale opstelling en omgekeerd, hetgeen van voordeel kan zijn om den oculair-micrometer te verlichten, of om zich in het beeld te oriënteren. De waarneming geschiedt dan nog liefst des avonds of in gedempt daglicht en aan *niet gekraste negatieven*! Elke kras verstoort natuurlijk een deel van het donkerveld-effect.

Indien men volgens deze methode een spectraal-negatief uitmeet, vindt men meestal een aanzienlijk grooter aantal zwakke lijnen dan in doórvallend licht; de gevoeligheid van de spectraalanalytische methode wordt dus mede hierdoor verhoogd, afgezien van het voordeel, dat het werk minder van de oogen vergt.

Het berekenen van de golflengten verloopt met behulp van een rekenmachine zeer snel en eenvoudig. Men slaat dan eerst de waarde van de laagste van de twee naburige bekende lijnen aan en brengt dit bedrag in het telwerk. Daarna zet men de ter plaatse geldende dispersie per deelstreep van micrometer of comparator op de wals. Door nu telkens de vermenigvuldigings-bewerking toe te passen, krijgt men automatisch achtereenvolgens de golflengten van de betreffende lijnen.

Summary. Even very weak lines in spectrograms appear readily visible when inspection is made under the microscope in oblique incident light. This is less straining for the eye, whilst the sensitivity of the method is increased as more lines can be seen by using this method instead of the ordinary one.

Utrecht, Mineralogisch-Geologisch Instituut der Rijks-Universiteit, April 1937.

BOEKAANKONDIGINGEN.

347.77 (022)

R. Jungmann und H. Elten, Das internationale Patentrecht, Nachtrag zur zweiten verbesserten Auflage, Carl Heymanns Verlag, Berlin, 1937, 54 pp., 15×22 cm, RM. 2.—.

Van den tweeden druk van Jungmann's boek „Das internationale Patentrecht” gaf ik in het „Chemisch Weekblad” van 28 October 1933, blz. 689, een bespreking. Door de thans uitgegeven aanvulling wordt de inhoud daarvan tot op den stand van 1 Januari 1937 bijgewerkt. De hoofdschotel vormt de nieuwe octrooiwet in Duitschland, terwijl verder de nieuwe wetten van Italië, Canada en Denemarken, alsmede wijzigingen in vele andere landen worden besproken. Bij de bespreking van de nieuwe Italiaansche wet is niet vermeld, dat deze nog niet in werking is getreden. Ook in andere opzichten is de aanvulling niet geheel volledig, zoodat de destijds gemaakte opmerking, dat de gebruiker er op bedacht zij, dat hij op Jungmann's werk niet volledig kan steunen, alhoewel het veelal voor eerste inlichting uitstekend is, nogmaals moge worden herhaald.

Th. W. te Nuyl.

* * *

667.0(021)

Paul Weyrich, Das Färben und Bleichen der Textilfasern in Apparaten. Verlag Julius Springer, Berlin, 1937, 347 pp., 153 fig.; 16 × 24 cm.; RM. 27.—, geb. RM. 28.80.

Aan de omvangrijke literatuur op het gebied der textielveredeling is dit boek, dat het verven en bleeken van vezelmateriaal vlot behandelt, toegevoegd.

Het tempo der ook op dit gebied voortschrijdende rationalisatie is niet door de publicisten bijgehouden en Weyrich heeft terecht de behoefte gevoeld dezen achterstand in te halen door een boek te schrijven, dat zoowel ververij- als machinetechnisch dit uitgebreid gebied geheel omvat.

Het is niet bedoeld als leerboek, doch als een gids voor den ververijtechnicus en voor alle belangstellenden in de textielindustrie. Recepten zijn er niet in opgenomen; dit zou ook ondoenlijk zijn, gezien de vele kleurstoffen en hulpmiddelen. Wel zijn enkele type-voorbeelden genoemd.

Wat opvalt is de groote vlucht, die het gebruik van staallegeringen in den apparatenbouw heeft genomen, speciaal de VA-stalen van Krupp in Essen, waarvan het V2A-staal dat ca. 20% Cr, 7% Ni en 0.2% C bevat en het V4A-staal, dat door toevoeging van Mo de eerstgenoemde soort in corrosiebestendigheid overtreft, wel het meest worden toegepast, speciaal voor die gevallen, waarin de vezel in directe aanraking met het apparaat komt.

Weyrich is volkomen er in geslaagd de materie der apparatenververij en -bleekerij op een overzichtelijke wijze te behandelen en heeft de nieuwste vindingen hierbij niet vergeten te vermelden, o.a. de Ce-Es-bleek.

Een kort hoofdstuk heeft hij besteed aan de thans algemeen als juist aangenomen verftheorieën, waarbij meer aandacht aan de structuur der vezels (chemisch, fysisch en biologisch), aan het hydratatievermogen en de intramoleculaire zwellingen, die toch ten nauwste met het verfproces samenhangen, besteed had kunnen worden, waardoor de wetenschappelijke waarde, die overigens voor dit boek zonder reserve vaststaat, verhoogd had kunnen worden.

Naar de geraadpleegde literatuur wordt steeds verwezen. Vele goede afbeeldingen verluchten het boek.

A. C. Ouborg.

* * *

679.56.02(022)

K. Brandenburger, Herstellung und Verarbeitung von Kunstharzpressmassen, Bd 3: Presswerkzeuge und Verarbeitung von Kunstharzmassen. J. F. Lehmanns Verlag, München, 1936, 140 pp.

Evenals zijne beide voorgangers is dit werkje weder gekenmerkt door eene eenvoudige en heldere uiteenzetting van een uitgebreid feitenmateriaal uit het steeds aan belangrijkheid toenemende gebied van de verwerking van kunstharzspoeders, hetzij zuiver of gemengd.

Het had eigenlijk beter met „Pressformen” betiteld kunnen worden, aangezien het bijna geheel het moeilijke domein van de voor de vervaardiging van de meest uiteenlopende voorwerpen uit kunstharzen benodigde vormen behandelt. Het is in dit opzicht buitengewoon geslaagd en geeft niet alleen aan, hoe de vormen moeten zijn, maar ook hoe ze niet moeten zijn, aangezien op dit geheel nieuwe gebied, dat zich in de laatste tijden ontwikkeld heeft, de technische resultaten vaak hebben aange-toond, dat den gebruikten vormen constructiefouten aankleefden, die of op het technisch resultaat of wel op den kostprijs van de voorwerpen een ongunstigen invloed uitoefenden.

Brandenburger meent zelfs, dat, wanneer voor een artikel op dit gebied de prijskwestie moeilijkheden biedt, de aangewezen weg tot oplossing daarvan eer te vinden is in eene meer economische handelwijze bij het persen, dus door wijziging van de machinale hulpmiddelen, dan

in een gebruik van goedkoopere grondstoffen. „Hier in der Werkzeugkonstruktion liegt der Wurzel des Erfolges einer Presserei” schrijft hij.

Hij behandelt in vijf goed geïllustreerde hoofdstukken den opbouw en de vervaardiging van vormen, de economische zijde van het vorm- en het persvraagstuk en een groot aantal voorbeelden uit de praktijk, terwijl het laatste hoofdstuk, men weet niet goed waarom, gewijd is aan nieuwere grondstoffen en wel speciaal „Trolit” en „Trolitul” en aan anilineformaldehydharsen.

H. C. Holtz.

* * *

541.139(022)

Wilhelm Klemm, Magnetochemie. (Physik und Chemie in Einzeldarstellungen, Band I). Akademische Verlagsgesellschaft m.b.H., Leipzig, 1936, XIV + 262 pp., 99 figuren, 16 × 24 cm, RM. 16.—, geb. RM. 18.—.

De schrijver van dit door een chemicus voor chemici geschreven werk stelt zich ten doel, daarmede een eerste inleiding te geven tot de magnetische verschijnselen en hun betekenis voor de scheikunde.

Uit den aard der zaak vereischt de behandeling der magnetochemie, welker ontwikkeling eerst op den grondslag der moderne atoomtheorie mogelijk is geworden, een omvangrijke fysische voorbereiding, die dan ook een groot deel van het boek in beslag neemt. Het eerste gedeelte omvat de algemeene grondslagen en de bij de metingen gebezigde methoden; in het tweede deel worden de magnetische momenten behandeld in verband met den bouw der atomen en der moleculen. De schrijver is er in geslaagd van de daartoe aan de quantentheorie ontleende begrippen een bevattelijk beeld te ontwerpen.

In het derde deel worden de toepassingen op chemische problemen besproken. Uit de daarin genoemde voorbeelden blijkt, dat de magnetochemie zich in korten tijd ontwikkeld heeft tot een uiterst waardevol hulpmiddel bij de bestudering van scheikundige vraagstukken, in het bijzonder in den vasten toestand. Vermeld zij b.v. de toepassing bij de vrije radicalen (blz. 167 e.v.), bij waardigheidsbepalingen in verbindingen (blz. 175 e.v.) en bij het vastleggen van toestandsdiagrammen (blz. 237 e.v.).

Het is een voortreffelijk boek, dat door den zeer deskundigen auteur met overtuiging en kritischen zin geschreven is. Ter kennismaking met deze jonge en veelbelovende tak der fysische scheikunde, kan het warm aanbevolen worden.

B. Th. Tjabbes.

* * *

547.232 : 541.62(022)

Rudolf Junell, Ueber die gegenseitige Umlagerung der Aci- und Nitro-Form aliphatischer Nitroverbindungen. Appelbergs Boktryckeriaktiebolag, Uppsala, 1935, 142 pp., 16 × 25 cm.

Sedert de ontdekking der aliphatische nitroverbindingen hebben talrijke onderzoekers gezocht naar een bevredigende formulering voor alle reacties dezer stoffen. Tot nog toe is men daar niet in geslaagd, zoals de schrijver van deze dissertatie constateert. Ook voor de omzetting aci- in nitro-vorm die hij bestudeerde o.a. door meting van bromeringssnelheden in zuur milieu, is geen voldoening schenkend schema gevonden, al kon hij aannemelijk maken dat het ion van de aci-vorm een belangrijke rol speelt. Het blijft de vraag of men er in slagen zal, bij verder onderzoek door meting van reactiesnelheden, het mechanisme van de omzetting in bijzonderheden weer te geven met de gewone „streepjes”-formules, eventueel met elektronenformules volgens Lewis, zoals schr. verwacht. Het boekje is overzichtelijk geschreven.

E. J. Arlman.

* * *

547(022)

The late Dr. Julius Schmidt, A Text-Book of Organic Chemistry. English edition by H. Gordon Rule, lecturer in organic chemistry, University of Edinburgh, 3d ed. London, Edinburgh, 1936, XXIV + 865 pp., 25/—.

Wie door ervaring weet, welk een nut het boek van Schmidt bij de studie van de organische chemie aan de universiteit heeft, — men doet zeker een goed examen, indien men uit Schmidt heeft gestudeerd —, kan met genoegen constateeren, dat dit boek onder de handen van Gordon Rule een actueel studieboek blijft. De derde druk in 1936 volgt ook kort op den 2en van 1932, eene aanwijzing, dat het boek in Engeland veel gekocht wordt. Juist in dien tijd is de organische chemie verrijkt met de kennis van de verbindingen van biochemisch belang, zooals de complexe polysacchariden, de polyeen-plantenkleurstoffen, chlorophyl en haemoglobine, de vitaminen, de sterolen, galzuur (cholzuren) en de hormonen. Ofschoon alles hierbij nog niet is opgehelderd, was er toch genoeg, om van deze nieuwste onderzoekingen in den tekst te getuigen. Eenige steekproeven, zooals met lactoflavine (dit staat niet in het register!), cholzuur (de goede formule, niet de eerste van Wieland), caroteen, bij de suikers is het standpunt van Haworth nog niet radicaal overgenomen, gaven aanleiding dit goed gedrukte werk zeer te bewonderen. Moge dit boek, dat in Duitschland door de uitgaven van Karrer en Hückel in de verdrukking is gekomen, doch het uit didactisch oogpunt daarvan verre wint, in de Engelsche taal vele herdrukken beleven.

A. L. van Scherpenberg.

* * *

541(022)

Karl Lothar Wolf und Hans Georg Trieschmann, Praktische Einführung in die physikalische Chemie. Friedr. Vieweg und Sohn, Braunschweig; 13½ × 21½ cm, 114 pp., 32 fig., RM. 4.80.

Dit boekje bevat een groot aantal proeven, waarvan een deel zich zeker leent om ingelascht te worden op de fysisch-chemische practica, zooals deze gewoonlijk aan de universiteiten gegeven worden. Bij de uitvoering dezer proeven zal men echter goed doen ook inzage te nemen in de groote handboeken, c.q. orginee literatuur, daar de resultaten anders zeker teleurstellingen zullen opleveren, gezien het feit, dat bij verschillende proeven niet voldoende aandacht op de finesses der uitvoering wordt gevestigd.

De uitvoering van het boekje is goed verzorgd. Het is ruim voorzien van teekeningen, die de te gebruiken opstellingen verduidelijken.

J. H. C. Merckel.

* * *

678(047.2)

The British Plastics Year Book 1937. The handbook and guide to the plastics industry. Plastics Press Ltd., 19/23 Ludgate Hill, London, E. C. 4., 602 pp., geïll., 17 × 24 cm, geb. 15/—.

De zevende uitgave van dit onmisbare handboek is weer uitgebreider dan zijn voorgangers. O.a. is ditmaal een nieuwe afdeeling toegevoegd „who's who”, welke in Engelsche jaarboeken schijnt niet te kunnen ontbreken. De eerste afdeeling bevat eenige zeer lezenswaardige opstellen uit de pen van verscheidene leidende onderzoekers op dit gebied, dan volgen de bekende lijsten van namen en adressen, handelsmerken, leveranciers van grondstoffen en machines, afgewerkte producten en verenigingen. Tenslotte een hoofdstuk met noodzakelijke tabellen. Alles bijeengenomen een kostbaar jaarboek voor hen, die zich met de bereiding en het gebruik van plastische massa's bezighouden. De uitvoering is uitstekend.

O. Wouters.

* * *

544.5:545.844(022)

L. Zechmeister und L. von Cholnoky, Die chromatographische Adsorptionsmethode. Verlag Julius Springer, Wien, 1937, 231 pp., RM. 14.40.

De techniek der chromatographische analyse, door Tswett in 1906 gepubliceerd, heeft vooral in de laatste jaren veel toepassing gevonden bij het onderzoek van diverse natuurproducten (zooals b.v. carotinoïden en sterolen).

De auteurs, die zelf op dit gebied zeer belangrijke bijdragen hebben geleverd, zijn er in geslaagd een goed overzicht te geven van hetgeen tot nu toe op dit gebied is bereikt. Mede door de aanwezigheid van vele literatuurcitaten is dit boek voor dengene, die zich van deze methodiek wil bedienen, zeer aanbevelenswaardig.

A. Emmerie.

* * *

543.7:544(022)

H. Biltz, Qualitative Analyse unorganischer Substanzen, 13. und 14. Aufl. Walter de Gruyter und Co., Berlin—Leipzig, 1936, 15 × 22 cm, 64 pp., geb. RM. 3.20.

Dit nu reeds vele malen herdrukte werkje bedoelt niet zozeer de snelst mogelijke gang der kwalitatieve analyse te geven, noch is de keuze der identiteitsreacties gericht op het bereiken van een zeer grote gevoeligheid; het werkje is uitgesproken didactisch van opzet en van dit oogpunt uit gezien is het uitnemend.

De behandeling van de gang der analyse (de „gewone” zwavelwaterstof-methode) is grondig en wordt nog aangevuld door verscheidene nuttige opmerkingen over mogelijke fouten en complicaties in de verschillende groepen. De anionen zijn wel wat stiefmoederlijk behandeld.

De indeling en druk, de onderstrepingen in de tekst en de herhaling van de namen der ionen in de marge maken het boekje bijzonder handig in het gebruik.

E. van Dalen.

CHEMISCHE KRINGEN.

Amsterdamsche Chemische Kring. Op Vrijdag 23 April i.l. hield Dr. H. M. Wüest, uit Bazel, voor de gecombineerde vergadering van de eerste afdeeling van het Genootschap ter bevordering van natuur-, genees- en heelkunde en van den Amsterdamschen Chemischen Kring, een lezing over: „Hundert Jahre Alkaloidindustrie”.

De spreker ving zijn lezing aan met een historisch overzicht van de ontdekking veler alkaloiden, te beginnen in het tijdvak van 1800—1805. In deze periode valt de isolering van een stof uit de opium, die wij heden onder den naam morphine kennen. Den ontdekker van deze verbinding, Serturner, mocht het ook gelukken de alkalische natuur van dit natuurproduct aan te toonen. Gebruik makend van een tabel, werd vervolgens een overzicht gegeven van de verschillende alkaloiden, die in den loop der volgende 30 jaren door vele onderzoekers zijn gevonden. Van de heden ten dage ruim 400 bekende alkaloiden hebben slechts eenige groote industriele waarde, hetgeen weer met behulp van een tabel overzichtelijk werd aangetoond.

Na vervolgens in het kort de historische ontwikkeling te hebben geschilderd van de industrie ter bereiding van alkaloiden (naast andere chemische en pharmaceutische producten), gaf de spreker een uitvoerige uiteenzetting van de twee belangrijkste cultures voor deze industrie, n.l. de papavercultuur voor de opiumbereiding en de kinacultuur voor de chinine. Tenslotte werden de fabrieksinstallaties behandeld, die noodig zijn om uit de bovengemelde grondstoffen de zuivere producten te verkrijgen. Vele geprojecteerde afbeeldingen illustreerden hetgeen werd medegedeeld.

PERSONALIA, ENZ. *)

Te Bandoeng is overleden in den ouderdom van 46 jaren mejuffrouw Dr. Th. W. J. van Marle.

Aan de Universiteit te Groningen is bevorderd tot doctor in de wis- en natuurkunde, op proefschrift „Complexe aethylthiomelkzuurderivaten van het tweewaardige platina“, de heer W. Froentjes, geboren te Assen.

Aan de Universiteit van Amsterdam is geslaagd voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak pharmacie, de heer K. G. Postma.

Het bestuur van het Technologisch Gezelschap is thans als volgt samengesteld: T. P. van den Bergh, president; J. W. J. Burck, secretaris; mejuffrouw A. G. J. Boezaardt, penningmeesteresse; T. Komer, excursieleider en A. E. A. van Rhijn, commissaris.

In de vergadering van 27 April der afdeeling Rotterdam van de Nederlandsche Natuurhistorische Vereeniging heeft Dr. T. Folpmers een lezing gehouden over „Bacteriën, onze vrienden, zelden onze vijanden“.

De *Communications* van het *Institut International de Documentation* verschijnen in 't vervolg in druk bij de firma Muusses te Purmerend. In No. 1 van vol. IV treft men o.a. de volgende verhandelingen aan: K. Hijmans, Fotokopie oder Mikrokopie für die Dokumentation. L. de Saint Rat, Microphotocopies et microthèques. Atherton Seidell, A plan for the dissemination of scientific literature by means of microfilms.

Proefnummers zijn verkrijgbaar bij het Nederl. Instituut voor Documentatie en Registratuur, Willem Witsenplein 6, den Haag.

Prijsvraag. Overeenkomstig art. 84 der wet tot regeling van het hooger onderwijs worden de studenten aan Nederlandsche instellingen van hooger onderwijs uitgenoodigd hun krachten te beproeven op de behandeling van het navolgende onderwerp:

Faculteit der wis- en natuurkunde: Het is bekend, dat de aanwezigheid van één- of meerwaardige metaal-ionen in oplossingen de inwendige wrijving van het oplosmiddel wijzigt en wel, dat die verandering, alnaargelang van den aard der ionen, zoowel in positieven (viscositeitsvergroetenden) als in negatieven (viscositeitsverlagenden) zin kan plaats hebben. Er heerscht echter nog in vele opzichten onzekerheid omtrent den invloed, dien zoowel de verschillende lading der ionen, alsook, bij dezelfde lading, hun concentratie, op de grootte en den zin van de bedoelde verandering hebben. De faculteit verlangt daarom een kwantitatief, proefondervindelijk onderzoek over de wijziging van de inwendige wrijving van het oplosmiddel, zooals die bij de ionen-oplossingen intreedt in een zoo uitgebreid mogelijk concentratiegebied, zoowel voor één- als voor hoogerwaardige ionen en zoowel voor het geval, dat deze laatste een viscositeitsverhoogenden als een viscositeitsverlagenden invloed blijken uit te oefenen. Daarbij dient tevens te worden nagegaan, of een verandering der temperatuur van de oplossingen ook een positief effect in een negatief, en omgekeerd, kan doen verkeer en of hetzelfde verschijnsel wellicht ook kan optreden voor hetzelfde soort ionen, doch in verschillenden waardigheidsstoestand. Het zal op prijs worden gesteld, indien de verkregen resultaten, — vooral bij oplossingen van hooge concentratie, — in verband gebracht kunnen worden met de meer recente voorstellingen omtrent een bij concentratie-verhooging allengs toenemende, min of meer geordende rangschikking der deeltjes in zulke vloeistoffen.

De vraag moet worden beantwoord in de taal, waarin zij gesteld is. De antwoorden, geschreven met een andere hand dan die van den auteur of met een schrijfmachine, moeten vóór 1 Mei 1938 worden toegezonden aan den secretaris van den senaat der universiteit. Zij moeten worden geteekend met een spreuk en vergezeld gaan van een gesloten en verzegeld briefje, dat dezelfde spreuk tot opschrift heeft en den naam en het adres van den schrijver bevat. Op den derden Maandag

*) Berichten voor deze rubriek zijn steeds welkom.

van de maand September 1938 wordt het oordeel der faculteit over de ingekomen verhandelingen afgekondigd, en aan den schrijver van het meest voldoende antwoord, dat door de faculteit de bekroning is waardig gekeurd, de gouden eerepenning uitgereikt.

Het *Repertorium Technicum*, dat geredigeerd wordt door het NIDER (Nederl. Inst. v. Doc. en Reg.), wordt thans uitgegeven door de firma Martinus Nijhoff N.V., den Haag, die nadere inlichtingen verstrekt. Jaargang 1937 zal niet minder dan 40.000 titels bevatten.

Congrès mondial de la documentation universelle. Dit congres vindt van 16 tot 21 Augustus te Parijs plaats. De werkzaamheden zijn ingedeeld in de volgende 5 groepen: La production des documents. Le groupement des documents. L'oeuvre documentaire. L'organisation administrative et technique. Le réseau mondial de la documentation. De contributie bedraagt 50 francs; men geniet verschillende kortingen, o.a. op reiskosten. Het bureau van het congres, 28, Rue Saint Dominique, Paris, geeft nadere inlichtingen.

Congresso Internazionale di Chimica. In de vorige aflevering is reeds medegedeeld, dat dit congres van 15 tot 21 Mei 1938 te Rome zal worden gehouden. Het zal worden ingedeeld in 11 secties, die als titels dragen: I. La chimie et la pensée scientifique. II. La chimie et l'alimentation. III. La chimie et l'habillement. IV. La chimie et l'habitation. V. La chimie et la santé. VI. La chimie et les loisirs. VII. La chimie et les différentes formes d'énergie. VIII. La chimie, les métaux et les machines. IX. La chimie et les matières premières de l'industrie chimique. X. La chimie et la production agricole. XI. La chimie et la défense.

De vergaderingen vinden plaats in de gebouwen van de nieuwe Cité Universitaire. Het programma luidt als volgt: Zaterdag 14 Mei ontvangst van de congresleden en hun familie. Zondag 15 Mei opening van het congres en bezoek aan de stad. Maandag 16 Mei twee algemeene lezingen des morgens, een algemeene lezing in den namiddag en sectievergaderingen. Dinsdag 17 Mei 's morgens een excursie in de omstreken van Rome, in den namiddag een algemeene lezing en sectievergaderingen. Woensdag 18 Mei 's morgens twee algemeene lezingen, in den namiddag een algemeene lezing en sectievergaderingen. Receptie. Donderdag 19 Mei excursie. Vrijdag 20 Mei 's morgens twee algemeene lezingen, in den namiddag een algemeene lezing en sectievergaderingen. Zaterdag 21 Mei sluiting van het congres. Sluitingsmaaltijd. Te beginnen Zondag 22 Mei excursies door Italië en bezoeken aan industriële instellingen.

Inschrijving kan reeds thans geschieden; de contributie wordt echter uiterlijk 31 December 1937 verwacht; zij bedraagt 250 lire voor de gewone congresleden en 100 lire voor de ingeschreven familieleden.

De handschriften der te houden mededeelingen, voorzien van een kort résumé, moeten het presidium van het congres uiterlijk 28 Februari 1938 bereiken (in twee getypte exemplaren). De mededeelingen, die niet in een sectievergadering gelezen mochten zijn, kunnen toch in de verslagen worden afgedrukt.

Vermeld zij nog, dat de XIIIe Conférence de l'Union Internationale de Chimie tegelijkertijd zal worden gehouden.

Men gelieve alle correspondentie in zake het congres te adresseren: Xe Congrès International de Chimie, Via Panisperna 89 A, Rome.

TER BESPREKING ONTVANGEN BOEKEN.

(aanvragen te richten tot de redactie).

- W. C. Harvey and H. Hill, Milk Products. H. K. Lewis & Co. Ltd., London, 1937, 387 pp., 73 fig., 16/-.
O. Hahn, Applied radiochemistry. Oxford University Press, London, 1936, 278 pp., 69 fig.
VDI-Jahrbuch 1937, Die Chronik der Technik. VDI-Verlag, Berlin, 1937, 228 pp., RM. 3.50.
Korrosion VI, Bericht über die Korrosionstagung 1936. VDI-Verlag, Berlin, 1937, 61 pp., RM. 5.—.
H. B. Cronshaw, The wholesomeness of canned foods. Int. Tin Research and Developm. Council, Den Haag, 1937, 16 pp., gratis.
Directory of Paper Makers of Great Britain & Ireland, 60th annual publication, 1936. Marichant Singer & Co., London, 1936, 305 pp., 5 s.

CORRESPONDENTIE, ENZ.

D. te V. Zie: A. Mittasch, Ueber katalytische Verursachung im biologischen Geschehen, Berlin, 1935, 126 pp.; en A. Mittasch, Ueber Katalyse und Katalysatoren in Chemie und Biologie, Berlin, 1936, 65 pp.

Vooraf eerstgenoemde publicatie geeft veel literatuur.

* * *

Afleveringen en deelen van *Recueil en Chem. Weekblad*, die men niet wenscht te bewaren, zende men aan het Redactie-bureau, Zoeterwoudsche Singel 18, Leiden.

VRAAG EN AANBOD.

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

Ter overneming gevraagd:

Ullmann, Enzykl. d. techn. Chem., 1e druk.
W. C. McLewis, A system of physical chemistry, Vol. II, 1932.
Rec. trav. chim. 1931—1936 of grotere reeks.
Z. anorg. Chem., deelen 1—204.
Z. physik. Chem., deelen 89—96, 98, 103—132, 145 of 1—145.
Chem. Zentr. 1933, 1934.
Ber. 1—21 (1868—1888), 54 (1920) of compl. reeks.

Ter overneming aangeboden:

Schmidts Jahrb. der org. Chemie I—VI (1907—1912).
Chem. Weekblad I—XVI (1903—1919).
Arch. Pharm. 1886—1933 (1922 en '23 slechts ten deele).
Pharm. Zentralhalle 1886—1936 (2 jaarg. niet geb.).

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

Economische Berichten.

- Nadere inlichtingen verstrekt het Bureau der Vereeniging van de Nederlandsche Chemische Industrie, Laan Copes v. Cattenburch 16, Den Haag¹⁾.

België.

In het entrepot toegelaten chemicaliën.* Volgens „Moniteur Belge” van 10 April j.l. zijn toegelaten voor den opslag in het fictieve entrepot toluol, xylol, aceton (minstens 500 kg) en watervrij of gekristalliseerd natrium- of kaliumsilicofluoride (minstens 500 kg).

Iersche Vrijstaat.

Veranderingen in het invoerregiem. In het invoerregiem zijn de navolgende veranderingen aangebracht:

No. 28a, kleefpasta's: invoerrecht 37½% ad val.

No. 28b, poeder voor de bereiding van kleefpasta's: invoerrecht 37½% ad val.

Voor den invoer kan op grond van een bijzondere invoervergunning vrijdom van invoerrechten worden verkregen.

Voor glucose en kunstmatige zoetstoffen treden met ingang van 1 Juni a.s. de navolgende invoerrechten in werking:

glucose, vast, per cwt. 10 sh. 9 d.;

glucose, vloeibaar, per cwt. 7 sh. 10 d.;

kunstmatige zoetstoffen per ounce 4 sh. 11 d.

De verbruiksbelasting voor deze producten, welke even hoog is als genoemde invoerrechten, wordt bij wederuitvoer gerestitueerd.

Italië.

Kunstmeststoffen.* Ingevolge decreet van 15 April j.l. kunnen onderstaande aanvullende contingenten kunstmeststoffen vrij van rechten worden ingevoerd:

tarief No. 715 b2 calciumnitraat 20.000 ton.

No. 715 b4 ammoniumsulfaat 30.000 ton.

Certificaten van oorsprong. Tot het tijdstip van tot standkoming van de uiteindelijke regeling van de verplichte over-

legging van certificaten van oorsprong, heeft het Ministerie de navolgende voorloopige bepalingen vastgesteld:

Bij iederen invoer, waarbij de gunstige voorwaarden van de verdragsbepalingen zijn toegepast, dient een bewijs van oorsprong te worden overgelegd. Voor zendingen, welke op grond van ministerieele licenties of bolleta's zijn ingevoerd, kunnen faciliteiten worden toegepast, wanneer de herkomst van de artikelen, welke kennelijk afkomstig zijn van een bepaald land, waar geen certificaat van oorsprong wordt afgegeven, uit andere documenten vastgesteld kan worden.

Lithauen.

Contrôle op geneesmiddelen. Volgens de „Rigaer Wirtschaftszeitung” wordt door het cabinet van den minister een nieuwe wet afgekondigd betreffende de vervaardiging van en den handel in geneesmiddelen. De Russische medische statuten zijn hiermede vervallen.

Mexico.

Veranderingen in het invoerregiem. In het invoerregiem zijn ingevolge decreet van 2 Maart j.l., hetwelk op 16 April j.l. in werking is getreden, vele veranderingen aangebracht. Voornamelijk betreffen zij verdoovingsmiddelen, waarbij de volgende veranderingen gelden:

Papaver somniferum in elken vorm (Pos. 2.31.10) en coca-bladeren (Erythroxyton coca, Erythroxyton novogranatense Morris, Pos. 2.31.11) kunnen slechts ingevoerd worden met bijzondere vergunning van het Departement van Volksgezondheid. Het invoerrecht bedraagt \$ 1.25 per kg wettelijk gewicht.

Voor de navolgende stoffen is eveneens een dergelijke invoervergunning noodig:

Pos. 6.02.05, theobromine en de zouten; Pos. 6.02.06, dihydroxycodéïnon en de zouten (eukodal), dihydrocodéïnon en de zouten (dikodid) en de derivaten; Pos. 6.02.07, acetyldihydrocodéïnon of acetyldimethyldihydrothebaïne en de zouten (acedicon); Pos. 6.02.08, dihydromorphine, dihydromorphinon en de zouten (dilandid, paramorphaan), morphine-N-oxyde (genomorphine) en de derivaten en morphinederivaten op basis van 5-waardige stikstof.

Het invoerrecht op apomorphinechloride (Pos. 6.02.13) bedraagt 2 \$ per kg wettelijk gewicht.

Voor den invoer van biologische diergeneesmiddelen (uit Pos. 6.32.90) is een vergunning van de „Dirección de Fomento Agrícola” noodzakelijk. Chemische producten, pharmaceutische specialiteiten en geneesmiddelen, welke bevatten thebaïne of de zouten (Pos. 6.33.4), dihydroxycodéïnon en de zouten (eukodal), dihydrocodéïnon en de zouten (dikodid) en de derivaten (Pos. 6.33.6), acetyldihydrocodéïnon of acetyldimethyldihydrothebaïne en de zouten (acedicon) (Pos. 6.33.7), dihydromorphine, dihydromorphinon en de zouten (dilauid, paramorphaan), morphine-N-oxyde (genomorphine) en de derivaten en morphinederivaten op basis van 5-waardige stikstof (Pos. 6.33.8), worden op dezelfde wijze als de desbetreffende geneesmiddelen e.d. ingeklaard. Bij den invoer dienen in acht te worden genomen de voorschriften van het decreet van 8 Januari 1925 betreffende invoerdeclaraties.

De invoer van Indische hennep (Pos. 2.31.12) en de extracten, alcoholaten en tincturen ervan (Pos. 6.31.45) en de geneesmiddelen, welke deze hennep bevatten, is verboden; eveneens die van heroïne (Pos. 6.02.03) en heroïnehoudende geneesmiddelen (Pos. 6.33.3).

Roemenië.

Verhooging van omzetbelasting.* Ten behoeve van een luchtvaartfonds is met ingang van 17 Maart j.l. de omzetbelasting in Roemenië over de geheele linie met 0.20% verhoogd. Bovendien is de omzetbelasting op de in lijst A (luxue goederen) vermelde artikelen ten behoeve van genoemd fonds verhoogd met 4% tot 22%, en die op de artikelen, genoemd in lijst B (niet onontbeerlijke goederen), met 3% tot 15.5%.

Faciliteiten bij den invoer van grondstoffen. Als gevolg van een gebrek aan grondstoffen hebben de Roemeense industrieën bij de regeering aangedrongen op vergemakkelijking van den invoer van een reeks producten, o.a. looistoffen, kleurstoffen, textielchemicaliën en zwavel.

Uruguay.

Beperking van het gebruik van loodverven. Volgens „Diario Oficial” van 19 Maart j.l. mogen loodwit, loodsulfaat, niet meer voor binnenwerk gebruikt worden. Witte klaargemaakte verven mogen hoogstens 2% lood bevatten. Bedrijven, welke lood verwerken, staan onder de contrôle van den raad van gezondheid.

¹⁾ De met * gemerkte berichten zijn ontleend aan gegevens, verstrekt door den Economischen Voorlichtingsdienst van het Departement van Handel, Nijverheid en Scheepvaart.