

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. — Aanbieden betrekkingen, werk, subsidies, enz. — Gevraagde betrekkingen. — Mej. Ir. B. van Manen, Optische dissociatie van meeratomige moleculen in dampen. — Boekaankondigingen. — Personalialia, enz. — Correspondentie, enz. — Economische berichten.

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

Het Secretariaat is gedurende de maand Augustus gesloten. Men gelieve gedurende dezen tijd alleen zeer dringende correspondentie aan het gewone adres te richten, die dan — zij het met eenige vertraging — zal worden beantwoord.

Tegen storting of overschrijving op postrekening 7680 der Ned. Chem. Ver. te 's-Gravenhage van nog niet betaalde contributies gedurende de maand Augustus bestaat geen enkel bezwaar.

* * *

De Commissie T. en C. zal gedurende de maand Augustus géén spreekuur houden.

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

Industrie-research-laboratorium vraagt voor spoedige indienst-treding fysisch- of colloid-chemicus, scheik. ing. of doctor in de scheikunde. Zie verder de adv. in No. 32.

* * *

De Researchafdeeling van de Rubberstichting te Delft zoekt een ervaren organisch-chemicus, in staat zelfstandig research-werkzaamheden te verrichten en eventueel tijdelijk naar Nederlandsch-Indië te gaan. Zie verder de adv. in No. 32.

Gevraagde betrekkingen *).

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

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

No. 258. Chem. drs., bekend met levensmiddelenleer en bacteriologie, met goede talenkennis, zoekt betrekking.

**) Men raadplege ook steeds de advertenties.

*) 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.

541.141.7

OPTISCHE DISSOCIATIE VAN MEER- ATOMIGE MOLECULEN IN DAMPEN

door

B. VAN MANEN.

In het volgende zal een overzicht gegeven worden van de onderzoekingen, die in de laatste jaren op het bovenstaande gebied gedaan zijn.

Na een uiteenzetting van het doel van deze onderzoekingen (§ 1) worden eenige algemeene opmerkingen over de spectra van meeratomige moleculen gemaakt (§ 2). Voorbeelden worden besproken van het nader bepalen van het primaire dissociatieproces door fluorescentieproeven (§ 3), terwijl andere mid-delen hiertoe aangegeven worden in § 4 en met voorbeelden toegelicht in § 5. Tenslotte wordt in § 6 aangetoond, hoe ook bepalingen van het nuttig effect bij optische dissociatie ertoe bijdragen om ons een beter inzicht te geven in de optredende processen.

§ 1. Inleiding.

Van het optisch dissocieren van een molecuul spreekt men, wanneer de energie, noodig voor het dissociatieproces, aan het molecuul wordt toegevoerd, doordat dit een lichtquant absorbeert. Daar de energie van het lichtquant ($E = h\nu$) voldoende groot moet zijn, moet dus ν (de frequentie van het geabsorbeerde licht) boven een bepaald bedrag liggen, hetgeen er mee overeenkomt, dat λ beneden een bepaalde grens ligt.

Fotografeeren we een absorptiespectrum van een damp (waarbij we dus bestralen met een continue lichtbron), dan komt continue absorptie overeen met dissociatie van den damp. Immers, heeft het licht een iets kortere golflengte dan noodig was voor de dissociatie, dan gaan de deelen met een zeker bedrag aan kinetische energie uit elkaar, en deze kinetische energie heeft geen discrete waarden (zoals de electronen-, vibratie- en rotatie-energie van het molecuul), maar kan continu toenemen¹⁾.

Nu kunnen we dus uit een absorptiespectrum wel aflezen, dat een molecuul dissocieert, maar niet in welke deelen.

¹⁾ Dit is te vergelijken met het aanslaan en tenslotte ioniseeren van een atoom. Ook daar volgt op een Rydbergserie een continu absorptiegebied, omdat het electron met meer of minder kinetische energie kan worden afgesplitst.

Als het toegevoerde lichtquant groot genoeg was, niet alleen om het molecuul te dissociereren, maar ook om bovendien nog één (of meer) deelen in een bekenden aangeslagen toestand te brengen, kan men dit echter wel nagaan. Zoo'n aangeslagen deel komt nl. gewoonlijk weer in den grondtoestand terug onder uitzending van spectraallijnen, en deze dienen als herkenningmiddel. Men vindt dan bovendien de dissociatie-energie D als het verschil van de energie E_g van het lichtquant, dat nog juist deze spectraallijnen kan doen verschijnen en de energie E_a van het dissociatieproduct in den aangeslagen toestand.

Voor een twee-atomig molecuul is het beschouwen van *potentiaalkrommen* heel vruchtbaar gebleken (Frank). In fig. 1 zijn zulke potentiaalkrommen (de potentieele energie der kernen U is uitgezet als functie van den kernafstand r), geteekend, in kromme 1 voor den grondtoestand van een molecuul, in kromme 2 voor den aangeslagen toestand. De lichtabsorptie is aangegeven door de pijl (de kernafstand verandert nl. gedurende de absorptie niet, omdat de tijd daarvoor te kort is) en we zien, dat

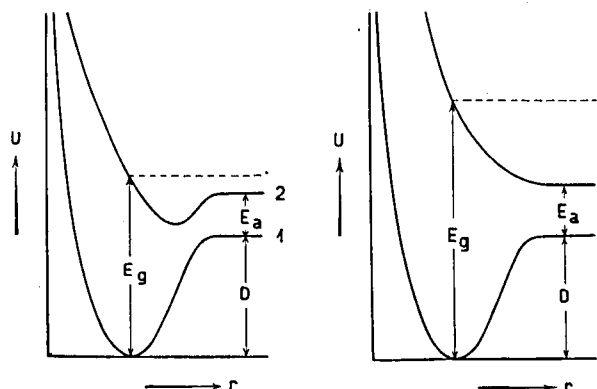


Fig. 1.

Fig. 2.

we kromme 2 snijden in een punt, waar U een zoodanige waarde heeft, dat dissociatie zal optreden. De bewering in de vorige alinea hield dus in, dat: $D = E_g - E_a$. We zien direct, dat we hieruit een te groote D zullen vinden, als de atomen nog met kinetische energie uit elkaar gaan (vooral in het geval van fig. 2, waar in den aangeslagen toestand geen stabiel molecuul mogelijk is, is deze kinetische energie niet verwaarloosbaar), en we zullen een te kleine D vinden, als we damp van hooge temp. bestralen, daar dan nl. ook overgangen vanuit vibratieniveaux van den grondtoestand waarneembare intensiteit zullen hebben.

Op de optische dissociatie van twee-atomige moleculen zal hier verder niet nader ingegaan worden. Voor een overzicht hiervan verwijzen wij de lezers naar een drietal artikelen van Visser²⁾.

Bij meeratomige moleculen komt continue absorptie veel voor en dan over zeer groote golflengte-gebieden, zoodat energetisch verschillende processen mogelijk zijn. Het lukt daar dus eigenlijk nog meer aan om te probeeren de dissociatieproducten direct aan te toonen. Dit zal ook hier gaan, als deze in bekenden aangeslagen toestand afgesplitst worden. Andere middelen om de dissociatieproducten te bepalen zullen in §. 4 besproken worden.

§ 2. Meeratomige moleculen.

We moeten nu eerst eenige opmerkingen maken over de spectra van meeratomige moleculen, voor zoover dit voor een goed begrip van het volgende noodig is³⁾.

In de eerste plaats moeten we bedenken, dat we van potentiaalkrommen hier geen of slechts een heel voorzichtig gebruik mogen maken. We kunnen deze wijze van voorstellen alleen gebruiken, als we van te voren aannemen, dat een molecuul maar op één manier gedissocieerd wordt door het licht. Zoo hebben b.v. Herzberg en Scheibe⁴⁾ potentiaalkrommen geteekend voor de splitsing van CH_3I in CH_3 en I , maar in 't algemeen zullen er meer mogelijkheden van splitsing zijn, en is dus de voorstelling door potentiaalkrommen te sterk geschematiseerd. Potentiaaloppervlakken zullen hiervoor in de plaats moeten treden.

Blijkt hieruit al hoeveel ingewikkelder de processen zullen zijn bij een meeratomig molecuul in vergelijking met een twee-atomig, dit neemt nog toe, doordat de dissociatieproducten kunnen uiteengaan, niet alleen met verschillende elektronenenergie, maar ook, daar ze zelf weer uit 2 of meer atomen kunnen bestaan, met verschillende rotatie- en vibratie-energie. Het zou te ver voeren om hier nader op de vibratie en rotatie van meeratomige moleculen (of radicalen) in te gaan, en het is ook niet noodig, omdat tot nu toe E_g bij meeratomige moleculen nog nooit zoo precies bepaald is, dat men daarmee rekening zou behoeven te houden bij de bepaling van de sterkte van een bepaalde binding.

Uit absorptiespectra is al wel gebleken, dat in meer gecompliceerde moleculen de absorptie van licht in een bepaald deel kan plaats vinden, terwijl andere deelen practisch ongestoord blijven. Een karakteristiek absorptiespectrum bij elektronenaanslag hebben b.v. de chromoforen $>\text{C}=\text{O}$, $-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{NH}_2$. Dit is gevonden, doordat moleculen, die ieder één van deze groepen bevatten, ook ongeveer een zelfde absorptiegebied hadden. De $>\text{C}=\text{O}$ -groep heeft b.v. een karakteristieke absorptieband met een max. bij 2800 Å, de benzolring heeft absorptiebanden van 3000 tot 2300 Å en de $-\text{NH}_2$ -groep van 2500 tot 2100 Å. Weliswaar is de ligging van zoo'n absorptiegebied nog eenigszins afhankelijk van de overige groepen, die het molecuul bevat, maar voor de beslissing of de absorptie bij een bepaalde binding of groep van atomen behoort, kunnen we ook nog gebruik maken van het feit, dat uit infrarood- en Ramanspectra gebleken is, dat ook de vibraties vaak hoofdzakelijk bij bepaalde bindingen hooren, zoodat men kan spreken van $\text{C}=\text{O}$ -, $\text{C}-\text{H}$ -, $\text{N}-\text{H}$ - en $\text{O}-\text{H}$ -vibraties. De waarden hiervan zijn in den grondtoestand goed bekend; in den aangeslagen toestand zullen deze natuurlijk wel anders zijn, maar toch vaak nog te herkennen. Gebruik makend van deze beide feiten, kan men met vrij groote zekerheid beslissen of een elektronenaanslag al dan niet hoofd-

³⁾ Een volledige behandeling vindt men b.v. bij H. Sponer, Molekülspektren und ihre Anwendung auf chemische Probleme. (Struktur und Eigenschaften der Materie XVI). Ook de optische dissociatie van meeratomige moleculen wordt hierin kort besproken. Een meer uitgebreid overzicht van de optische dissociatie van meeratomige moleculen heeft ook Terenin gegeven (Acta Physicochim. U.R.S.S. 3, 181 (1935)).

⁴⁾ G. Herzberg und G. Scheibe, Z. physik. Chem. (B) 7, 390 (1930).

²⁾ G. H. Visser, Chem. Weekblad 27, 237, 380, 390 (1930).

zakelijk tot een bepaald deel van het molecuul behoort.

Dat in een gecompliceerd molecuul bepaalde groepen van atomen meer speciaal bij elkaar behoren, is trouwens geheel in overeenstemming met de opvattingen van de organische scheikunde.

§ 3. Bepaling van het dissociatieproces door fluorescentieproeven.

Om dissociatieproducten te krijgen, die bovendien gedeeltelijk in aangeslagen electronentoestand verkeeren, moet men bij meeratomige moleculen gewoonlijk bestralen met licht uit het Schumanngebied (1850 tot 1300 ÅE). Dit geeft experimentele moeilijkheden, omdat licht van deze golflengten door lucht wordt geabsorbeerd en er dus geen luchtlaag tusschen de lichtbron en het vaatje met den te onderzoeken damp mag zijn. Alleen fluoriet mag zich op den lichtweg bevinden.

Het beste is het om geen stilstaanden, maar stroomenden damp te belichten, omdat de dissociatieproducten zich dan niet kunnen ophoopen en aanleiding geven tot secundaire processen. Alleen het primaire dissociatieproces interesseert ons nl. in het volgende en is van belang voor onze kennis van het molecuul zelf.

Als lichtbron kan men nemen een waterstofbuis, die continue emissie geeft tot 1650 ÅE, en daar beneden discrete, dicht opeenvolgende banden. Ook kan men gebruik maken van een vonk en die laten branden in een gas, dat in het Schumanngebied doorlaatbaar is, b.v. stikstof of argon. (De luchtabsorptie wordt nl. niet door de stikstof, maar door de zuurstof veroorzaakt.) Maakt men dan de elektroden verwisselbaar, zoodat hiervoor verschillende metalen genomen kunnen worden, dan kan men zoo al ongeveer de werkzame golflengte (d.i. de golflengte, noodig om aangeslagen splitsingsproducten te maken) bepalen, doordat de sterke lijnen voor de verschillende metalen in een verschillend golflengtegebied liggen. Hierbij kan men ook nog gebruik maken van filters; een luchtkolom b.v. van 12 cm lang en 20 mm druk laat nog door tot ongeveer 1700 ÅE, een dun uitgeblazen kwartswandje tot 1500 ÅE. Een dergelijke vonkopstelling is het eerst gebruikt door Wieland⁵⁾, en daarna door Oeser⁶⁾, die de dampen van de jodiden, bromiden en chloriden van Hg, Cd en Zn onderzochten en vonden, dat: $MHal_2 + h\nu \rightarrow MHal' + Hal$ (waarbij $M = Hg, Cd, Zn$ en $Hal = Cl, Br, J$, terwijl het accent een aangeslagen toestand van het molecuul aangeeft). Het fluorescentielicht gaf dus twee-atomige bandenspectra⁷⁾.

Natuurlijk krijgt men zoo maar een vage begrenzing van het golflengtegebied, doordat de grens van de doorlaatbaarheid van het filter niet scherp is en doordat zwakke vonklijnen kunnen optreden. Maar

daar de belichtingstijden toch al lang zijn, is in dit spectraalgebied nog vrijwel niet geprobeerd om met monochromatisch licht in te stralen⁸⁾, zooals dat wel geschied is bij twee-atomige moleculen in het kwartsultraviolet⁹⁾.

Organische stoffen zijn bestraald door Terenin en Neuimin¹⁰⁾. Zij gingen uit van de gedachte, dat voor dit onderzoek moleculen genomen moesten worden, waarvan verwacht kon worden, dat ze bij optische dissociatie een groep atomen af zouden splitsen, waarvan het spectrum al bekend is. Nu kent men het CN-spectrum (dat in een gewone koolboog optreedt) en het OH-spectrum (dat waargenomen wordt bij verbranden van waterstof of in een elektrische ontlading door waterdamp). In ammoniak treedt verder onder speciale condities een spectrum op, dat meestal toegeschreven wordt aan NH_2 . Voor hun onderzoek kozen zij daarom de in de volgende tabel aangegeven moleculen.

molecuul	proces	$D_{min} + E$ (kcal)	λ_{max} (ÅE)
H_2O . . .	$H + OH'$	$115 + 92 = 207$	1370
CH_3OH . . .	$CH_3 + OH'$	$90 + 92 = 182$	1560
C_2H_5OH . . .	$C_2H_5 + OH'$	$90 + 92 = 182$	1560
$HCOOH$. . .	$HCO + OH'$	$90 + 92 = 182$	1560
CH_3COOH . . .	$CH_3CO + OH'$	$90 + 92 = 182$	1560
CH_3CN . . .	$CH_3 + CN'$	$105 + 73 = 178$	1600
NH_3 . . .	$H + NH_2'$	$117 + 56 = 173$	1630
N_2H_4 . . .	$NH_2 + NH_2'$	$122 + 56 = 178$	1580

Het optische dissociatieproces, dat zij verwachtten, is aangegeven in de tweede kolom, waarbij de accenten aangeslagen electronentoestanden aangeven.

Uit de reeds bekende waarden voor bindings- en aanslagenergieën kon de golflengte, die nog juist dit proces zou kunnen veroorzaken, vooruit berekend worden. Dit is in de beide laatste kolommen aangegeven. Al deze golflengten liggen dus in het Schumanngebied.

Bij het experimentele onderzoek werd ingestraald met licht van een waterstofbuis. Inderdaad bleken de spectra van OH, CN en NH_2 op te treden in het fluorescentielicht. Alleen kon de λ_{max} niet nauwkeurig bepaald worden, omdat slechts een dun uitgeblazen kwartswandje van 10 μ . dik, dat alle golflengten beneden 1500 ÅE afsneed, als filter gebruikt werd. Het was dus niet mogelijk om omgekeerd een gemeten λ_{max} te gebruiken om D te controleren. De onderzoekers zijn echter van plan om λ_{max} nader te bepalen door in te stralen met een vonk in argonatmosfeer.

Hoewel het optreden van de in de tweede kolom genoemde processen dus nu aangetoond is, is het natuurlijk nog niet uitgesloten, dat ook andere processen, waarbij geen producten in aangeslagen toestand gevormd worden, bij absorptie in ditzelfde

⁵⁾ K. Wieland, Z. Physik 76, 801 (1932) en 77, 157 (1932).

⁶⁾ E. Oeser, Z. Physik 95, 699 (1935).

⁷⁾ Een deel van deze spectra was tevoren al door Terenin waargenomen, n.l. in zoover ze door instralen in het kwartsultraviolet opgewekt konden worden. (A. Terenin, Z. Physik 44, 713 (1927) en Physik Z. Sowjet-Union 2, 437 (1932)).

Eveneens door instralen in het kwartsultraviolet was door B. Popov en H. Neuimin (Physik. Z. Sowjet-Union 2, 394 (1932) en Acta Physicochim. U. R. S. S. 4, 159 (1936)) gevonden:

$PbHal_2 + h\nu \rightarrow PbHal' + Hal$ en door H. Neuimin (Physik. Z. Sowjet-Union 2, 422 (1932): $BiJ_3 + h\nu \rightarrow BiJ' + J + J$.

⁸⁾ In de laatste jaren is wel een intensieve Xenonlamp ontwikkeld, die alleen de golflengten 1469 en 1295 ÅE uitzendt. (P. Hardeck und F. Oppenheimer, Z. physik. Chem. B 16, 77 (1932); W. Groth, Z. Elektrochem. 42, 533 (1936)). Mogelijk zal deze bij toekomstige onderzoeken nog een belangrijke rol gaan spelen, hoewel de constructie ervan verre van eenvoudig is.

⁹⁾ loc. cit. 2.

¹⁰⁾ A. Terenin en H. Neuimin, Nature 134, 255 (1934), J. Chem. Physics 3, 436 (1935) en Acta Physicochim. U. R. S. S. 5, 465 (1936).

golfengtegebied een rol spelen. Vermeldenswaard is ook, dat bij de bestraling van HCOOH in fluorescentie eenige onbekende breede banden van 3400 tot 4200 ÅE verschenen, die door Terenin en Neuimin toegeschreven worden aan HCO .

In een ander geval is het wel niet gelukt om de dissociatie-energie van een binding precies te berekenen, maar toch wel om aan te toonen, dat de waarde, die uit de thermochemie gevonden werd, fout moest zijn. Dit geval heeft zich voorgedaan bij SnCl_2 , en is onderzocht door Neuimin¹¹⁾. Instralen met een vonk in argonatmosfeer in het Schumanngebied gaf: $\text{SnCl}_2 + h\nu \rightarrow \text{SnCl} + \text{Cl}$, zoodat het bekende bandenspectrum van SnCl optrad. Uit het feit, dat de intensiteit van de fluorescentie maar weinig verminderde als een dun kwartswandje, dat alle golfengten beneden 1500 ÅE absorbeerde, op den lichtweg geplaatst werd, volgde, dat $\lambda_{\text{max.}} > 1500 \text{ ÅE}$ en dien-tengevolge $D_{\text{SnCl} + \text{Cl}} < 3.9 \text{ Volt}$, in plaats van 4.3 Volt, zooals uit de thermochemie zou volgen.

§ 4. Bepaling van het dissociatieproces door chemische analyse der eindproducten of aantoonen der gevormde radicalen.

In het vorige zagen we, hoe we kunnen bepalen welk dissociatieproces er optreedt, als licht van geschikte golfengte door een molecuul geabsorbeerd wordt, indien daarbij splitsingsproducten in aangeslagen toestand ontstaan. Hoe moeten we nu echter te werk gaan, indien dit niet het geval is?

Een voor de hand liggende methode is om de gevormde stoffen chemisch te analyseren. Een bezwaar hiervan is, dat deze analyse wordt uitgevoerd langen tijd nadat het molecuul gedissocieerd is, zoodat de splitsingsproducten, die daarbij waren ontstaan, alweer verder uiteengevallen kunnen zijn of met andere radicalen gereageerd kunnen hebben. In de volgende § zal aan de hand van voorbeelden aangetoond worden, dat met deze methode toch nog heel wat te bereiken valt.

Bij de alkylradicalen kunnen we nog een anderen weg inslaan. De methode is afkomstig van Paneth¹²⁾. Deze radicalen werken n.l. op metaalspiegels in. Ontstaat bij dissociatie van een molecuul het radicaal CH_3 of C_2H_5 , enz., dan zullen deze een zekeren levensduur hebben, en ze zullen dan met een metaal een vluchtige verbinding kunnen vormen, b.v. met Pb : $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ of met Zn : $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$. Maakt men dus door bestralen van een geschikt molecuul op een bepaalde plaats CH_3 -radicalen en laat deze dan stroomen langs een metaalspiegel, dan zal deze spiegel geleidelijk aan dunner worden en tenslotte verdwijnen.

Het maken van den spiegel gebeurt, doordat men wat metaal in een kwartsbuis brengt en dit in vacuum of waterstofomgeving door verhitten laat verdampen en op de gewenschte plaats door afkoeling weer laat neerslaan. De spiegel mag daarna vooral niet meer in aanraking komen met de lucht, omdat zich dan een oxydhuidje schijnt te vormen, dat de reactie verhindert. Alkylradicalen kunnen reageeren met spiegels van Pb , Sb , As , Zn , Cd . (Atomaire H, maar geen

H_2 , kan reageeren met spiegels van Sn , As , Sb , Te en Ge ¹³⁾).

Zoo kan zelfs de gemiddelde levensduur van deze radicalen bepaald worden, doordat de tijd, die een spiegel noodig heeft om te verdwijnen, omgekeerd evenredig is met het aantal radicalen, dat er langs stroomt, en dit aantal natuurlijk kleiner zal zijn, naarmate de spiegel verder van de plaats van ontstaan der radicalen verwijderd was en de doorstroomingssnelheid geringer was. Er werd voor den gemiddelden levensduur van CH_3 gevonden $8.4 \times 10^{-3} \text{ sec}$. Een dergelijke waarde geldt natuurlijk alleen voor die speciale omstandigheden, en heeft dus weinig algemeene beteekenis.

Prileshajeva en Terenin¹⁴⁾ hebben deze methode nog verbeterd. Het aantal alkylradicalen, dat gevormd wordt bij optische dissociatie zal nog afhan-

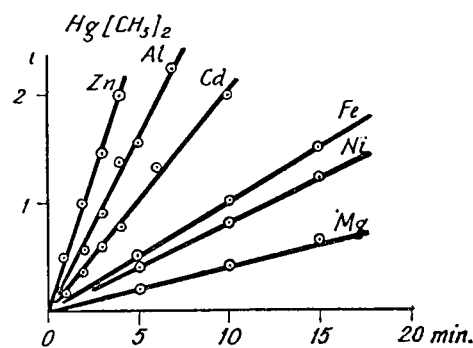


Fig. 3. Ontleend aan proeven van Prileshajeva en Terenin¹⁴⁾.

gen van de golfengte van het gebruikte licht. Volgens het voorafgaande zal de tijd, die de spiegel noodig heeft om te verdwijnen, weer omgekeerd evenredig zijn met dit aantal, en men zou dus den „verdwijningstijd” van den spiegel moeten bepalen, als men den invloed van de golfengte van het ingestraalde licht op de radicaalvorming wilde nagaan. Zij maken er nu opmerkzaam op, dat dit niet noodig is, als men als volgt te werk gaat: het licht van een autolampje wordt op een fotocel opgevangen, nadat het den metaalspiegel gepasseerd is. De fotocel is verbonden met een galvanometer, en de uitslag van den galvanometer is nu een directe maat voor de veranderende dikte van den metaalspiegel. Deze methode blijkt heel betrouwbaar te zijn. Eén van de zoo verkregen resultaten ziet men in fig. 3, waar de stroom door den galvanometer is uitgezet als functie van den tijd voor het geval, dat $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ met vonken tusschen elektroden van verschillende metalen bestraald wordt. (Om beter te kunnen vergelijken is het beginpunt van alle krommen naar den oorsprong verplaatst). Bij die bestraling ontstaan dus blijkbaar CH_3 -radicalen, en wel het meest bij de Zn -vonk.

§ 5. Toepassingen van het in de vorige § besprokene.

De onderzoeken van Norrish en medewerkers¹⁵⁾ over aldehyden en ketonen zijn een mooi

¹¹⁾ H. Neuimin, Acta Physicochim. U.R.S.S. 2, 595 (1935).

¹²⁾ F. Paneth en Hofeditz, Ber. 62, 1335 (1929); F. Paneth en W. Lautsch, Ber. 64, 2702 (1931); F. Paneth en K. Herzfeld, Z. Elektrochem. 37, 577 (1931).

¹³⁾ T. G. Pearson, P. L. Robinson and E. M. Stoddart, Proc. Roy. Soc. London (A) 142, 275 (1933).

¹⁴⁾ N. Prileshajeva en A. Terenin, Trans. Faraday Soc. 31, 1483 (1935).

¹⁵⁾ R. W. G. Norrish and F. W. Kirkbride, J. Chem. Soc. 1932, 1518; R. W. G. Norrish and M. E. Appleyard,

voorbeeld ervan, hoe uit de analyse van de eindproducten conclusies getrokken kunnen worden aangaande het primaire optische dissociatieproces.

Norrish bestraalde aldehyden en ketonen met een kwiklamp in het kwartsultraviolet urenlang en ging dan de ontstane producten chemisch analyseren.

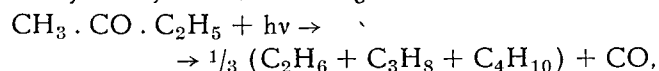
Bij het eenvoudigste aldehyde, formaldehyde, vond hij, dat de producten waren: H_2 en CO , dus: $H \cdot CHO + hv \rightarrow H_2 + CO$. We zouden ons hier als primaire reactie ook nog kunnen denken: $H \cdot CHO + hv \rightarrow H + CHO$ (CHO zou dan later weer uiteenvallen in H en CO .) Norrish kon tusschen deze beide mogelijkheden beslissen door bestralen van $CH_3 \cdot CHO$. Immers, nu zou het eerste proces geven CH_4 en CO , maar het tweede: CH_4 , CO en bovendien H_2 en C_2H_6 . Het bleek nu, dat de hogere aldehyden vrijwel uitsluitend één koolwaterstof en CO gaven, en geen H_2 . De primaire dissociatie verloopt dus volgens de eerste vergelijking, wat niet zoo voor de hand lag, omdat de twee H -atomen in het molecuul hoofdzakelijk aan de C gebonden waren, maar niet onderling. De binding met de C wordt nu verbroken en tegelijkertijd verbinden de H 's zich weer met elkaar. Bij $CH_3 \cdot CHO$ worden in één proces de CH_3 en de H afgesplitst en verbinden ze zich met elkaar.

Terenin¹⁶⁾ zag in, dat zoo'n proces ook aangetoond zou kunnen worden, als het geabsorbeerde lichtquant groot genoeg was om aangeslagen radicalen of atomen af te splitsen. Deze zullen dan recombineren om een aangeslagen molecuul te vormen, dat daarna zijn karakteristieke spectrum uitzendt. Dit moet dan bij heel lagen druk gebeuren, zoodat geen secundaire processen mogelijk zijn. Zoo zou ook het bewijs geleverd zijn voor het bestaan van zoo'n „inwendige” recombinatie.

Terenin nam voor zijn onderzoek moleculen, die halogeenatomen bevatten in plaats van alkylradicalen, omdat het vrijgemaakte aangeslagen halogeenmolecuul gemakkelijk waargenomen kan worden door zijn emissiespectrum, dat in het zichtbare gebied ligt. Hij probeerde verschillende moleculen; met SnJ_4 -damp lukte het tenslotte. Hierin zitten dus weer de J -atomen met valentiebindingen hoofdzakelijk aan het Sn vast, maar niet aan elkaar. Bestraalde hij met licht van 2500 tot 2150 ÅE, dan kreeg hij 't zichtbare spectrum van J_2 . Dat een verzadigd molecuul afgesplitst wordt, doordat deelen van een meer gecompliceerd molecuul inwendig recombineren, schijnt dus meermalen voor te komen, en we moeten dientengevolge altijd met deze mogelijkheid rekening houden.

Laten we nu eens nagaan, wat Norrish bij de eenvoudigste ketonen vond. Aceton gaf bij bestraling met de kwiklamp CO en aethaan in ongeveer gelijke hoeveelheden. Hieruit kon hij echter niet beslissen tusschen het geval, dat er vrije radicalen CH_3 ontstaan, en het geval, dat deze zich meteen na afsplitsen verbinden tot C_2H_6 . In het tweede geval zou een molecuul aethaan uit één molecuul aceton ontstaan zijn, in het eerste geval niet. Om dit uit te maken,

bestraalde Norrish nu een gemengd keton, nl. methyl-aethylketon, en kreeg:



dus hier treedt geen inwendige recombinatie op, maar worden de verzadigde koolwaterstoffen pas naderhand gevormd.

Een mooie bevestiging van dit verschillend gedrag van aldehyden en ketonen is verkregen door het werk van Pearson¹⁷⁾. Hij paste nl. de methode van de metaalspiegels hierop toe. Bij bestraling van aceton verdwenen inderdaad de metaalspiegels, dus ook langs dezen weg komen we tot het besluit, dat er bij aceton vrije radicalen gevormd worden. Bij methyl-aethylketon en di-aethylketon verdwenen de spiegels eveneens, maar bij $CH_3 \cdot CHO$ en $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHO$ verdwenen zelfs de dunste Sb -spiegels niet (die reageeren met alkylradicalen en met atomaire H). Dit stemt dus alles goed met de onderzoekingen van Norrish overeen.

Het is nog een open vraag, waarom het H -atoom wel direct met een alkylradicaal kan recombineren, dat van hetzelfde molecuul afgesplitst is, en waarom een ander alkylradicaal dat niet kan. Verondersteld wordt¹⁸⁾, dat voor de inwendige recombinatie van radicalen eenige activeeringsenergie noodig is, en dat de buitengewoon kleine massa van het H -atoom een „tunnel”-doorgang door den potentiaalberg toestaat, die onmogelijk is voor de zwaardere alkylradicalen.

Uit het feit, dat Norrish bij aceton ongeveer gelijke hoeveelheden CO en aethaan kreeg, leidde hij af, dat $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + hv \rightarrow 2 CH_3 + CO$.

Men zou zich nl. ook kunnen denken, dat: $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + hv \rightarrow CH_3 + CH_3 \cdot CO$, waarbij dit laatste dan een zekeren levensduur zou hebben. Norrish werkte bij 60° C, maar Spence en Wild¹⁹⁾ werkten bij kamertemperatuur en vonden ongeveer $1.5 \times$ zooveel aethaan als CO en bovendien als vloeibaar product $(CH_3 \cdot CO)_2$. Hieruit concludeeren ze, dat bij 60° C het acetylradicaal blijkbaar heel kort leeft, maar dat het bij kamertemperatuur veel stabiel is, zoodat dan het primaire proces zeker is: $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + hv \rightarrow CH_3 + CH_3 \cdot CO$.

Bij 60° blijft dan alleen nog de onzekerheid, of de beide CH_3 -radicalen gelijktijdig of een zeer korten tijd na elkaar van de CO afgesplitst worden.

Nu hebben we al wel gezien, dat steeds bestraald werd met kwiklicht, maar nog niet in welk deel van het molecuul dat licht nu geabsorbeerd wordt. In § 2 zagen we immers, dat bepaalde groepen in een molecuul ieder hun eigen typische absorptiegebied hebben. Nu blijkt het, dat al de aldehyden en ketonen de vorige reacties geven, als ingestraald wordt in een absorptiegebied, dat behoort bij de CO -groep, d. i. van ongeveer 3300 tot 2200 ÅE. Na de lichtabsorptie breekt dus niet deze CO -binding (er ontstaat geen zuurstof), maar de aangrenzende bindingen gaan stuk²⁰⁾.

Ibid. 1934, 874; R. W. G. Norrish, H. G. Crone and O. D. Saltmarsh, Ibid. 1934, 1456; C. H. Bamford and R. W. G. Norrish, Ibid. 1935, 1504; R. W. G. Norrish, Acta Physicochim. U.R.S.S. 3, 171 (1935) en Trans. Faraday Soc. 30, 103 (1934). Hier vindt men ook oudere litteratuur over optische dissociatie van aldehyden en ketonen vermeld.

¹⁶⁾ A. Terenin, Nature 135, 543 (1935).

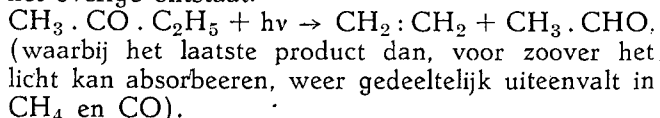
¹⁷⁾ T. G. Pearson, J. Chem. Soc. 17, 18 (1934) en T. G. Pearson and R. H. Purcell, Nature 136, 221 (1935).

¹⁸⁾ A. Terenin, Acta Physicochim. U.R.S.S. 3, 181 (1935).

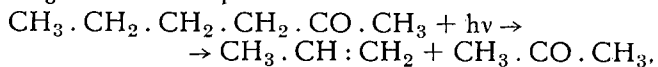
¹⁹⁾ R. Spence and W. Wild, Nature 138, 206 (1936).

²⁰⁾ Dat de energie, geabsorbeerd door een bepaalde binding of groep van atomen, gedurende den levensduur van den aangeslagen toestand overgedragen kan worden naar een andere

Bij het belichten van aldehyden en ketonen met langere ketens vond Norrish, dat er nog een ander proces op ging treden, en wel was dat al het geval bij $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. We zagen nl. boven, dat hierbij ontstond: $\frac{1}{3} (\text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_4\text{H}_{10}) + \text{CO}$, maar deze producten ontstaan maar voor 70—80 %. Voor het overige ontstaat:



Bij methyl-butylketon vindt haast quantitatief de volgende reactie plaats:



(waarbij het laatste product dan, voor zoover het licht kan absorberen, weer gedeeltelijk uiteenvalt in C_2H_6 en CO).

Bij Pearson²¹⁾ verdwenen dan ook in het laatste geval de metaalspiegels niet.

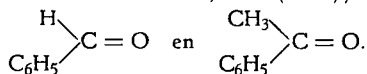
Dit tweede type van reactie schijnt des te meer op te treden, naarmate de koolwaterstofketen langer is. Ook aldehyden met langere ketens vertoonen deze reactie. In alle gevallen wordt dan de binding verbroken tusschen het eerste en tweede C-atoom, van de CO af gerekend. Dus hier moet de energie, die geabsorbeerd wordt in de CO-binding, over nog grootere afstanden verplaatst worden dan bij de eerste reactie. Het mechanisme hiervan is nog duister. Ook ontbreekt nog het inzicht in de factoren, die b.v. bij $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ bepalen, of het eerste of tweede type van reactie optreedt. Daar nog niet met monochromatisch licht ingestraald is, is het onbekend, in hoeverre hier de golflengte van het geabsorbeerde licht nog een rol speelt. Het zal echter wel niet alleen tot een verschil in golflengte terug te voeren zijn, want het is al gebleken²²⁾, dat bij bestralen van de stof in vloeibaren toestand of in oplossing de tweede reactie normaal optreedt, maar de eerste heelemaal niet meer, althans bij 20° C. Werd tot 100° verhit, dan trad de eerste reactie weer wel op. De tweede leek onafhankelijk te zijn van de temperatuur, zoodat het mechanisme van de tweede reactie wel anders moet zijn dan dat van de eerste.

§ 6. Quantaal nuttig effect van de optische dissociatie.

Hieronder verstaan we de verhouding van het aantal moleculen, dat dissocieert, tot het aantal, dat een lichtquant geabsorbeerd heeft. Deze verhouding is nl. ook door Norrish bepaald, en wel voor het geval van aceton bij monochromatische instraling.

We hebben reeds gezien, dat:

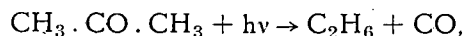
binding, komt meer voor. Deze laatste binding kan dan geheel verbroken worden, zooals hier, of ook kan alleen haar electronsysteem aangeslagen worden. Dan wordt dus de energie geabsorbeerd in één deel van het molecuul en weer gemiddeld door een ander deel. Zoo'n geval heeft N. Prileshajewa (Acta Physicochim. U.R.S.S. 3, 195 (1935)) gevonden bij



Hier absorbeerde de benzolring het licht, terwijl het emissiespectrum vibratiefrequenties, karakteristiek voor de $\text{C}=\text{O}$ -binding, bevatte.

²¹⁾ loc. cit. 17.

²²⁾ R. W. G. Norrish and C. H. Bamford, Nature 138, 1016 (1936).



als met niet-monochromatisch kwiklicht bestraald werd. Het absorptiespectrum blijkt hier te bestaan uit een gebied van fijnstructuur van 3326 tot 2945 ÅE en een continu gebied, ongeveer van 2945 tot 2200 ÅE. In het gebied van fijnstructuur kan aceton fluoresceeren.

Norrish begon nu met monochromatisch in te stralen in het continue gebied en hiervoor het quantaal nuttig effect van de optische dissociatie te bepalen. Van te voren zou men verwachten, dat dit 1 is. Immers in dit gebied trad geen fluorescentie op. Zoo kan het molecuul dus de toegevoegde energie niet kwijtraken. Het quant is dan ook groot genoeg om het te dissocieeren.

Norrish heeft nu deze metingen gedaan. De hoeveelheid licht, die geabsorbeerd werd, berekende hij uit de hoeveelheid invallend licht en de absorptiecoëfficiënt voor aceton (die hij extrapoleerde uit metingen bij hoogen druk, waarbij nog gemiddeld moest worden over begin- en einddruk). Het is echter de vraag, of een dergelijke extrapolatie geoorloofd is.

De lichteveelheid werd met een geijkte fotocel gemeten. Het ontstane CO en aethaan was een maat voor het aantal moleculen, dat uiteengevallen was. Zoo kon het quantaal nuttig effect berekend worden. Norrish vond hiervoor 0.4. Dit lijkt heel vreemd, en voor zoover dit niet veroorzaakt zou worden door de ongeoorloofde extrapolatie van den absorptiecoëfficiënt, komt de vraag naar voren, wat er met de moleculen gebeurt, die in het continue deel van het spectrum licht absorberen, maar noch fluoresceeren noch dissocieeren? Norrish merkt hierbij op, dat, als een twee-atomig molecuul een lichtquant absorbeert, dat voldoende energie heeft om het te laten dissocieeren, deze dissociatie ook zeker gebeuren zal. (Tenzij de energie door een botsing binnen de vibratieperiode, dus ongeveer 10^{-13} sec, wordt afgevoerd. Dat komt echter practisch niet voor bij drukken van 1 at of minder.)

Maar nu een meeratomig molecuul! Dat heeft veel meer graden van vrijheid; immers elk atoom heeft er 3 en voor een betrekkelijk eenvoudig molecuul als aceton krijgen we dus al $10 \times 3 = 30$ vrijheidsgraden. Daarvan hebben er dan 3 op de translatie, 3 op de rotatie en 24 op de vibratie betrekking.

Nu *behoeft* het molecuul niet te dissocieeren, als de opgenomen energie hiervoor voldoende is. Het kan wel, maar het kan ook, dat een deel van de opgenomen energie voordien over andere vrijheidsgraden verdeeld wordt, dus tenslotte in warmte overgaat, en er zoo „stabilisatie” optreedt, waarbij het molecuul dus heel blijft. Het zal dan afhangen van den inwendigen toestand van het molecuul op het moment, dat het het lichtquant absorbeert, wat er gebeurt.

Norrish veronderstelt, dat dit een verschijnsel is, dat ook algemeen bij meeratomige moleculen op zal treden; dat ondanks een diffuus spectrum toch het quantaal nuttig effect voor optische dissociatie veel kleiner zal zijn dan 1.

Bij instralen in het gebied van fijnstructuur vond Norrish een quantaal nuttig effect van 0.2. Terwijl we bij twee-atomige moleculen zeker kunnen zeggen, dat in een gebied van discrete banden geen optische dissociatie optreedt, gaat dit voor meeratomige moleculen dus niet meer op.

Franck, Sponer en Teller²³⁾ vonden reeds eerder hiervoor de verklaring. In principe komt deze hierop neer, dat het bij een meeratomig molecuul een zoo langen tijd kan duren, voordat de werkelijk onstabiele configuratie bereikt is (doordat het aantal vibraties hier zoo groot is), dat de levensduur van den aangeslagen toestand hierdoor niet verkort wordt (en alleen een verkorting van dezen levensduur zou diffuus worden van de banden meebrengen).

Bij meeratomige moleculen kan dus ook een discreet spectrum samengaan met dissociatie.

Delft, Laboratorium voor Technische Physica der Technische Hoogeschool, Juni 1937.

BOEKAANKONDIGINGEN.

66.062 : 544.4(022)

Dr. Ing. L. Piatti, Nachweis und Bestimmung von Lösungsmitteldämpfen (Technische Fortschrittsberichte, Band 40). Verlag Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig, 1937, 88 pp., 15 × 22 cm, RM. 6.50, geb. RM. 7.50.

Allen, die belast zijn met het opsporen van oorzaken van verliezen in een extractie-bedrijf, kan dit boekje ter bestudeering aanbevolen worden.

Het geeft op een heldere en overzichtelijke wijze de verschillende mogelijkheden voor het aantoonen en bepalen van de gebruikelijke oplosmiddelen. Bij het samenstellen van het werkje is het oog gericht geweest op de bedrijfspraktijk en het geeft dus, in hoofdzaak, de methoden, die geschikt zijn voor de bedrijfscontrole. Als zodanig beschouwd is het een welkome uitbreiding van het, ten onrechte stiefmoederlijk behandelde, desbetreffende hoofdstuk in „Die Wiedergewinnung flüchtiger Lösungsmittel“ van denzelfden auteur (1932).

Vele voetnoten met literatuurverwijzingen geven het boekje het aangename stempel van degelijkheid.

Na de behandeling van de diverse methoden volgt een hoofdstukje betreffende de bepaling van explosiegrenzen, dat echter slechts waarde heeft uit hoofde van het feit, dat het op het vraagstuk de aandacht vestigt. Het laatste kwart gedeelte is gewijd aan reacties op afzonderlijke oplosmiddelen, wat in veel gevallen een moeizaam doorzoeken van de literatuur zal kunnen beperken.

Resumeerend kan gezegd worden, dat het aantal van de technische handboekjes met een bruikbaar exemplaar is verrijkt.

J. F. Lemmens.

* * *

W. Rieman and J. D. Neuss, Quantitative Analysis, a Theoretical Approach (International Chemical Series). McGraw-Hill Publ. Co. Ltd., New York and London, 1937, ix + 425 pp., 45 fig., 36 tabellen, 14 × 20 cm, 18/—.

Door een consequente en ver doorgevoerde behandeling van de problemen der quantitative analyse, uitgaande van de wetten der fysische chemie, zijn de schrijvers er in geslaagd theoretisch vrijwel het geheele genoemde gebied duidelijk toe te lichten. Ook moderne methoden hebben daarbij een adequate plaats gekregen. Dit boek vormt dus een nog zeer welkome aanwinst voor de reeks zijner nu al talrijke voorgangers op dit tereen (Ostwald, Blasdale en anderen).

In elk hoofdstuk wordt na de theoretische formulering het volledig uitgewerkte voorbeeld eener toepasselijke bepaling gegeven. Deze voorbeelden zijn voortreffelijk uitgezocht, waarbij ook het praktische belang van invloed op de keuze is geweest. De afleidingen zijn eenvoudig en

²³⁾ J. Franck, H. Sponer und E. Teller, Z. physik. Chem. B, 18, 88 (1932).

helder; ze worden hier en daar zelfs te elementair, zooals bijv. op blz. 76 waar de wet van Boyle toegelicht wordt! Verder bevatten bijna alle hoofdstukken volledig uitgewerkte getallenvoorbeelden van stoichiometrische en andere berekeningen, benevens een aantal problemen ter oplossing door den lezer. De antwoorden op deze vraagstukken zijn achterin opgenomen. Een aantal algemeene praktische raadgevingen ontbreekt evenmin, ze staan vooral in de eerste vier hoofdstukken.

Deze vorm maakt het werk bij uitstek geschikt als handleiding bij een cursus in quantitative analyse, waarbij het er in hoofdzaak om gaat den student kennis te laten maken met de voornaamste methoden en hun theoretischen ondergrond, of voor zelfstudie. Maar ook voor niet-beginners is een zoo handige samenvatting van véél, wat tot nu toe alleen her en der verspreid in oorspronkelijke publicaties te vinden was, van groote waarde. Wel krijgt men sterk den indruk, dat bijna uitsluitend de Amerikaanse literatuur de basis gevormd heeft voor deze studie, zonder dat dit echter aan de algemeenheid van dit boek ernstig afbreuk zou doen. Het moge hierbij hen, die belang stellen in het onderwerp, ten zeerste worden aanbevolen.

W. v. Tongeren.

* * *

615(08)

Jahresbericht der Pharmazie, bearbeitet von Dr. C. A. Rojahn, unter Mitwirkung von Dipl.-Ing. S. M. v. Bruchhausen beim nahrungsmittelchemischen Teil, 70. Jahrgang, Bericht über das Jahr 1935. Göttingen, Vandenhoeck & Ruprecht, 1936, 8 + 495 blz., ing. RM. 18.—, geb. RM. 19.88.

Men kan aannemen, dat de 2523 referaten, die samen dit boek vormen, practisch de geheele pharmaceutische literatuur van het verslagjaar omvatten, gezien de vele tijdschriften in de voetnoten genoemd. Daarenboven vindt men vele artikelen uit periodieken op chemisch-technisch, medisch, biochemisch en kosmetisch gebied besproken. De redactie is duidelijk, vaak zelfs zoo, dat het referaat zonder meer als werk-voorschrift gebruikt kan worden.

Door het bezit van dit boek wordt de apotheker in staat gesteld een overzicht te krijgen over de nieuwste literatuur op zijn gebied. Het werk verdient dan ook een veel grootere verspreiding dan het hier te lande momenteel geniet.

De indeeling van de stof is als volgt:

1. Pharmacognosie. A. Plantaardige geneesmiddelen; B. Dierlijke geneesmiddelen.
2. Pharmaceutische chemie. A. Algemeen gedeelte (algemeen, apparaten); B. Bijzonder gedeelte: a. anorganische chemie, b. organische chemie.
3. Galenische praeparaten.
4. Medische en physiologische chemie.
5. Chemie der voedingsmiddelen.
6. Toxicologie en gerechtelijke scheikunde.

Het geheel wordt afgesloten met een auteurs-register en een 4252 woorden omvattenden index.

G. Ph. G. Moeys.

PERSONALIA, ENZ.

Vertraagd bericht.

Aan de Universiteit van Utrecht is bevorderd tot doctor in de wis- en natuurkunde, op proefschrift „Physisch-chemisch onderzoek van enkele immuniteitsreacties“, de heer E. H. Boasson, geboren te Amsterdam.

* * *

Ir. L. Kaper is benoemd tot scheikundig ing. bij de Ver. Chemische fabrieken „Ceta-Bever“ te Beverwijk.

* * *

Ir. G. Gaikhorst is benoemd tot deskundige bij het bijzonder Vetbesluit te Oss.

* * *

The Mining and Metallurgical Advisory Boards, Carnegie Institute of Technology, Shenley Park, Pittsburgh, Pennsylvania, zendt op aanvraag een „List of available publications”. Deze hebben o.a. betrekking op de fysische chemie der staalbereiding, op samenstelling, verbranding en verkoling van steenkool, op natuurgas, enz.

CORRESPONDENTIE. ENZ.

P. F. W. te A. Gegevens omtrent de kolom voor gefractioneerde destillatie van Jantzen zult U vinden in: Jantzen (E.), Das fraktionierte Destillieren und das fraktionierte Verteilen als Methoden zur Trennung von Stoffgemischen. Dechema-Monographie Nr. 48. Verlag Chemie, Berlin, 1932.

H. te V. Naar aanleiding van Uw vraag in zake maatregelen bij vergiftigingen, kunnen wij U noemen de brochure „Vergiften en Tegengiften” van den majoor-apotheker J. D. B. Hubers van Assenraad, van Dorp & Co., Bandoeng, 1937.

K. te M. In zake onderzoek van reagentia noemt men ons, ten vervolge op het medegedeelde op blz. 518 en 531, nog: B. L. Murray, Standards and Tests for Reagents and C. P. Chemicals, sec. ed., 385 pp., 25s. en C. Krauch, Chemical Reagents, their Uses, Methods of Testing for Purity and Commercial Varieties, translated from the German, sec. engl. ed., 368 pp., 17/6.

* * *

Het redactiebureau is gesloten van 14 Augustus tot 4 September. Poststukken worden wel in ontvangst genomen, maar komen voor het meerendeel eerst 6 September in behandeling.

Economische Berichten.

Nadere inlichtingen verstrekt het Bureau van de Vereeniging van de Nederlandsche Chemische Industrie, Laan Copes van Cattenburch 16, te Den Haag ¹⁾.

Argentinië.*

Deviezenverleening aan Nederland. Gedurende de maand Mei 1937 heeft het Argentijnsche Deviezen-Contrôle-Bureau „voorafgaande vergunningen” voor invoer uit Nederland en de Overzeesche Gewesten verleend voor de volgende bedragen:

£	213.604	U.S.\$	1.246.191	Rmk.	1.500
Fr. frcs.	313.682	Bg. Fracs.	64.100	Guldens	2.196.074
Uitgedrukt in Argentijnsche papier-pesos, waren einde December 1936 nog voorafgaande vergunningen in omloop voor een totaal van \$ 25.369.142					
en werd gedurende de eerste 5 maanden van het jaar 1937 toegestaan voor een tegenwaarde van „ 55.535.995					

	\$ 80.905.137
Geannuleerd werden in de eerste 5 maanden . . . „	17.823.193
	\$ 63.081.944
en benut „	23.865.786
zoodat einde Mei nog in omloop waren	\$ 39.216.158

(Bij de omrekening tot Argentijnsch papier is gebruik gemaakt van den sluitingverkoopkoers op het einde van de maand).

Brazilië.*

Leveranties aan openbare instellingen. Hr. Ms. Gezant te Rio de Janeiro vestigt er nog eens de aandacht op, dat voor het doen van leveranties door vreemde fabrieken of ondernemingen aan de Federale-Statelijke- of Gemeentelijke autoriteiten, het bezitten van een in Brazilië gevestigd vertegenwoordiger verplicht is.

Frankrijk.

Oorsprongsmerken.* Bij decreet van 9 Augustus 1937 is voorgeschreven, dat artikelen voor electriciteit van faïence,

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

porselein, grès, aardewerk, glas, speksteen en dergelijke stoffen (posten 347bisA, 347bisB en 630 sexes van het Fransche tarief) bij invoer gemerkt moeten zijn met het land van oorsprong. Het decreet treedt 9 October a.s. in werking.

Glazen flesschen voor thermosflesschen.*. Blijkens kennisgeving aan importeurs, gepubliceerd in het „Journal Officiel” van 11 Augustus 1937, is de invoercontingenteering van glazen flesschen voor thermosflesschen tot nader order opgeheven.

Tariefwijzigingen.* Bij decreet van 9 Augustus 1937, gepubliceerd in het „Journal Officiel” van 11 Augustus 1937, zijn de invoerrechten op eenige artikelen gewijzigd. De rechten voor o.a. de volgende posten van het tarief werden verhoogd (de oude rechten bijgevoegd):

041 kaliumferrocyanide	240.10 fr. per 100 kg netto (200.10 fr.)
natiumchloride:	
0164 ruw	20.40 fr. per 100 kg netto (17.40 fr.)
0165 ander	25.50 fr. per 100 kg netto (23.10 fr.)

Belasting op aetherische oliën en extracten. Volgens een in het „Journal Officiel” van 9 Juli j.l. gepubliceerd decreet zijn aetherische oliën, extracten en andere dergelijke producten in vloeibaren of vasten toestand, welke dienen ter bereiding van alcoholhoudende parfumerie-artikelen, dranken, wondbalsems, versterkingsmiddelen en dergelijke preparaten belastbaar geworden. Deze belasting wordt berekend per liter van het preparaat, waarin de aetherische oliën en extracten verwerkt worden en bedraagt: 3 fr. per liter voor preparaten op basis van brandewijn of z.g. „Trois-six”, 1.50 fr. per liter voor alle andere preparaten. Wanneer het in laatstgenoemd geval gaat om uitgesproken geneesmiddelen volgens de „Code des contributions indirectes”, art. 143.2, dan bedraagt het recht 1 fr. per liter. De quantitatieve analyse moet op de etiketten, flesschen en facturen vermeld staan. De flesschen moeten voorzien zijn van een belastingmerk. Bovengenoemde bepalingen gelden niet t.a.v. versterkende middelen, welke door apothekers ter plaatse worden samengesteld ten behoeve van hun cliëntèle. Deze versterkende middelen dienen echter voorzien te zijn van de gegevens omtrent de samenstelling.

Egypte.

Invoerrechten op paraffine. Ingevolge een mededeeling in het Staatsblad van 12 Juli j.l. wordt vloeibare paraffine, mits niet bestemd voor medicinaal gebruik, ondergebracht onder tariefpost 222 (invoerrecht 200 millièmes per 100 kg). Voor vloeibare paraffine, ressorteerende onder tariefpost 222, gelden dezelfde bepalingen omtrent verbruiksbelasting, als voor smeerolie uit genoemden tariefpost.

Mexico.

Handelsfacturen. Naar verluidt dienen van elke zending 9 copie-facturen aan het consulaat opgezonden te worden. De originele facturen, alsmede 4 copieën, worden aan den exporteur geretourneerd.

Oostenrijk.*

Bleekaarde. Met ingang van 5 Augustus j.l. is op het artikel bleekaarde, opgelost in zuren, een invoerrecht ingesteld van 2.50 Goudkronen per 100 kg. Tevoren was genoemd artikel vrij van invoerrecht.

Uruguay.*

Deviezenquotum voor Nederland. Blijkens telegrafische mededeeling van Hr. Ms. Gezant te Buenos-Aires is aan Nederland voor het derde kwartaal van dit jaar in Uruguay een deviezenquotum toegewezen van £ 180.000.

Aanduiding van giften. Ingevolge een verordening van 4 Juli moeten verpakkingen van giftige stoffen voorzien zijn van het woord „Veneno” in zwarte drukletters op rooden achtergrond, van den naam van de giftige stof, alsmede van het gebruikelijke teken voor giften (doodshoofd met gekruiste beenderen). Als giftige stoffen in den zin van genoemde verordening gelden de volgende stoffen, zoowel in gemengden als ongemengden toestand: arsenik en arseenhoudende preparaten, blauwzuur en cyaniden, phosphor, strychnine en de zouten, zoutzuur, zwavelzuur, salpeterzuur, etsnatron en natronloog, kaliumcarbonaat, ammoniak, kwikzilver, lood, koper, zink en de verbindingen van deze stoffen. Artikelen, welke niet overeenkomstig bovengenoemde bepalingen aangeduid zijn, worden niet ingeklaard.