

# CHEMISCH WEEKBLAD

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

*Hoofdredacteur:* Dr. W. P. JORISSEN, Leiden, Hooge Rijndijk 15, telefoon 24939, postrekening 3569.  
*Redactie-bureau:* 's-Gravenhage, Willem Witsenplein 6, telefoon 774520.

*Redactie-Commissie:* Dr. A. Bloemen (secretaris), Dr. C. Groeneveld, Dr. Ir. J. A. M. van Liempt,  
Dr. T. van der Linden en M. D. Rozenbroek.

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

**INHOUD:** Mededeelingen van het Secretariaat. — Bond voor Materialenkennis. — Aangeboden betrekkingen, werk, subsidies, enz. — Dr. J. M. Stevels, Koude vlammen. II en III. — Boekaankondigingen. — Chemische Kringen. — Personalía, enz. — Ter bespreking ontvangen boeken. — Correspondentie, enz. — Nederlandsche Bibliographie. — 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 29 Juli 1939 onder 121 genoemde candidaat-lid is thans aangenomen als gewoon lid.

## Veranderingen en aanvullingen aan te brengen in de ledenlijst 1939.

- Blz. 29: Boelman (Dr. A. B.), den Haag, Duivelandsestraat 43.  
" : Boer (Dr. F. de), 1e luitenant Staf-I-R.I., Stelling den Helder (Veldpost).  
" 30: Boezaardt (Mej. Ir. A. G. J.), Delft, van Leeuwenhoek-singel 24, ing. b. d. Ned. Gist- en Spiritusfabriek.  
" 37: Denekamp (Dr. Ir. P. J.), Doorn, Nassaulaan 29.  
" 42: Franzen (P.), chem. cand., Leiden, Oude Singel 70.  
" 49: Hessels (Ir. W. J.), Delft, Ruys de Beerenbrouckstraat 38.  
" 50: Hirsch (Ir. H. E.), Driebergen, Hoofdstraat 250.  
" 56: Kerkhof (Dr. J. G.), Voorschoten (Z.-H.), Willem de Zwijgerlaan 5.  
" 62: Lewin (Dr. G.), Oegstgeest, Rhijngeesterstraatweg 90.  
" 66: Meerburg (drs. P.), Katwijk aan Zee, Caligulastraat 1.  
" 73: Pezy-Brand (Mevrouw Ir. J.), Hoogvliet (Z.-H.), Oude Wal 6.  
" 74: Polvliet (drs. A. C.), Medan, Sum. (N. O.-I.), van Linschotenlaan 17.  
" 77: Robaard (F. H.), chem. cand., Hoogeveen, Stationsstraat 22.  
" 92: Waarden (drs. M. v. d.), Numansdorp, Hoekstraat 5.  
" 97: Zegers (Ir. C. A. L.), Nijmegen, Driehuizerweg 27.

\* \* \*

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 2 tot 4.30, des Zaterdags van 9—12 uur.

Dr. T. VAN DER LINDEN.  
den Haag, telefoon 721636 (na 6 u. n.m.).

## Bond voor Materialenkennis.

(Kring voor verf, rubber, asphalt en andere plastische materialen).

Bijeenkomst op Woensdag 4 October 1939, om 7.30 n.m. in Hotel „Terminus” te Utrecht.

## Agenda:

1. Opening.
2. Dr. J. Hoekstra (Eindhoven), Rheologische inleiding. (Korte inhoud: Overzicht van de verschillende soorten blijvende en elastische vervorming. Aanduiding van de verschillende mogelijkheden waardoor dit gedrag in het algemeen te verklaren is).
3. Discussie.
4. Dr. J. Rinse (Haarlem), Plasticiteit van verf. (Korte inhoud: Bij de bereiding en verwerking van verf treden de drie factoren viscositeit, plasticiteit en elasticiteit alle drie op. Het meten van de viscositeit en plasticiteit van verven. Elastische eigenschappen. Thixotropie. Practische eischen aan verven te stellen in rheologisch opzicht. Rheologische eigenschappen van gedroogde verflagen).
5. Discussie.
6. Dr. C. I. Kruisheer (Leiden) Plasticiteit van boter. (Korte inhoud: Samenstelling van boter en het belang van het rheologisch gedrag daarvan voor de praktijk. Methoden voor de vastheidsbepaling van boter en daarmee bereikte resultaten).
7. Discussie.
8. Rondvraag en sluiting.

Dr. R. HOUWINK, Voorzitter.  
Dr. J. HOEKSTRA, Secretaris,  
tot 2 Oct. a.s. „Maagdenberg”,  
Venlo, tel. 3052, na 2 Oct. a.s.  
Fuutlaan 21, Eindhoven.

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

Aan het gereformeerd gymnasium te Leeuwarden wordt gevraagd een tijdelijk leeraar voor natuur- en scheikunde, 20 uren. Sollicitaties spoedig bij den rector Dr. S. van der Meer.

\* \* \*

Aan een proefstation op Java kan op 1 Nov. a.s. worden aangesteld een biologisch georiënteerde scheikundige.  
Zie verder de adv. in No. 36.

\* \* \*

Met ingang van een nader te bepalen datum, omstreeks 1 Dec., wordt gevraagd aan het gemeentelijk gymnasium te Middelburg een leeraar voor scheikunde (10 uren). Deze betrekking kan met andere te Middelburg worden gecombineerd. Inlichtingen verstrekt de rector Dr. W. van Oorde. Sollicitaties zoo spoedig mogelijk bij den secretaris-curator Mr. A. Meerkamp van Embden, Rouaansche Kaai 75, Middelburg. Persoonlijke kennismaking uitsluitend na oproeping.

\*\*) Men raadplege ook steeds de advertenties.

536.46 : 535.379 : 541.115  
 KOUDE VLAMMEN II <sup>1)</sup>)

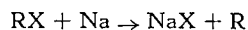
door

J. M. STEVELS \*).

*De recente ontwikkeling van de techniek  
 der koude vlammen.*

A. De diffusievlam-methode.

Wanneer wij de reactie van organische halogeniden met natriumdamp willen bestudeeren, dan is daarvoor een grondige herziening van de apparatuur noodig. De bedoelde reacties, die in het algemeen door



kunnen worden voorgesteld, waarin R een organisch radicaal is, vertoonen namelijk een activeerings energie, wat dus beteekent, dat niet iedere botsing van een natriumatoom en een RX-molecuul aanleiding geeft tot een omzetting. Dit heeft tot gevolg, dat wij het reactievat heel groot zouden moeten maken, om de reactiezône behoorlijk te kunnen bestudeeren. Deze reacties zijn bovendien niet chemoluminescent, zoodat de reactiezône onzichtbaar is. Om haar zichtbaar te maken, zou men haar met Na-D-licht kunnen bestralen. Bij de hier te bespreken stoffen is dit echter bij de methoden, die wij in ons vorige artikel besproken hebben, onmogelijk, omdat wij daarbij een te groot gebied zouden moeten belichten.

Daarom is door von Hartel en Polanyi<sup>2)</sup> een methode ontworpen, die bekend is geworden onder den naam van diffusievlammethode. Het reactievat is een horizontaal opgestelde cilindrische buis met een doorsnede van  $\pm 7$  cm en een lengte van  $\pm 60$  cm. Een essentieel verschil met de vroeger ontwikkelde methoden is, dat hier een overmaat halogenide gebruikt wordt. Deze „omgekeerde” vlammen spelen een groote rol in de hedendaagsche techniek der koude vlammen. De „normale” vlam (halogenide in overmaat natriumdamp) wordt niet meer toegepast.

De natriumdamp wordt door middel van een draaggas (meestal  $H_2$ ) in het reactievat gebracht en wel geschiedt dit in de laatst ontworpen apparaten zoo, dat het natriumreservoir ook horizontaal staat en loodrecht op de lengterichting van het reactievat. Dit reservoir kan door middel van een daaromheen gewonden metalen spiraal verhit worden en men kan zoo het natrium op iedere gewenschte temperatuur brengen. Natuurlijk is de uitvoering niet zoo eenvoudig als hier aangegeven, want het zal duidelijk zijn, dat het natrium over zijn geheele oppervlak (de buis kan zeker 50 g Na bevatten) een constante temperatuur moet bezitten, aangezien bij 1° temperatuursverhoging de dampdruk van natrium reeds  $\pm 7\%$  stijgt. We zullen echter over al de details van de constructie van natriumreservoir en invoerbuis niet uitweiden, maar daarvoor verwijzen naar de oorspronkelijke literatuur<sup>3)</sup>.

\*) Naar een lezing, gehouden voor het Natuur- en Geneesk. Congres te Nijmegen, April 1939.

<sup>1)</sup> Voor I zie Chem. Weekblad 36, 638 (1939).

<sup>2)</sup> H. von Hartel en M. Polanyi, Z. physik. Chem. B 11, 97 (1930).

<sup>3)</sup> E. Warhurst, Trans. Faraday Soc. 35, 674 (1939).

De reactiezône (die wij door zijdelingsche belichting met Na-D-licht zichtbaar kunnen maken) wordt ongeveer bolvormig. De plaats van den mond van de invoerbuis is zoo gekozen, dat de reactiezône precies in het midden van het reactievat ligt; de condities waarvan de grootte van de vlam afhankelijk is, worden in de practijk zoo geregeld, dat de vlam ongeveer een diameter heeft van 4 cm, zoodat dus de wanden van het vat nooit geraakt worden.

Beschouwen we nu een willekeurig klein elementje uit de vlam in den stationairen toestand, dan moet de hoeveelheid natrium, die door de reactie verdwijnt, gelijk zijn aan hetgeen er aan natrium instroomt door diffusie (er diffundeert n.l. natrium uit den mond van de invoerbuis naar buiten, d.i. in het reactievat) en hetgeen er aan natrium instroomt door de strooming van het draaggas, dat altijd natrium met zich meevoert.

De diverse grootheden in de vlam worden beheerscht door de volgende differentiaalvergelijking:

$$-k p_{HI} p_{Na} + \delta \Delta p_{Na} + V \text{ grad } p_{Na} = 0,$$

waarin  $k$  de gezochte reactieconstante is,  $p_{HI}$  en  $p_{Na}$  resp. de drukken van het halogenide en natrium,  $\delta$  de diffusieconstante van het natrium en  $V$  de snelheid van het draaggas;  $\Delta$  stelt de operator van Laplace voor. Wanneer we nu aannemen: 1°. dat  $V \text{ grad } p_{Na}$  verwaarloosbaar is ten opzichte van  $\delta \Delta p_{Na}$  (hieruit volgt een beperkende conditie voor  $V/\delta$ , waarmee men bij het experiment rekening moet houden) en 2°, dat  $p_{HI}$  constant is over het geheele reactievat (dit is het geval, wanneer we met een groote overmaat halogenide werken), dan kunnen we deze differentiaalvergelijking oplossen. Men vindt dan:

$$k = \frac{\left( \ln \frac{p_{Na}}{p_0} - \ln \frac{R}{r} \right)^2}{(R-r)^2} \cdot \frac{\delta}{p_{HI}}$$

waarin  $p_0$  de druk van het natrium aan den „rand” van de vlam is en  $R$  en  $r$  resp. de diameter van de vlam en de mond van de invoerbuis zijn. Voor  $p_0$  neemt men den druk van natriumdamp, wanneer deze bij opvallende belichting nog juist zichtbaar is. Dit is voor de hand liggend, omdat men de meting zoo uitvoert, dat men door wijziging van de experimentele condities ( $p_{Na}$ ,  $V$  en  $p_{HI}$ ) de diameter bij zijdelingsche belichting zoo instelt, dat deze bij alle experimenten een constante waarde aanneemt. Voor  $p_0$  neemt men thans aan  $7 \times 10^{-5}$  mm. In de formule zijn dus  $R$ ,  $r$ ,  $\delta$  en  $p_0$  constant en uit de gemeten grootheden  $p_{Na}$  en  $p_{HI}$  kan men dus gemakkelijk voor een bepaald halogenide de reactieconstante bepalen.

$V/\delta$  mag tijdens de experimenten slechts tusschen zeer nauwe grenzen bewegen. Is  $V$  te groot, dan zal de druk van het halogenide niet constant zijn in de geheele reactiezône, terwijl dan bovendien de verplaatsing van de natriummoleculen in de reactiezône niet een zuivere diffusie is. Anderzijds moet de snelheid van het draaggas zoodanig zijn, dat diffusie van natrium en halogenide in de invoerbuis („back diffusion”) voorkomen wordt.

Von Hartel en Polanyi<sup>4)</sup> en von Har-

<sup>4)</sup> H. von Hartel en M. Polanyi, Z. physik. Chemie B 11, 97 (1930).

tel. Meer en Polanyi<sup>5)</sup> hebben met de diffusievlammethode vele organische halogeniden (hoofdzakelijk chloriden) onderzocht en zij vonden een aantal regels, die de reactiesnelheden beheerschen, wanneer we verschillende reeksen van verbindingen met elkaar vergelijken. We zullen deze regels en ook hun theoretischen achtergrond in extenso behandelen in het derde artikel van deze reeks, zoodat wij dus hier er mee zullen volstaan er nog op te wijzen, dat op het oogenblik de meeste metingen, die gedaan zijn, uitgevoerd zijn volgens de hier besproken methode.

Volledigheidshalve vermelden wij hier nog, dat Horn, Polanyi en Style<sup>6)</sup> en later Allen en Bawn<sup>7)</sup> de vrije radicalen, die door deze atomaire reacties gevormd worden, hebben onderzocht, waarbij zij in staat waren de opbrengsten en den levensduur van deze radicalen onder verschillende experimenteele voorwaarden te meten.

Toch zijn er verschillende feiten, die de uitkomsten van deze diffusievlammethode dubieus maken. In de eerste plaats rijst de vraag, of we hier zonder meer de beweging van het natrium in de vlam als een zuivere diffusie mogen opvatten en of we dus de diffusievergelijking mogen toepassen. Hier doet zich dan bovendien nog de vraag voor, of we den diffusiecoëfficiënt voor natrium in het reactiemengsel gelijk mogen stellen aan dien in het zuivere draaggas. Verder is het nog een onuitgemaakte kwestie, of de vlam inderdaad zuiver bolvormig is, zoodat we niet van een goed gedefinieerde begrenzing van  $R$  kunnen spreken. In de praktijk is de mond van de invoerbuis ook niet cirkelvormig, maar elliptisch (de assen van de opening zijn resp. 7 en 3 mm), zoodat ook  $r$  niet eenduidig is. Tenslotte is de methode om den „rand” van de vlam bij een druk  $p_0$  aan te nemen, ook aan bedenking onderhevig.

#### B. De „life time” methode.

Men heeft dan ook een andere methode ontwikkeld met behulp waarvan men, geheel vrij van al deze veronderstellingen en moeilijkheden, de gevraagde reactiesnelheden kan meten. Behalve dit voordeel biedt deze „life time” methode, die we hieronder zullen bespreken, nog het voordeel, dat er veel minder gevraagd wordt van de experimenteele vaardigheid van den onderzoeker (aangenomen, dat het daarbij gebruikte apparaat behoorlijk functioneert) en dat ook de berekening van  $k$  veel eenvoudiger wordt.

De „life time” methode is in eerste instantie ontwikkeld door Frommer en Polanyi<sup>8)</sup>, maar is later veel verbeterd door Fairbrother en Warhurst<sup>9)</sup>.

Deze wijze van werken gebruikt in hoofdzaak de apparatuur als bij de diffusievlammethode, maar zij is gebaseerd op de meting van andere grootheden. De verkregen reactieconstante is hier onafhankelijk

van veronderstellingen betreffende de verdeling van den natriumdamp in de vlam.

Zooals bij de diffusievlammethode, komt het draaggas, verzadigd met natriumdamp, door de invoerbuis in een overmaat van het halogenide; er ontstaat een reactiezone aan het einde van de invoerbuis.

De concentratie van het halogenide, dat in overmaat aanwezig is, wordt constant verondersteld over de geheele reactiezone. Het uit de invoerbuis stroomende natrium is verbruikt voor het den wand van het reactievat bereikt. Dit sluit de mogelijkheid van een wandreactie uit.

Wanneer nu in een bepaald volume-element  $dv$  in de vlam de concentratie van het halogenide  $c$  is en de concentratie van de natriumatomen  $c'$  is, dan is de hoeveelheid per seconde omgezette stof in dat volume-elementje  $kcc'dv$ , waarin  $k$  de gezochte bimoleculaire constante voorstelt. De totale reactie is gegeven door de integraal van de bovengenoemde uitdrukking over de geheele reactiezone. De totale hoeveelheid omgezet natrium per seconde is dus

$$kc \int c'dv.$$

$\int c'dv$  is het totaal aantal natriumatomen  $N$ , dat in de vlam aanwezig is. In den stationairen toestand is de totale hoeveelheid omgezet natrium per seconde gelijk aan het aantal natriumatomen  $n$ , dat per seconde door den mond van de invoerbuis naar binnen stroomt, zoodat

$$n = kc \int c'dv = kcn$$

of ook

$$k = \frac{n}{Nc} \quad \dots \quad (a)$$

De verhouding van het totaal aantal natriumatomen  $N$  in een vlam en het aantal  $n$ , dat per seconde binnenkomt is  $\tau$ , de gemiddelde levensduur van een natriumatoom in de vlam. Vandaar de naam van deze methode.

Het gebruik van de vergelijking (a) sluit geen veronderstellingen in betreffende de geldigheid van de diffusievergelijkingen in de vlam, zoodat dus een van de ernstigste bezwaren van de diffusievlammethode komt te vervallen.

De concentratie van het halogenide kan berekend worden uit de snelheid, waarmee het door een capillaire buis in het reactievat stroomt;  $n$  kan berekend worden uit den dampdruk van het natrium bij de temperatuur van het natriumreservoir en de stroomsnelheid van het draaggas,  $N$  kan verkregen worden door de absorptie te meten van een bundel Na-D-licht, die door het reactievat en de reactiezone wordt gestuurd. We zullen later nog nader op de meting van deze drie grootheden ingaan.

Behalve de bovengenoemde voordeelen biedt de „life time”-methode nog andere. Ook de vlammen van K, Rb en Cs kunnen hiermee worden bestudeerd, terwijl dit moeilijk gaat met de diffusievlammethode. De karakteristieke resonantie doublets van deze alkalimetalen liggen nl. niet in het zichtbare spectrum en de resp. vlammen kunnen dus niet door zijdelingse belichting zichtbaar worden gemaakt. Toepassing van de diffusievlammethode (waarbij, zooals opgemerkt, visueel moet worden ingesteld) is dus uitgesloten. Bij de „life time”-methode bestaat dit bezwaar niet, omdat hier in alle gevallen de absorptie gemakkelijk fotoëlectrisch gemeten kan worden.

<sup>5)</sup> H. von Hartel, N. Meer en M. Polanyi, Z. physik. Chem. B 19, 139 (1932).

<sup>6)</sup> E. Horn, M. Polanyi en D. W. G. Style, Z. physik. Chem. B 23, 291 (1933); Trans. Faraday Soc. 30, 189 (1934).

<sup>7)</sup> A. O. Allen en C. E. H. Bawn, Trans. Faraday Soc. 34, 463 (1938).

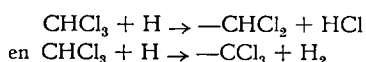
<sup>8)</sup> L. Frommer en M. Polanyi, Trans. Faraday Soc. 30, 519 (1934).

<sup>9)</sup> F. Fairbrother en E. Warhurst, Trans. Faraday Soc. 31, 987 (1935).

Bovendien kan men in de „life time“-methode volstaan met veel geringere hoeveelheden van het alkali-metaal, zoodat de kosten van de experimenten bij de meer zeldzame metalen, zooals Rb en Cs, aanzienlijk verminderd worden.

Volledigheidshalve willen we er hier nog op wijzen, dat de „life time“-methode door *Cremer, Curry en Polanyi*<sup>10)</sup> ook is gebruikt om de reacties van waterstofatomen met eenvoudige methaanderivaten en eenige andere stoffen te bestudeeren. De in het reactievat binnenstroomende hoeveelheid waterstofatomen en het totaal aantal waterstofatomen in de vlam in den stationairen toestand werden daarbij bepaald door een bekende hoeveelheid parawaterstof toe te voegen en de snelheid van omzetting van deze stof in het para-orthowaterstofevenwichtsmengsel te meten.

De atomaire waterstof werkt nu zoo op de gehalogeneerde methaanderivaten in, dat zoowel de halogeenatomen als de waterstofatomen worden aangegrepen. Men heeft dus bij  $\text{CHCl}_3$  naast elkaar de reacties



Weliswaar konden *Cremer, Curry en Polanyi* niet de verschillende reactiesnelheden nauwkeurig bepalen, maar uit hun proeven kwam toch vast te staan, dat zoowel de halogeenatomen als de waterstofatomen in  $\text{CH}_3\text{Cl}$  zeer langzaam reageeren met atomaire waterstof, terwijl dit proces steeds sneller verloopt voortgaande in de reeks  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ . De moleculen worden in deze richting steeds lossier gebouwd. Dit resultaat is van groot belang voor de theoretische beschouwingen, die wij in het volgend artikel van deze reeks zullen bespreken.

We willen nu eerst meer in detail aangeven, hoe de grootheden  $n$ ,  $N$  en  $c$  bepaald worden, in het geval, dat we natrium als reactiepartner gebruiken.

Wat betreft  $n$  is dit heel eenvoudig. De hoeveelheid binnenstroomend natrium per seconde  $n$  zal zich verhouden tot de hoeveelheid per seconde binnenstroomende waterstof ( $F_{\text{H}_2}$ ) als de resp. drukken van natrium en waterstof ( $P_{\text{Na}}$  en  $P_{\text{H}_2}$ ), of in formule

$$\frac{n}{F_{\text{H}_2}} = \frac{P_{\text{Na}}}{P_{\text{H}_2}}.$$

$P_{\text{Na}}$  is bekend, omdat de temperatuur van het natrium bekend is. Deze temperatuur wordt bepaald met een thermo-element, dat zeer gevoelig moet zijn. De temperatuur van het natrium moet zeer constant gehouden worden: een geringe temperatuursverandering reeds heeft een betrekkelijk groote verandering van  $P_{\text{Na}}$  tengevolge. De druk  $P_{\text{H}_2}$  is met een *McLeod*-manometer te bepalen. Ook  $F_{\text{H}_2}$  is zeer eenvoudig met een z.g. „dubbelen“ *McLeod*-manometer te bepalen. Deze bestaat uit twee enkelvoudige *McLeod*'s, die zijn aangebracht ter weerszijden van een capillair, die in den stroomkring van de waterstof is geschakeld. Door nu de drukken van de waterstof voor en achter de capillair te meten, kan men met de wet van *Poiseuille* den waterstofstroom  $F_{\text{H}_2}$  berekenen.

Ook de concentratie van het halogenide ( $c$ ) is gemakkelijk te bepalen. Het halogenide wordt namelijk

in het reactievat toegelaten door middel van een capillair. Aan één zijde is de capillair via een reduceerventiel aangesloten aan het reservoir, dat het halogenide bevat. Men kan dus alle drukken van 0 tot de maximumdampspanning van het halogenide aan één zijde van de capillair krijgen en met behulp van de wet van *Poiseuille* kan men weer den druk van het halogenide in het reactievat en dus ook de concentratie daarvan uitrekenen.

Hierbij doen zich twee complicaties voor:

1. In de eerste plaats blijkt de „constante“ uit de formule van *Poiseuille* afhankelijk te zijn van de drukken voor en achter de capillair. We zullen terwille van de korthed hier niet nader op ingaan, doch er mee volstaan er op te wijzen, dat men dit verschijnsel experimenteel en theoretisch volkomen beheerscht<sup>11)</sup>, zoodat het geen onoverkomelijke moeilijkheden met zich meebrengt.

2. Wanneer het halogenide niet vluchtig genoeg is, is deze methode niet geschikt om het halogenide in het reactievat te introduceeren, omdat de dampdruk ervan te laag is. (Hier doet zich namelijk de zeer onaangename omstandigheid voor, dat over het algemeen gesproken de hoog kokende stoffen (bromiden, jodiden) het snelst reageeren, zoodat de hoeveelheid halogenide in het reactievat ook sneller aangevuld moet worden.)

Deze moeilijkheid is ondervangen door ook het halogenide met een draaggas in het reactievat te brengen, hetgeen natuurlijk de apparatuur en ook de berekening tamelijk gecompliceerd maakt<sup>12)</sup>.

Tenslotte blijft nog over de bepaling van  $N$ , d. i. het totale aantal natriumatomen dat in de vlam aanwezig is. Deze berust in principe op twee lichtintensiteitsmetingen. Stelt men zich een zuiltje in de lengterichting van het reactievat voor met de eenheid van oppervlak tot doorsnee, waarin zich  $n'$  natriumatomen bevinden en laat men hier natriumlicht doorvallen, dan zal hiervan een gedeelte geabsorbeerd worden. Van een bepaalde beginintensiteit  $I_0$ , zal de „absorptie“  $A$  evenredig zijn met het aantal atomen, in dat zuiltje aanwezig, of in formule uitgedrukt

$$A = 9 - \frac{I_t}{I_0} = n' f(T),$$

waarin  $I_t$  de lichtintensiteit voorstelt, als de bundel het zuiltje gepasseerd is.

Bij de oude methode volgens *Frommer en Polanyi*<sup>13)</sup> gebruikte men een bron van natriumlicht en ving dit op op een fotografische plaat. Deze fotografische plaat werd verdeeld in hokjes van 2.5 mm in het vierkant en door nu van elk van deze hokjes de zwarting te meten na een blanco proef, en na een proef waarbij de vlam zich tusschen de lichtbron en de plaat bevond, kon men voor ieder hokje de verhouding  $I_t/I_0$  bepalen en omdat  $f(T)$  nauwkeurig bekend is<sup>14)</sup> kan men dus voor ieder corresponderend zuiltje in de vlam  $n'$  berekenen. Door een sommatie of grafische integratie kan men dan het totale aantal moleculen in de vlam bepalen.

<sup>11)</sup> W. Heller, *Trans. Faraday Soc.* **33**, 1556\* (1937).

<sup>12)</sup> F. Fairbrother en E. Warhurst, *Trans. Faraday Soc.* **31**, 987 (1935).

<sup>13)</sup> L. Frommer en M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.* **30**, 519 (1934).

<sup>14)</sup> J. L. Tuck en E. Warhurst, *Trans. Faraday Soc.* **32**, 1501 (1936).

<sup>10)</sup> E. Cremer, J. Curry en M. Polanyi, *Z. physik. Chem. B* **23**, 445 (1933).

Deze methode is zeer omslachtig, terwijl men nooit tijdens de proeven kan weten, of de experimenteele omstandigheden, waaronder men werkt, juist zijn. Men moet eerst de platen ontwikkelen en vervolgens de langdurige zwartingsmetingen en de berekeningen (althans gedeeltelijk) uitvoeren, om te weten of men zich in het juiste absorptiegebied bevonden heeft. Experimenteel is n.l. gebleken, dat de grootte  $A$  hoogstens mag variëren van 0.10—0.23. In het gebied daarbuiten verkrijgt men onbetrouwbare resultaten.

Om aan deze moeilijkheden te ontkomen, heeft men een lichtbron geconstrueerd, die over een zeer groot oppervlak een constante intensiteit van natriumlicht  $I_0$  geeft<sup>15)</sup>. Deze intensiteit kan men door middel van een fotoëlectrische cel direct als een galvanometeruitslag aflezen.  $I_0$  fluctueert eenigszins in den loop van den tijd. Dit is het gevolg van het feit, dat de natriumlichtbron ingebouwd moet zijn in een thermostaat, waardoor altijd — zij het dan ook zeer geringe — fluctuaties in de temperatuur en dus in de intensiteit van het licht ontstaan. Het geproduceerde natriumlicht gaat nu door de vlam en treft een andere fotoëlectrische cel. Omdat dus op een bepaald oogenblik  $I_0$  constant is over het geheele oppervlak van de lichtbron, kan men voor  $\sum I_i/I_0$  schrijven  $\frac{1}{I_0} \sum I_i$ , waarbij gesommeerd wordt over alle zuiltjes. De tweede fotoëlectrische cel is verbonden met een tweede galvanometer, waarvan de uitslag evenredig is met  $\sum I_i$ . Door nu de verhoudingen van de uitslagen bij afwezigheid van de vlam te vergelijken met de verhoudingen van de uitslagen bij aanwezigheid van de vlam, kan men direct de absorptie  $A$  berekenen. Men kan dus tijdens de proef reeds zien of de gewenschte absorptie is verkregen en zoo noodig de condities regelen om deze te verkrijgen.

De reactiesnelheden van chloor-, broom- en joodbenzenen werden gemeten door Fairbrother en Warhurst<sup>16)</sup> volgens de oude fotografische methode en later werden deze opnieuw bepaald volgens de fotoëlectrische, waarbij goede overeenstemming werd verkregen<sup>17)</sup>. Ook zijn diverse gehalogeneerde methaanderivaten onderzocht<sup>18)</sup>, zoowel volgens de fotoëlectrische methode als met behulp van de diffusievlammen en ook hier vindt men een zeer goede overeenstemming.

Uit het een en ander kan men dus besluiten, dat de elegante en snelwerkende „life time”-methode in haar laatste ontwikkeling alleszins betrouwbaar is voor het meten van de reactiesnelheden van natrium met de verschillende halogeniden en boven alle andere methoden de voorkeur verdient.

Eindhoven (Holland), Natuurkundig Laboratorium der N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken.

### III 1).

#### *De betekenis der koude vlammen voor het onderzoek van de chemische binding.*

Nadat wij in de twee voorgaande artikelen de ontwikkeling geschetst hebben van de techniek der koude vlammen, zullen wij thans ingaan op de theoretische betekenis van deze verschijnselen.

De uitkomsten van de metingen aan koude vlammen zijn zeer geschikt als materiaal voor de bestudeering van de chemische binding. De principes daarvan hebben wij reeds vroeger in dit tijdschrift in het kort uiteengezet<sup>2)</sup>, maar sindsdien heeft de theorie zich zoodanig ontwikkeld en is het experimenteele materiaal zoodanig uitgebreid, dat het alleszins de moeite waard schijnt, thans nog eens uitvoerig op dit onderwerp in te gaan.

Voor een beter begrip van het volgende is het echter noodig, dat wij eerst eenige algemeen bekende begrippen in herinnering brengen.

Hebben we een reactie  $RX + Y \rightarrow R + XY$ , dan zal deze reactie kunnen verlopen met een activeeringsenergie  $E$ , d.w.z. om van den eersten toestand in den tweeden te komen moet het systeem een potentiaalberg van de grootte  $E$  overschrijden<sup>3)</sup>. Hoe het systeem  $RX + Y$  aan de energie komt om op den potentiaalberg te komen (men zegt, dat het systeem dan in de „transition state” is), doet voor ons verder betoog niet ter zake. Ook zullen wij er niet nader op ingaan, hoe men zich deze „transition state” moet voorstellen<sup>4)</sup>.

Zooals bekend, is het aantal botsingen per  $\text{cm}^3$  per sec. in een gasvormig systeem, dat 2 verschillende soorten deeltjes bevat

$$Z = \sqrt{2} \pi \sigma^2 \bar{u} n_1 n_2,$$

waarvan  $\sigma$  de som van de „werkingsradiën” van de beide deeltjes (de afstand tusschen de middelpunten bij botsing) is,  $\bar{u}$  een functie van de snelheden van de moleculen van soort 1 en 2.

Het aantal effectieve botsingen, d.i. het aantal botsingen, dat aanleiding geeft tot een chemische omzetting, wordt gegeven door

$$Z_{\text{eff.}} = Z e^{-\frac{E}{RT}},$$

waarin  $E$  de activeeringsenergie en  $T$  de temperatuur van het systeem voorstelt;  $R$  is de gasconstante. Deze formule geldt alleen streng, wanneer  $E \gg RT$ . Het botsingsgetal  $B$ , d.i. het aantal botsingen, dat gemiddeld moet plaatsvinden voor er een effectieve botsing optreedt, wordt dus gegeven door

$$B = \frac{Z}{Z_{\text{eff.}}} = e^{\frac{E}{RT}}.$$

De reactiesnelheid wordt gegeven door

$$k = \sqrt{2} \pi \sigma^2 \bar{u} e^{-\frac{E}{RT}} \quad 5).$$

<sup>15)</sup> F. Fairbrother en J. L. Tuck, Trans. Faraday Soc. 31, 520 (1935); 32, 624 (1936).

<sup>16)</sup> F. Fairbrother en E. Warhurst, Trans. Faraday Soc. 31, 987 (1935).

<sup>17)</sup> E. Warhurst, Trans. Faraday Soc. 35, 674 (1939).

<sup>18)</sup> J. M. Stevels, E. Warhurst en J. N. Haresnape, Trans. Faraday Soc., verschijnt spoedig.

<sup>1)</sup> Voor I en II zie Chem. Weekblad 36, 638, 654 (1939).

<sup>2)</sup> J. M. Stevels, Chem. Weekblad 34, 678 (1937).

<sup>3)</sup> Voor een overzicht van hiermee samenhangende kwesties zie C. H. Mac Gillavry, Chem. Weekblad 33, 582 (1936).

<sup>4)</sup> Men zie daarvoor M. Polanyi, Atomic Reactions, Londen, 1932, p. 10 e.v.

<sup>5)</sup> C. N. Hinshelwood, The Kinetics of Chemical Change, Oxford 1933, p. 77.

Omdat men mag schrijven

$$\bar{u} \sim \{\bar{u}_1^2 + \bar{u}_2^2\}^{\frac{1}{2}} \text{ en } \frac{1}{2} \overline{m_1 u_1^2} \sim T^{\theta}.$$

krijgt men

$$k \sim \sigma^2 T^{1/2} \left( \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)^{1/2} e^{-\frac{E}{RT}}$$

waarin  $m_1$  en  $m_2$  de massa's voorstellen van de botsende deeltjes.

Ons doel is de bestudeering van de chemische binding. Wij kunnen natuurlijk het beste deze grootte karakteriseren door de dissociatie-energie: twee atomen of atoomgroepen zijn sterker gebonden wanneer het meer moeite kost deze atomen of atoomgroepen te scheiden, m.a.w. wanneer hun dissociatie-energie grooter wordt.

We willen nu de chemische binding van verbindingen  $R-X$  met elkaar gaan vergelijken en wij zullen dit in dit verband doen door al de te onderzoeken stoffen  $RX$  met natriumatomen te laten reageren. We moeten daarbij 2 gevallen onderscheiden.

1. Het atoom  $X$  is een bepaald halogeenatoom (b.v. wanneer we de reeks  $CH_3Cl$ ,  $CH_2Cl_2$ ,  $CHCl_3$ ,  $CCl_4$  of de reeks primair, secundair en tertiair chloorbutaan nemen).

Dan geldt

$$Q = V_{NaX} - D_{RX},$$

waarbij  $Q$  de reactiewarmte is,  $V_{NaX}$  de vormingswarmte van het  $NaX$  wanneer dit zich vormt uit de atomen  $Na$  en  $X$  en  $D_{RX}$  de dissociatie-energie van de verbinding  $RX$ , wanneer deze uiteenvalt in het radicaal  $R$  en het atoom  $X$ . Is dus het atoom  $X$  „los” gebonden, dan is  $D_{RX}$  klein en  $Q$  groot. Deze vergelijking verkrijgen we dus door het systeem voor en na de reactie te beschouwen; zij is dus onafhankelijk van de activeeringsenergie. Ogg en Polanyi<sup>6)</sup> hebben laten zien, dat in de gevallen, waarbij  $X$  niet varieert, de activeeringsenergie van de reactie toeneemt met eenzelfde bedrag als de reactiewarmte afneemt, dus

$$E = \text{constante} - Q.$$

Hieruit volgt dus, dat voor deze gevallen de activeeringsenergie en de dissociatie-energie volkomen parallel gaan: deze twee grootheden vertoonen een constant verschil.

Geheel streng geldt dit niet. De afleiding van de formule van Ogg en Polanyi is n.l. alleen exact geldig, wanneer in al de beschouwde gevallen het evenveel energie  $L$  kost om het natriumatoom tot op den „critischen” afstand tot het chlooratoom te laten naderen. Deze energie is niet altijd dezelfde, want, zooals wij zullen zien, zijn de halogeenatomen in een bepaalde reeks in verschillende mate polariseerbaar. Bij een groote polariseerbaarheid van het halogeenatoom zal het natriumatoom gemakkelijker kunnen naderen dan bij een minder groote. Intusschen is dit effect zeer klein en de variaties in  $L$  zijn zeker ver-

waarloosbaar ten opzichte van de dissociatie-energieën in kwestie.

2. Het atoom  $X$  varieert, maar de groep  $R$  is niet variabel (b.v.  $CH_3F$ ,  $CH_3Cl$ ,  $CH_3Br$ ,  $CH_3J$ ). In het algemeen kan men hier blijven zeggen, dat de dissociatie-energie en de activeeringsenergie op analoge wijze veranderen: Is de verbinding „los” gebonden, dan zal de reactie een geringe activeeringsenergie vertoonen. Een streng verband tusschen de twee grootheden bestaat dan echter niet.

Uit het bovenstaande blijkt direct de beteekenis van de koude vlammen voor het onderzoek van de chemische binding. Immers uit de gemeten reactiesnelheden, of nog beter, uit de gemeten botsingsgetallen of activeeringsenergieën, kan men zich direct een oordeel vormen over de binding. Het zal duidelijk zijn, dat voor dit doel vooral aan de laatste twee grootheden de meeste beteekenis moet worden gehecht. De gevonden reactiesnelheden kunnen eigenlijk niet zonder meer voor onderlinge vergelijking gebruikt worden: in de eerste plaats bevatten deze grootheden nog de factor  $\sigma^2 \sqrt{T}$ . Voor  $\sqrt{T}$  is natuurlijk altijd wel een correctie aan te geven, maar de grootte van  $\sigma^2$  is niet bekend voor verschillende stoffen. In de tweede plaats is  $k$  een functie van de massa's van de botsende deeltjes. Bij groote deeltjes speelt dit practisch geen rol, maar bij kleine deeltjes wordt de „gang” van de  $k$  daar wel degelijk door beïnvloed.

Willen we de sterkte van chemische bindingen in een bepaalde reeks bestudeeren, dan is het dus het mooist om de waarden van  $E$  met elkaar te vergelijken, voor zoover deze experimenteel bepaald zijn. Ook de waarden van  $B$  geven een directe maat voor de binding, die onafhankelijk is van  $T$ ;  $m_1$  en  $m_2$ .

In het algemeen kunnen we dus zeggen, dat een „losse binding”, gekenmerkt wordt door een groote reactiviteit (b.v. voor natrium- of waterstofatomen). Een „losse” binding wordt gekarakteriseerd door een kleine waarde voor  $E$  en voor  $B$  en een groote waarde voor  $k$ , terwijl een „sterke” binding groote waarden voor  $E$  en  $B$  en kleine waarden voor  $k$  oplevert. Door den „gang” te bestudeeren van een van deze grootheden in een bepaalde reeks, kunnen we direct de veranderingen nagaan, die de sterkte van de chemische binding in die reeks vertoont.

(Wij willen hier reeds opmerken, dat er nog een secundair effect bestaat, dat tot gevolg heeft, dat wij in sommige gevallen bij gelijke bindingssterkte toch niet eenzelfde botsingsgetal behoeven te vinden. Wij komen hier later op terug).

Er is echter nog een geheel andere wijze om de sterkte van een bepaalde binding te karakteriseren, n.l. door de z.g. bindingsrefractie. Zooals bekend kan men de moleculaire refractie, d. i. de grootheid

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

van ingewikkelde organische verbindingen bij benadering additief berekenen.  $M$ ,  $n$  en  $d$  stellen hierbij resp. het molecuulair gewicht, de brekingsindex bij een bepaalde temperatuur en de dichtheid bij diezelfde temperatuur voor. Vooral van de zijde der Duitsche organici is er sterk de nadruk op gelegd, dat men hier met een strenge additiviteit te doen heeft, maar

<sup>6)</sup> C. N. Hinshelwood, The Kinetics of Chemical Change, Oxford 1933, p. 75 en 129.

<sup>7)</sup> R. A. Ogg en M. Polanyi, Trans. Faraday Soc. 31, 1375 (1935).

toch heeft reeds gedurende langen tijd de gedachte veld gewonnen, dat deze slechts het gevolg is van het feit, dat men met zoo groote moleculen te doen heeft, dat de z.g. „atomaire” refracties niets anders zijn dan een soort middelwaarden.

Fajans en Joos<sup>9)</sup> hebben laten zien, dat de atomaire refractie van een bepaald atoom afhankelijk is van het veld, waarin dit atoom zich bevindt, of, zooals men het met Herzfeld en Wolf<sup>10)</sup> beter kan definiëren, afhankelijk is van de energie, waarmee dat atoom gebonden is.

Hier ziet men al onmiddellijk het verband tusschen atomaire refracties en reactiesnelheden optreden: beide hangen zij nauw samen met de bindings-energieën.

Van Arkel en de Boer<sup>11)</sup> hebben de moleculaire refracties van diverse gehalogeneerde methaan- en aethaanderivaten theoretisch onderzocht. Ze gingen daarbij in principe zoo te werk, dat zij voor de aanwezige fluor-, chloor-, broom- en joodatomen een constante atomaire refractie gebruikten; door een eenvoudige aftrekking konden zij dan de refractie per waterstofatoom berekenen. Het resultaat was, dat men zoo kon vaststellen, dat bij de methaan-derivaten de refractie per waterstofatoom afneemt volgens de reeks  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{X}$ ,  $\text{CH}_2\text{X}_2$ ,  $\text{CHX}_3$ ; iets dergelijks vonden deze auteurs ook voor de derivaten van aethaan. Men kan dit meer algemeen zoo zeggen: opeenhooping der waterstofatomen aan eenzelfde koolstofatoom schijnt tot resultaat te hebben een verhooging van de refractie per waterstofatoom.

Later heeft men de beschikking gekregen over een meer uitgebreid materiaal aan gegevens over de refractie van gehalogeneerde methaanderivaten<sup>12)</sup>. Door de theorie van Fajans en Joos consequent door te voeren, gelukte het nu deze moleculaire refracties in atomaire refracties te splitsen<sup>13)</sup>, zonder dat men daarbij gebruik behoefde te maken van de veronderstelling, dat de refractie van de halogeenatomen constant zou zijn, zooals a priori ook niet te verwachten is. Immers het is een bekend feit, dat vooral de groote atomen zooals broom en jodium in hoge mate polariseerbaar zijn, zoodat men dus kan verwachten, dat zij zeer gevoelig zijn voor verandering van de uitwendige omstandigheden.

De theorie van Fajans en Joos werd nu toegepast op de nieuw verkregen gegevens en zoo vond men, dat de „gang” van de atomaire refracties zoowel voor de waterstofatomen, als voor de halogeenatomen van dien aard is, dat deze grootheid voor iedere atoomsoort toeneemt in de richting van de serie  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{X}$ ,  $\text{CH}_2\text{X}_2$ ,  $\text{CHX}_3$ ,  $\text{CX}_4$ , hetgeen dus precies het tegenovergestelde is van den gang, dien van Arkel en de Boer voor de waterstof gevonden hadden. Ook bij de aethaanderivaten<sup>14)</sup> vindt men een volgorde, die niet overeenkomt met de resultaten van van Arkel en de Boer.

Welke van deze twee theoretische resultaten men

zal vinden, hangt er van af, of men bij de methaan-derivaten de Coulombsche aantrekkingskrachten tusschen de atomen hoofdzakelijk als de oorzaak van de chemische binding beschouwt dan wel de homoiopolare krachten.

In het eerste geval krijgt men de resultaten van van Arkel en de Boer; immers, hoe meer kleine waterstofatomen(-ionen) het electrostatische veld van het koolstofatoom(-ion) tegenwerken, in een des te kleiner veld bevinden zich die waterstofatomen(-ionen) en de refractie per waterstofatoom(-ion) zal dus grooter zijn. De groote halogeenatomen(-ionen) hebben weinig invloed op het veld van het centrale atoom(ion).

In het tweede geval krijgt men de resultaten van de nieuwe refractietheorie. Hier valt de nadruk op het feit, dat de halogeenatomen in sterke mate gepolariseerd zijn — of zooals men het ook kan uitdrukken — in hoofdzaak homoiopolaire gebonden zijn. Hoe meer waterstofatomen er zijn, des te minder sterk gepolariseerde halogeenatomen zijn er aanwezig, en het veld wordt dus in mindere mate tegenwerkt. De waterstofatomen bevinden zich in een sterker veld en de refractie per waterstofatoom zal kleiner zijn. Hetzelfde kan gezegd worden van de halogeenatomen en de refractie zal dus zoowel van de waterstof- als van de halogeenatomen toenemen, wanneer het aantal halogeenatomen toeneemt<sup>15)</sup>.

Hoewel men natuurlijk geneigd zal zijn onmiddellijk te gelooven, dat in de methaanderivaten de bindingen in hoofdzaak homoiopolaire zullen zijn, is het natuurlijk gewenscht, dat men meer direct op zuiver experimentele gronden tusschen de twee opvattingen kan beslissen.

Het zijn juist de resultaten van de onderzoeken over de koude vlammen geweest, die hier uitsluitsel hebben gegeven. Wanneer wij twee chlooratomen beschouwen, die in verschillende mate gebonden zijn en die dus ook een verschillende refractie hebben, dan zal het de minste energie kosten om het atoom met de grootste refractie vrij te maken. Bovendien zal het atoom met de grootste refractie het natrium-atoom het sterkste aantrekken, zoodat er dus twee samenwerkende oorzaken zijn, die er toe leiden, dat het halogeenatoom in kwestie ook de grootste reactiviteit vertoont. Een groote refractie per halogeenatoom gaat dus samen met een kleine waarde voor  $E$  en  $B$  en een groote waarde van  $k$ <sup>16)</sup>.

Uit de gegevens, die in 1937 bekend waren, kon men reeds met zekerheid concludeeren, dat zij in overeenstemming waren met de nieuwe theorie der refractie: zoowel de waterstofatomen als de halogeenatomen worden losser gebonden, wanneer men voortgaat in de richting van de reeks  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{X}$ ,  $\text{CH}_2\text{X}_2$ ,  $\text{CHX}_3$ ,  $\text{CX}_4$ .

Tenslotte heeft men, naast de refractie en de reactiviteit, nog een methode om zich een oordeel te vormen over de sterkte van de chemische binding. Heller en Polanyi<sup>17)</sup> hebben laten zien, dat de sterkte van de binding van het halogeenatoom in

<sup>9)</sup> K. Fajans en G. Joos, Z. Physik. 23, 1 (1924).

<sup>10)</sup> K. F. Herzfeld en K. L. Wolf, Ann. Physik. 78, 35 (1925).

<sup>11)</sup> A. E. van Arkel en J. H. de Boer, Z. physik. Chem. 122, 101 (1926).

<sup>12)</sup> J. M. Stevels, Dissertatie Leiden 1937, p. 117.

<sup>13)</sup> J. M. Stevels, Trans. Faraday Soc. 33, 1381 (1937).

<sup>14)</sup> J. M. Stevels, Rec. trav. chim. 57, 921 (1938).

<sup>15)</sup> Deze opvattingen vindt men uitgebreider en mathematisch gefundeerd bij J. M. Stevels Trans. Soc. 33, 1381 (1937).

<sup>16)</sup> Vergel. ook J. M. Stevels, Natuurw. Tijdschr. 20, 80 (1938); Chem. Weekblad 34, 678 (1937).

<sup>17)</sup> W. Heller en M. Polanyi, Trans. Faraday Soc. 32, 633 (1936).



een bepaalde reeks eveneens parallel gaat met de „restoring force constant”, waarmee men de trilling volgens de C—X-binding kan beschrijven. Het koolstof- en het halogeenatoom zullen namelijk ten opzichte van elkaar trillen. De kracht, die het halogeenatoom zal trachten terug te brengen naar den evenwichtstoestand, is evenredig met de uitwijking uit dien stand. Als „restoring force constant” wordt nu gedefinieerd de hier bedoelde kracht bij een uitwijking gelijk aan de eenheid van lengte. Het zal duidelijk zijn, dat de „restoring force constant” een maat is voor de sterkte van de chemische binding. Hoe grooter deze constante is, des te sterker is de binding. De „restoring force constant” neemt dus tegelijk met de bindingsenergie toe. (Dit geldt natuurlijk alleen dan, wanneer bij de dissociatie het molecuul in dezelfde deelen uiteenvalt, die in het molecuul ten opzichte van elkaar trillen; deze paralleliteit geldt dus b.v. niet in een geval, waarbij in het molecuul de atomen ten opzichte van elkaar trillen, maar waarbij het molecuul bij dissociatie in ionen uiteenvalt.) De „restoring force constant” zal dus afnemen, als de reactiviteit en de refractie van het halogeenatoom in kwestie toenemen en omgekeerd. Zooals bekend, kan men de „restoring force constant” berekenen uit de gegevens over Raman-spectra en ultrarood-spectra.

Tenslotte hebben we nog eenige directe metingen van de dissociatie-energie tot onze beschikking, doch veel gegevens heeft men op dit gebied niet. Hukamoto<sup>18)</sup> heeft de dissociatie-energieën bepaald uit den absorptierand van het continue spectrum. Inderdaad zien we in tabel II, dat de dissociatie-energie voor het Cl-atoom afneemt in de richting  $\text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{CCl}_4$ . Hukamoto vond ook, dat de dissociatie-energie in het algemeen afneemt van fluoriden naar jodiden, zooals heel begrijpelijk is.

We geven nu eerst in tabel I en II een overzicht van de besproken eigenschappen voor verschillende reeksen en we zien daaruit, dat de sterkte van de chemische binding van de halogeenatomen in die reeksen steeds van boven naar beneden afneemt.

Tabel I <sup>19)</sup>

|                        | Botsingsgetal<br>B van de reac-<br>tie $\text{RX} + \text{Na} \rightarrow$<br>$\text{R} + \text{NaX}$ | restoring force<br>constant $\times 10^5$<br>in dynes/cm<br>van de trilling<br>C—X | refractie per<br>halogeen-<br>atoom | dissociatie-<br>energie van<br>het eerste<br>halogeen-<br>atoom in<br>kcal/mol. |
|------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| $\text{CH}_3\text{F}$  | $> 10^6$                                                                                              | 5,76                                                                               | 1,65                                | —                                                                               |
| $\text{CH}_3\text{Cl}$ | 7100                                                                                                  | 3,12                                                                               | 6,19                                | 124,5                                                                           |
| $\text{CH}_3\text{Br}$ | 75                                                                                                    | 2,61                                                                               | 8,19                                | 96,4                                                                            |
| $\text{CH}_3\text{I}$  | 1                                                                                                     | 2,15                                                                               | 13,26                               | —                                                                               |

<sup>18)</sup> Y. Hukamoto, J. Chem. Phys. 2, 46 (1934).

<sup>19)</sup> De tabellen I en II, evenals III zijn gedeeltelijk reeds vroeger gepubliceerd (J. M. Stevels, Chem. Weekblad 34, 678 (1937); Trans. Faraday Soc. 33, 1381 (1937)). Volledigheids-halve drukken we hier het vroeger gepubliceerde deel weer af. Voor de „resoring force constant” geven we hier de waarden, ontleend aan W. Heller en M. Polanyi, Trans. Faraday Soc. 32, 633 (1936). De waarde voor  $\text{CH}_3\text{F}$  is ontleend aan G. B. B. M. Sutherland en D. M. Dennison, Proc. Roy. Soc. London A 148, 250 (1935). Deze auteurs geven ook waarden voor de andere verbindingen  $\text{CH}_3\text{X}$ , evenals kort geleden J. Wagner, Z. physik. Chem. B 40, 36, 439 (1938). Deze waarden wijken zeer weinig van de in de tabel vermelde af.

Tabel II <sup>19)</sup>

|                          | Botsingsgetal<br>B van de reac-<br>tie $\text{RX} + \text{Na} \rightarrow$<br>$\text{R} + \text{NaX}$ | restoring force<br>constant $\times 10^5$<br>in dynes/cm<br>van de trilling<br>C—X | refractie per<br>halogeen-<br>atoom | dissociatie-<br>energie van<br>het eerste<br>halogeen-<br>atoom in<br>kcal/mol. |
|--------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| $\text{CH}_3\text{Cl}$   | 7100                                                                                                  | 3,12                                                                               | 6,19                                | 124,5                                                                           |
| $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | 310                                                                                                   | 2,94                                                                               | 6,33                                | 123,4                                                                           |
| $\text{CHCl}_3$          | 22                                                                                                    | 2,47                                                                               | 6,47                                | 121,3                                                                           |
| $\text{CCl}_4$           | 2                                                                                                     | 2,00                                                                               | 6,61                                | 117,4                                                                           |
| $\text{CH}_3\text{Br}$   | 75                                                                                                    | 2,61                                                                               | 8,19                                | 96,4                                                                            |
| $\text{CH}_2\text{Br}_2$ | —                                                                                                     | 2,56                                                                               | 8,71                                | —                                                                               |
| $\text{CHBr}_3$          | —                                                                                                     | 1,82                                                                               | 9,23                                | —                                                                               |
| $\text{CBr}_4$           | —                                                                                                     | 1,41                                                                               | 9,75                                | —                                                                               |
| $\text{CH}_3\text{I}$    | 1                                                                                                     | 2,15                                                                               | 13,26                               | —                                                                               |
| $\text{CH}_2\text{I}_2$  | —                                                                                                     | 2,09                                                                               | 14,27                               | —                                                                               |

Ook voor de waterstofatomen vindt men deze overeenkomst tusschen de resultaten van de metingen aan koude vlammen en de nieuwe theorie van de refractie.

Uit proeven van Cremer, Curry en Polanyi<sup>20)</sup>, die wij reeds in ons tweede artikel noemden<sup>21)</sup>, bleek, dat in de reeks  $\text{CH}_3\text{F} \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{Br} \rightarrow \text{CH}_3\text{I}$  de waterstof steeds losser gebonden wordt. Dit feit werd, onafhankelijk van de bovengenoemde auteurs, ook gevonden door Chadwell en Titani<sup>22)</sup>. Dit is in overeenstemming met de nieuwe refractietheorie, die in deze reeks een toeneming van de refractie per waterstofatoom voorspelt (dus ook een lossere binding), terwijl de oude refractietheorie de refractie per waterstofatoom constant veronderstelde.

Beschouwen we nu de reeks  $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{CHCl}_3$ , dan weten we weer uit de proeven van Cremer, Curry en Polanyi, dat de waterstofatomen van de stoffen van deze reeks steeds losser gebonden worden. Ook dit kan men begrijpen op grond van de nieuwe refractietheorie: de refractie van de waterstofatomen in deze reeks neemt steeds toe, m.a.w. de binding wordt steeds losser. De oude refractietheorie gaf hier als resultaat, dat de refractie per waterstofatoom in deze richting juist afnam. In tabel III vindt men de refracties per H-atoom in de beide besproken series en de geschatte waarden van de activeeringsenergieën van de reacties  $\text{RH} + \text{H} \rightarrow \text{R} + \text{H}_2$  volgens Cremer, Curry en Polanyi<sup>23)</sup>.

Tabel III

|                        | refr. per<br>H-atoom | activeerings-<br>energie van<br>de reactie<br>$\text{RH} + \text{H} \rightarrow$<br>$\text{R} + \text{H}_2$ in<br>cal/mol. |                          | refr. per<br>H-atoom | activeerings-<br>energie van<br>de reactie<br>$\text{RH} + \text{H} \rightarrow$<br>$\text{R} + \text{H}_2$ in<br>cal/mol. |
|------------------------|----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\text{CH}_3\text{F}$  | 1,76                 | —                                                                                                                          | $\text{CH}_4$            | 1,65                 | —                                                                                                                          |
| $\text{CH}_3\text{Cl}$ | 1,77                 | $> 7200$                                                                                                                   | $\text{CH}_3\text{Cl}$   | 1,77                 | $> 7200$                                                                                                                   |
| $\text{CH}_3\text{Br}$ | 1,93                 | $< 3200$                                                                                                                   | $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | 1,89                 | $< 5800$                                                                                                                   |
| $\text{CH}_3\text{I}$  | 1,95                 | —                                                                                                                          | $\text{CHCl}_3$          | 2,01                 | $< 4300$                                                                                                                   |

Kort geleden zijn ook de koude vlammen van

<sup>20)</sup> E. Cremer, J. Curry en M. Polanyi, Z. physik. Chem. B 23, 445 (1933).

<sup>21)</sup> J. M. Stevels, Chem. Weekblad 36, 654 (1939).

<sup>22)</sup> H. M. Chadwell en T. Titani, J. Am. Chem. Soc. 55, 1363 (1933).

<sup>23)</sup> E. Cremer, J. Curry en M. Polanyi, Z. physik. Chem. B 23, 445 (1933).



diverse gemengd gehalogeneerde methaanderivaten onderzocht, zoowel met de „life-time”-methode als met de diffusievlammethode<sup>24</sup>). In beide gevallen werd zooals gewoonlijk natriumdamp gebruikt. De uitkomsten hiervan zijn ook in volkomen overeenstemming met de nieuwe theorie der refractie. Voor de details van deze onderzoeken, die met een geheel gewijzigde experimenteertechniek werden uitgevoerd, zij hier verwezen naar de oorspronkelijke literatuur.

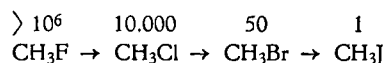
Onderzocht werden diverse methaanderivaten, die Br bevatten. Zoo vindt men een afneming van de botsingsgetallen in de volgende reeksen:  $\text{CCl}_4 \rightarrow \text{CCl}_3\text{Br}$ ;  $\text{CHCl}_3 \rightarrow \text{CHCl}_2\text{Br} \rightarrow \text{CHClBr}_2 \rightarrow \text{CHBr}_3$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{ClBr} \rightarrow \text{CH}_2\text{Br}_2$ ;  $\text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{Br}$ . Dat de eerste overgang van elk van deze reeksen met een toeneming der reactiviteit gepaard gaat, is het gevolg van het feit, dat men overgaat van een verbinding waarin Cl het „snelst” reageerende atoom is naar een verbinding, waarin Br als zodanig optreedt. De toeneming van de reactiviteit van de volgende termen van deze reeksen echter berusten op een losser gebonden worden van de broomatomen, zooals men op grond van de refractiebeschouwingen verwachten kan. Theoretisch kan men inzien, dat men ook een afneming van de botsingsgetallen zal vinden voor de reeksen  $\text{CH}_3\text{Br} \rightarrow \text{CH}_2\text{ClBr} \rightarrow \text{CHCl}_2\text{Br} \rightarrow \text{CCl}_3\text{Br}$ ;  $\text{CH}_3\text{Br} \rightarrow \text{CHFBr}_2 \rightarrow \text{CHClBr}_2 \rightarrow \text{CHBr}_3$ ;  $\text{CHBr}_3 \rightarrow \text{CFBr}_3$ ;  $\text{CH}_3\text{Br} \rightarrow (\text{CH}_2\text{FBr}) \rightarrow \text{CH}_2\text{ClBr} \rightarrow \text{CH}_2\text{Br}_2$ . Deze volgorde werd ook telkens experimenteel gevonden. Het  $\text{CH}_2\text{FBr}$  is niet onderzocht, maar dit kan men natuurlijk gemakkelijk in de laatstgenoemde reeks plaatsen.

Soortgelijke onderzoeken zullen in het Fysisch-Chemisch Laboratorium der Universiteit van Manchester worden voortgezet, in de eerste plaats voor de langzaam reageerende methaanderivaten, dat wil dus zeggen, die derivaten, welke naast koolstof alleen waterstof, fluor en chloor bevatten, en daarna ook voor de aethaan- en aetheenderivaten. Ook op de laatste kan men de nieuwe theorie der refractie toepassen<sup>25</sup>), zoodat een vergelijking met de experimentele reactieconstanten hier van groot belang is.

Hoewel dus hier voor het eerst systematisch een onderzoek zal worden ingesteld naar de activeerings-energieën en de reactiesnelheden, die optreden bij alle mogelijke aethaan- en aetheenderivaten, waarin men den aard en het aantal halogeenatomen varieert, zijn er toch reeds eenige regelmatigheden bekend, die zich bij de reactiesnelheden van halogeenverbindingen met meer dan een koolstofatoom voordoen. Deze regels zijn opgesteld door von Hartel, Meer en Polanyi<sup>26</sup>). We willen deze hier in het kort bespreken en tevens daarbij aangeven, in hoeverre men deze resultaten op grond van refractiebeschouwingen of andere fysische overwegingen kan verwachten. De regels, die Polanyi en zijn medewerkers vonden voor de meer ingewikkelde verbindingen, kunnen als volgt worden samengevat. (De boven de

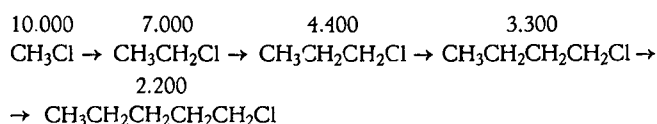
verschillende stoffen geplaatste getallen stellen botsingsgetallen voor<sup>27</sup>)):

1. In een bepaalde reeks neemt de reactiviteit toe van fluoriden tot jodiden:



Dit is theoretisch op grond van het voorafgaande natuurlijk gemakkelijk te begrijpen. Dat de atomaire refractie en de dissociatie-energie in de richting van deze reeks respectievelijk toe- en afnemen was al lang bekend, zoodat deze „gang” in de reactiviteit ook te verwachten is. In overeenstemming met dit alles is ook het verloop van de „restoring force constants”, deze neemt nl. in de richting van de reeks af.

2. Toeneming van de lengte van de koolstofketen gaat samen met een toeneming van de reactiviteit:



De eerste overgang kan men op grond van de theorie der refractie direct begrijpen. Men kan hier namelijk weer laten zien<sup>28</sup>), dat de refractie van het halogeenatoom in  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{X}$  grooter is dan in  $\text{CH}_3\text{X}$ : In het eerste geval zijn slechts 2 waterstofatomen, die de refractie van het X-atoom verlagen. Het X-atoom is dus sterker gebonden in  $\text{CH}_3\text{X}$  dan in  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{X}$ .

Wagner<sup>29</sup>) vond kort geleden, dat de „restoring force constants” van de aethaanderivaten veel kleiner zijn dan die van de methaanderivaten; dit is dus volkomen in overeenstemming met de theorie der refracties en het experimentele verloop van de botsingsgetallen. Hij vond de volgende waarden:

Tabel IV.

„Restoring force constants”  $\times 10^5$  in dynes/cm van de trillingen C—X in de verbindingen  $\text{CH}_3\text{X}$  en  $\text{C}_2\text{H}_5\text{X}$ .

|     | R = $\text{CH}_3$ <sup>30</sup> ) | R = $\text{C}_2\text{H}_5$ |
|-----|-----------------------------------|----------------------------|
| RCI | 3,34                              | 2,22                       |
| RBr | 2,76                              | 1,41                       |
| RJ  | 2,26                              | 1,25                       |

Bij overgang naar derivaten met drie of meer kool-

<sup>27</sup>) Deze botsingsgetallen zijn alle ontleend aan de meer geciteerde monografie M. Polanyi, Atomic Reactions, London 1932. Het zal den nauwlettenden lezer opvallen, dat sommige van deze botsingsgetallen niet in overeenstemming zijn met de opgegeven waarden in Tabel I en II. De waarden uit de tabellen zijn van meer recenten datum. Het is namelijk gebleken, dat de oude waarden van Polanyi (die wij dus hier citeren) een kleine correctie behoeven om de werkelijke absolute waarden weer te geven. Voor ons doel is het echter minder belangrijk de absolute waarden te kennen; wij kunnen genoegen nemen met relatieve waarden, die dus alleen den „gang” juist weergeven. Waar slechts voor weinig stoffen de juiste absolute waarde bekend zijn, gebruiken we hier dus de oude waarden. Van iedere regel zullen we één voorbeeld geven. In de monografie van Polanyi zal men nog talrijke andere voorbeelden kunnen vinden.

<sup>28</sup>) J. M. Stevels, Trans. Faraday Soc. **34**, 429 (1938); Rec. trav. chim. **57**, 116 (1938).

<sup>29</sup>) J. Wagner, Z. physik. Chem. B **40**, 36, 439 (1938).

<sup>30</sup>) Wagner vindt hier waarden voor de „restoring force constants”, die iets grooter zijn (ongeveer 5%) dan de waarden, die wij opgeven in Tabel I en II, en die ontleend zijn aan W. Heller en M. Polanyi, Trans. Faraday Soc. **32**, 633 (1936).

<sup>24</sup>) J. M. Stevels, E. Warhursten J. N. Haresnape, Trans. Faraday Soc., verschijnt spoedig.

<sup>25</sup>) J. M. Stevels, Rec. trav. chim. **57**, 921 (1938).

<sup>26</sup>) H. v. Hartel en M. Polanyi, Z. physik. Chem. B **11**, 97 (1930); H. v. Hartel, N. Meer en M. Polanyi, Z. physik. Chem. B **19**, 139 (1932).

stofatomen verwacht de refractietheorie, dat de bindingssterkte van het halogeenatoom dezelfde zal blijven: de nieuwe  $\text{CH}_2$ -groepen zullen practisch geen invloed op het halogeenatoom meer kunnen uitoefenen.

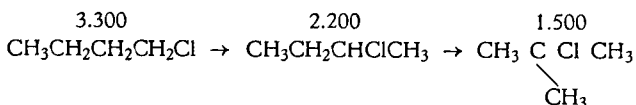
Er is echter een secundair effect, dat  $B$  bepaalt. In het algemeen zullen bij gelijke bindingsenergieën die reacties het gemakkelijkst verlopen, waarbij de mogelijkheden om de vrijkomende energie na de reactie op te nemen, het grootst zijn. Hoe grooter de beschouwde halogeniden zijn, des te meer trillingsmogelijkheden e.d. deze in zich zullen vereenigen en dus zal bij langer worden van de koolstofketen de reactie sneller verlopen, ondanks het feit, dat de bindingssterkte van het halogeenatoom dezelfde blijft.

Het effect speelt geen rol in reeksen, waarin het aantal atomen per molecuul hetzelfde blijft (vgl. b.v. geval 1). Hier wordt de reactiviteit uitsluitend bepaald door de sterkte van de binding.

3. Vertakking van de koolstofketen (voor zoover daarbij niet het koolstofatoom, waaraan het halogeenatoom gebonden is, in het spel komt) heeft geen merkbaar effect.

Zoo vindt men b.v., dat  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  iets sneller reageert dan  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{Cl}$ , terwijl  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  iets langzamer reageert dan  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ . De verschillen zijn echter miniem, zoodat men er uit kan concluderen, dat vertakking van de zijketen practisch geen invloed heeft. Dit resultaat is heel begrijpelijk<sup>31)</sup>: De vertakking van de keten als boven bedoeld beïnvloedt het chlooratoom practisch niet, terwijl ook het aantal waterstofatomen, gebonden aan het koolstofatoom, dat het beschouwde chlooratoom draagt, en dat altijd een grooten invloed heeft op de bindingssterkte van het chlooratoom, niet verandert.

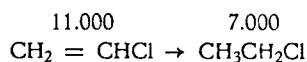
4. Overgang van primaire naar secundaire en van secundaire naar tertiaire verbindingen heeft een toename van de reactiviteit ten gevolge.



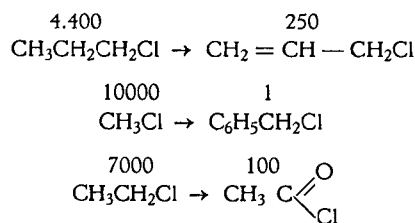
Ook dit is in overeenstemming met de refractietheorie. De refractie van het bewuste chlooratoom neemt in deze richting van de reeks toe<sup>32)</sup>, omdat het aantal waterstofatomen, dat de refractie van het Cl-atoom verlaagt, in die richting afneemt; de bindingssterkte neemt dus af en de reactiviteit toe.

In de gevallen 3 en 4 speelt het secundaire effect — zooals reeds uiteengezet — geen rol.

5. Een halogeenatoom, dat gebonden is aan een dubbel gebonden koolstofatoom, reageert langzamer dan één, dat gebonden is aan een enkelvoudig gebonden koolstofatoom.



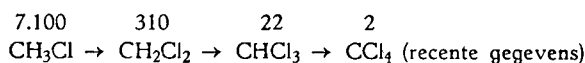
6. De reactiviteit van het halogeenatoom wordt vergroot door de aanwezigheid van een dubbel band (indien niet aanwezig als bedoeld in 5) en door de aanwezigheid van zuurstof.



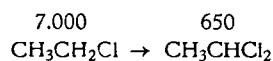
Het schijnt thans vrijwel onmogelijk de verandering in reactiviteit in deze beide gevallen op bevredigende wijze in te zien. Eenerzijds is het nog niet mogelijk de moleculaire refractie van deze verbindingen te splitsen in de atomaire refracties, zoodat men de gegevens mist over het verloop van de sterkte van de chemische binding, anderzijds kan men zeker verwachten, dat het secundaire effect hier een grooten invloed zal hebben.

Zou men in de toekomst er in slagen, deze laatste behoorlijk in rekening te brengen, dan mag men ook hopen, dat omgekeerd de hier gevonden reactiesnelheden kunnen dienen, om het lastige probleem van de splitsing van de moleculaire refractie ook voor deze verbindingen op te lossen.

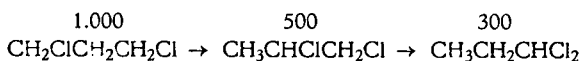
7. De reactiesnelheid neemt toe bij opeenhooping van het aantal halogeenatomen. Voor de methaan-derivaten is dit verschijnsel al uitvoerig besproken en ook theoretisch toegelicht.



Ook bij hoogere verbindingen treedt een dergelijk effect op.



Maar hierbij doet zich nog een complicatie voor. De reactiviteit is bij isomeren steeds daar het grootst, waar de afstanden tusschen de halogeenatomen het kleinst zijn.



Dit zal een soortgelijk verschijnsel zijn als bij de eenvoudige gevallen. Naarmate de halogeenatomen elkaar meer kunnen beïnvloeden, des te hoger zal hun refractie zijn (dus des te losser zullen ze gebonden zijn) en de reactiviteit zal toenemen. Het secundaire effect zal hier geen rol spelen.

In de volgende tabel geven wij tenslotte een overzicht van de veranderingen van de chemische binding van halogeen- en waterstofatomen in eenvoudige organische verbindingen, zooals men die experimenteel vindt met behulp van de koude vlammen. In de drie daar achter geplaatste kolommen is door een + teken aangegeven of men deze veranderingen op grond van den huidige stand van de refractietheorie, op grond van bekende dissociatie-energieën of op grond van thans bekende „restoring force constants” kan verwachten. Het sub Ii genoemde kan men niet direct afleiden uit de gevonden resultaten. Hierbij treedt een bijzonder secundair effect op, dat tot gevolg heeft, dat de reactiviteit toeneemt, hoewel de bindingssterkte dezelfde blijft.

<sup>31)</sup> J. M. Stevels, Trans. Faraday Soc. 34, 429 (1938).

<sup>32)</sup> J. M. Stevels, loc. cit.

Tabel V

|                                                                                                                                                                                                                                                        | Theorie der refractie | Dissociatie-energie | Restoring force constant |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|---------------------|--------------------------|
| I. De chemische binding van een halogeenaatoom in eenvoudige organische verbindingen neemt af:                                                                                                                                                         |                       |                     |                          |
| a. bij overgang fluoride $\rightarrow$ jodide                                                                                                                                                                                                          | +                     | +                   | +                        |
| b. bij overgang $\text{CH}_3\text{X} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{X}$                                                                                                                                                                         | +                     |                     | +                        |
| c. bij overgang $\text{RCH}=\text{CHX} \rightarrow \text{RCH}_2\text{CH}_2\text{X}$                                                                                                                                                                    |                       |                     |                          |
| d. bij overgang primaire $\rightarrow$ secundaire $\rightarrow$ tertiaire verbinding                                                                                                                                                                   | +                     |                     |                          |
| e. bij overgang $\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X} \rightarrow \text{RCH}=\text{CHCH}_2\text{X}$                                                                                                                                              |                       |                     |                          |
| f. bij overgang $\text{RCH}_2\text{X} \rightarrow \text{RC} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{X} \end{smallmatrix}$                                                                                                                     |                       |                     |                          |
| g. bij opeenhooping van het aantal X-atomen ( $\text{CH}_3\text{X} \rightarrow \text{CH}_2\text{X}_2 \rightarrow \text{CHX}_3 \rightarrow \text{CX}_4$ )                                                                                               | +                     | +                   |                          |
| De chemische binding van een halogeenaatoom in eenvoudige aliphatische verbindingen blijft dezelfde:                                                                                                                                                   |                       |                     |                          |
| h. bij vertakking van de koolstofketen                                                                                                                                                                                                                 | +                     |                     |                          |
| i. bij verlenging van de koolstofketen                                                                                                                                                                                                                 | +                     |                     |                          |
| j. in willekeurige reeksen $\text{CR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{X}$ (waarin $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$ waterstof of een willekeurig halogeenaatoom voorstelt) verandert de sterkte van de chemische binding van X in een bepaalde richting. | +                     |                     |                          |
| II. De chemische binding van een waterstofaatom in eenvoudige organische verbindingen neemt af:                                                                                                                                                        |                       |                     |                          |
| a. bij overgang $\text{CH}_3\text{F} \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{Br} \rightarrow \text{CH}_3\text{I}$                                                                                                                | +                     |                     |                          |
| b. bij overgang $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{CHCl}_3$                                                                                                                            | +                     |                     |                          |

Zooals men direct uit de tabel ziet, zijn de meeste resultaten van de metingen van reactiesnelheden aan koude vlammen in overeenstemming met de nieuwe refractietheorie. Omgekeerd mag men hopen, dat op den duur de resultaten van de metingen aan koude vlammen kunnen dienen om de theorie der refractie verder te ontwikkelen.

Eindhoven (Holland), Natuurkundig Laboratorium der N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken.

## BOEKAANKONDIGINGEN.

546.07(021)

Inorganic Synthesis, Volume I; Editor in Chief H. S. Booth, Western Reserve University, Cleveland, Ohio; Associate Editors L. F. Audrieth, J. C. Bailar, W. C. Fernelius, W. C. Johnson, R. E. Kirk; First Edition. Mc. Graw-Hill Publishing Co., Ltd., Aldwych House, London, W.C. 2, 1939, 197 pp., 18 s.

Sinds 1921 verschijnt jaarlijks een deel van „Organic Syntheses”. Deze reeks monographieën voorziet in een grote behoefte en verheugt zich in een internationale waardering. In navolging op deze uitgave besloot een groep anorganisch-chemici tijdens de najaarsvergadering van de American Chemical Society in Chicago in 1933 een reeks monographieën over de bereiding van anorga-

nische preparaten uit te geven. Plaatsgebrek in de chemische tijdschriften veroorzaakt dikwijls, dat bijzonderheden betreffende de synthese van anorganische preparaten achterwege moeten worden gelaten, zodat degenen, die het voorschrift willen toepassen, onvoldoende gegevens hebben. In de juist beschreven publicatie is aan dit euvel tegemoet gekomen. De gegeven bereidingsmethoden, welke meestal aan de literatuur zijn ontleend, zijn door één of meer van de redactieleden kritisch onderzocht en van commentaar voorzien. Het gevolg is, dat we duidelijke en gedetailleerde voorschriften hebben verkregen voor de bereiding van de hieronder genoemde preparaten. Bovendien worden de belangrijkste eigenschappen der bereide stoffen en de opbrengst gewoonlijk beschreven, terwijl de literatuurverwijzingen het raadplegen van de oorspronkelijke publicaties gemakkelijk maken. Dit boek, hetwelk door andere zal worden gevolgd, is zeker een grote aanwinst voor de anorganisch-chemische literatuur en zal wel algemene waardering vinden.

De bereidingsmethode van de volgende preparaten is beschreven: lithiumcarbonaat (zuivering), zilver (uit resten); amalgamen (natrium, barium, zeldzame aarden); rood kwiksulfide, boortrifluoride, kaliumfluoboraat, galiumtrichloride, anhydriische chloriden van zeldzame aarden, koolstoftetrafluoride, kaliumtrioxalaten van aluminium, ferri, cobalti en chromi, tribromosilaan, hogere chloriden van silicium, looddioxyde, loodtetra-acetaat, zirconium- en thoriumbromide, nitrosylchloride, monochlooramine, dibroomamine, stikstoftrichloride, nitramide, natriumamide, stikstofwaterstofzuur, aziden, azidithiocarbonzuur, azicarbendisulfide, rhodaan, hydroxylamine, hydrazine, hydrazinezouten (uit resten); guanidinenittraat, phosphorpentachloride, kristallijn orthophosphorzuur, arseen- en antimoontrijodide, hypovanado-oxyde, vanadiumoxytrichloride, fluoroxyde, zwavelwaterstof, thionylbromide, sulfurylchloride, seleniumdioxyde, hexafluoriden (van zwavel, seleen en telluur), chromo-acetaat en chloride, silico-molybdeen- en wolframzuur, phosphowolframzuur, anhydriisch fluoorwaterstof, fluoor, zoutzuur, broomwaterstof, joodwaterstof, kaliumjodide (oerstof); joodmono- en trichloride, perjodaten, perjoodzuur, rhenium, kaliumchlororheniet, rheniumpenta- en trichloride, tetrapyridinoferrochloride, gamma ferrioxymonohydraat, gamma ferrioxye, bromopentamminocobaltibromide, laboratoriumcement (de Khotinsky). Een onderwerpen- en auteursregister vormen het slot van deze keurig verzorgde uitgave.

I. M. Kolthoff.

541.182:548.52(022)

Der disperse Bau der festen Systeme. Allgemeine Theorie der Verunreinigung fester Systeme von Prof. Dr. D. Balarew, Direktor des Instituts für anorganische Chemie der Universität Sofia. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig, 1939, 240 pp., met 45 figuren, RM. 10, geb. RM. 11.50.

Deze publicatie is als Band 50 der Kolloïd-Beihefte verschenen en wordt als afzonderlijke monographie uitgegeven. Reeds in vroegere verhandelingen van de Kolloïd-Beihefte heeft Balarew zijn opvattingen over de dispersestructuur van alle vaste stoffen besproken. Volgens Balarew hebben deze een kolloïd-disperse structuur, onverschillig of ze uit kolloïde deeltjes of uit gave kristallen bestaan. De gave kristallen zijn ook steeds complexe groei-agglomeraten en hebben een poreuse structuur. De groei der kristallen heeft steeds „sprongsgewijze” plaats door aanhechting van elementaire blokjes en niet door de regelmatige afzetting van roosterionen op het oppervlak (Kossel, Stransky, Volmer). Balarew tracht aan de hand van een groot aantal experimentele gegevens de juistheid van zijn opvatting te bewijzen. Jammer is, dat hij op bijna elke bladzijde tot in den treure in herhaling treedt, wat het

lezen van de monographie niet tot een genot maakt. Bovendien worden alle aangehaalde auteurs (met uitzondering van Wo. Ostwald) afbrekend gekritiseerd. Deze kritiek zou stimulerend kunnen werken, ware het niet, dat Balarew het werk van anderen dikwijls onvolledig en onjuist aanhaalt. Om slechts één voorbeeld te noemen: het verschijnsel van de na- of postprecipitatie wordt nog steeds ontkend, ofschoon dit experimenteel toch in talrijke gevallen is vastgesteld. Ofschoon men het in vele opzichten niet met Balarew eens behoeft te zijn, is het de moeite waard van zijn beschouwingen kennis te nemen. Het ware evenwel verkieslijker geweest, als hij deze in een veel beknoptere en meer exacte publicatie had samengevat. Voor wat er wordt geboden, is de prijs veel te hoog. De uitvoering van het werkje is door den uitgever goed verzorgd.

I. M. Kolthoff.

\* \* \*

Dipl.-Ing. R. Michel, Die Zerlegung der Verbrennungswärme organischer Verbindungen, Heft I en II. Selbstverlag Kolin IV/8 (Tsjecho-Slowakije), 1938, 21 × 28 cm, 128 pp., Kr. 80.—.

De schrijver heeft alle bekende verbrandingswarmten van organische verbindingen, opgebouwd uit C, H, O, N en S, gesplitst in bijdragen van de verschillende atomen en atoomgroepen. Deze methode wijkt dus af van de meer gebruikelijke splitsing der verbrandingswarmte in bijdragen der verschillende bindingen, d.w.z. in de verbrekings-energieën dier bindingen en de energiebedragen verbonden met de overgang der vrije atomen in de eindproducten der verbranding.

Juist zoals de verbrandingswarmte bijv. van de aliphatische koolwaterstoffen additief uit de genoemde bindings-energieën voor C—C en C—H kunnen worden berekend, gelukt den schrijver hetzelfde uitgaande van zijn partiële verbrandingswarmten van koolstof en waterstof. Bij onverzadigde verbindingen etc. moet echter verschil worden gemaakt tussen de bijdrage ener eindstandige CH<sub>2</sub>-groep met een dubbele binding en van een middelstandige CH<sub>2</sub>-groep in verzadigde verbindingen. Volgens de mening van referent geeft de splitsing in bindingsenergieën toch een gemakkelijker inzicht in de betekenis der verkregen resultaten dan het hier gevolgde systeem, dat echter geenszins als onjuist is te beschouwen.

Het is verheugend, dat de auteur dit omvangrijke werk heeft ondernomen. Verschillende merkwaardigheden zijn daarbij te voorschijn gekomen. Men kan dan ook instemmen met de conclusie van den schrijver, dat de analyse der verbrandingswarmten in staat stelt belangrijke conclusies te trekken omtrent de constitutie van organische moleculen. Nergens blijkt echter, dat de auteur bekend is met het werk, dat door anderen in dezelfde richting is verricht, doch dan volgens de tweede der bovengenoemde methoden.

Toegevoegd is nog een artikel van denzelfden schrijver over de berekening van de verbrandingswarmte van brandstoffen uit de elementaire samenstelling. Dit technisch doeleinde is waarschijnlijk de aanleiding geweest tot dit gehele onderzoek. Het schijnt, dat de formule van den schrijver inderdaad tot betere resultaten leidt dan andere geheel empirische formules van dezelfde gedaante.

J. A. A. Ketelaar.

\* \* \*

R. M. Bashore and H. L. Staley, Survey of Carbon Disulphide Hazards in the Viscose Rayon Industry. Department of Labor and Industry, Occupational Disease Prevention Division, Bulletin No. 46. Commonwealth of Pennsylvania, 1938, 22 × 28 cm, 69 pp.

Een verzameling verhandelingen van de hand van verschillende deskundigen, o.a. betreffende statistische ge-

gevens, inwerking van zwavelkoolstof op het organisme, waarbij vooral de physiologische en de medische kant van het probleem worden belicht. De brochure draagt een zeer gespecialiseerd karakter. Voor belanghebbenden een aanwinst.

H. A. J. Pieters.

\* \* \*

Dr. G. Peters, Kampfstoff- und Luftschutz-Chemie für Jedermann. F. Enke, Stuttgart, 1939, 13 × 20 cm, 77 pp., RM. 1.80 (—25 %).

Het eenige wat ik tegen dit boekje heb is het onderwerp zelf. Overigens niets dan lof. Met de bekende grondigheid wordt hier het onderwerp zoo behandeld, dat het voor elken leek begrijpelijk is en voor ieder leesbaar, en daarbij zeer beknopt is gebleven. Voorwaar geen gemakkelijke opgave. Voor wie geroepen is anderen over dit onderwerp in te lichten, kan het boekje warm worden aanbevolen ter kennisneming.

H. A. J. Pieters.

\* \* \*

Handbuch der chemisch-technischen Apparate, von A. J. Kieser; Lieferung 15. J. Springer, 1939, blz. 1347—1439, 17 × 25 cm, RM. 8,50.

De uitgave wordt voortgezet met de volgende onderwerpen: buisleidingen (ook materiaal en constructie der verbindingen), roostovens, roertoestellen, saturatoren, slagmolens.

Het peil van de uitgave bleef ook in deze aflevering gehandhaafd.

H. A. J. Pieters.

\* \* \*

Gustav Egloff and Aristid von Grosse, Physical Constants of Mononuclear Aromatic Hydrocarbons. Universal Oil Products Company, 310 South Michigan Ave., Chicago (Illinois), 1939, 15 × 21 cm, 72 pp.

Het initiatief van de schrijvers tot het uitgeven van een aantal naslagwerken van physische constanten van koolwaterstoffen, ten dienste van researchwerkers op oliegebied, is zéér prijzenswaardig. Dit tweede deel in de reeks behandelt de koolwaterstoffen met één benzeenring („mononuclear aromatic hydrocarbons C<sub>n</sub>H<sub>2n-6</sub>”).

De literatuurgegevens betreffende de physische constanten van bedoelde groep worden in dit boekje overzichtelijk verzameld. Aan de bronvermelding is bijzondere aandacht besteed. Meestal worden alleen smeltpunt, kookpunt, dichtheid en brekingsindex vermeld, althans voor zoover ze bekend zijn. In enkele gevallen zijn ook verandering van het kookpunt met den druk, verandering van de refractie of dichtheid met de temperatuur enz. weergegeven. Achterin het boekje zijn in een zéér overzichtelijke tabel de geselecteerde „beste waarden” van de physische constanten verenigd.

Ook dit tweede deel voorziet in een behoefte, daar het veel tijdverlies door zoeken van de beste literatuurwaarde voor een bepaalde physische constante voorkomt.

De gebruikte literatuur gaat tot 1 Januari 1938.

Een rechtvaardiging van de afzonderlijke behandeling van de koolwaterstoffen C<sub>n</sub>H<sub>2n-6</sub> ontbreekt.

K. van Nes.

\* \* \*

E. Castagne, Contribution à l'étude chimique des légumineuses insecticides du Congo belge. M. Hayez, Bruxelles, 1938, 17 × 25 cm, 102 pp., 2 fig., 9 platen, frs. 45.

De schrijver heeft een bijdrage geleverd tot het chemisch onderzoek van eenige soorten Thephrosia, Lonchocarpus, Miletia en Derris, zijnde alle heesters of boomen be-

hoorende tot de Papilionaceae. Eenige ervan zijn reeds lang bekend als vischvergiften. Opmerkelijk is, dat deze alle zeer giftig zijn voor lage dieren, zoodat zij toepassing kunnen vinden in den strijd tegen insecten, maar in veel geringer mate voor warmbloedige dieren. Als in dit opzicht werkzame bestanddeelen worden genoemd roténone en daarmee samenhangende verbindingen (toxicarol, téphrosine, déguéline) en eenige hunner derivaten. Van verschillende dezer zijn de structuurformules afgebeeld. De kwantitatieve bepaling was alleen mogelijk voor de werkzame stoffen gezamenlijk.

Vervolgens zijn de resultaten opgenomen van uitgebreide kwantitatieve analyses van de droge stof en van de asch van verschillende onderdeelen van het onderzoekingsmateriaal.

Eenige duidelijke microscopische afbeeldingen van met reagentia behandelde doorsneden doen zien, waar in het weefsel de werkzame stoffen zijn gelocaliseerd, terwijl vier der onderzochte heesters (boomen) in natuurlijke kleuren zijn afgebeeld. De schrijver werd voor deze wetenschappelijke bijdrage bekroond.

J. P. van der Marel.

Dr. H. J. Flechtner, *Die Welt in der Retorte. Eine moderne Chemie für Jedermann.* Deutscher Verlag, Berlin, 1938, 414 pp., 200 teekeningen en 16 foto's, 14 × 22 cm, RM. 6.50, geb. RM. 7.80.

De schrijver is er in geslaagd een werkelijk populair-wetenschappelijk boek te schrijven. Zonder één enkele vóóronderstelling te maken, bereikt hij het door hem gestelde doel: het samengestelde mozaiek der scheikunde te ontwarren en tot de eenvoudigste bestanddeelen terug te brengen, welke door ieder, die dit boek aandachtig leest, begrepen kunnen worden. Dr. Flechtner kent de moeilijkheden van den niet-chemicus, en hij lost deze op door telkens nieuwe analogieën te vinden en nieuwe vergelijkingen te treffen.

In het eerste deel vindt men een overzicht over het te bespreken gebied onder den titel: Veelheid en ordening. In het tweede deel dringen we dieper door in de wereld der atomen en moleculen. De moderne theorieën over de homoen de hetero-polaire binding vinden een plaats. Verder wordt in dit deel de organische scheikunde behandeld. Naast de bespreking van een aantal „wereldmachten”, zooals petroleum, alcohol en rubber (waaraan tevens een bespreking van de koolwaterstoffen, de alcoholen en de aethenen vastgeknoopt is), vindt ook de behandeling van de aromaten en de draaiing van het polarisatievlak door asymmetrische koolstofatomen een plaats. Een enkele maal b.v. bij het Fischer-Tropsch-, het Haber-Bosch-proces, krijgt het „chemisch-chauvinisme” van den schrijver wel eens even de overhand, zonder evenwel het boek minder leesbaar te maken. Vooral voor docenten zijn van belang de aardige voorbeelden op het gebied der elementaire anorganische en organische chemie. Vele, zeer vaak geestige, teekeningen van Gerda Becker en een aantal uitstekende foto's van groote chemische fabrieken en laboratoria sieren dit keurig uitgevoerde werk. Tot slot een uitgebreid register van een achttiental bladzijden en een atoomtabel.

J. Groen.

## CHEMISCHE KRINGEN.

*Amsterdamsche Chemische Kring.* Op Vrijdag 6 October a.s. zal Prof. Dr. W. Reinders in het gebouw van den Keuringsdienst van Waren, Keizersgracht 732—734, Amsterdam-C., een lezing houden over „Kleurenfotografie”. Aanvang 8 u. 15. Gemobiliseerde leden der Nederl. Chem. Vereeniging zijn van harte welkom.

*Arnhemsche Chemische Kring.* Het bestuur is als volgt samengesteld: voorzitter Dr. J. P. van der Marel, secretaris Dr. W. van Rijn, penningmeester Ir. T. Dokkum.

*Chemische Kring Breda.* De eerste vergadering in dit seizoen zal gehouden worden op Dinsdag 10 October a.s., des avonds te 20 uur, in Hotel „De Schuur”, Catharinastraat, Breda. Spreker is Ir. G. A. M. Heim (Arnhem), met het onderwerp: „Caseïne-wol”.

*Haarlemsche Chemische Kring.* Het programma voor 1939—1940 vermeldt de volgende lezingen:

1. 9 Oct., Prof. Dr. J. A. Prins (Wageningen), *Structuur van water en andere vloeistoffen.*
2. 8 Nov., Dr. E. C. Wassink (Utrecht), *Lichtenergie en koolzuurassimilatie.*
3. 7 Dec., Dr. J. N. Elgersma ('s-Gravenhage), *Uitvindingen.*
4. 19 Jan., Dr. A. van Wijk (Eindhoven), *Ultraviolette lichtbronnen.*
5. 14 Febr., Dr. A. P. J. Hoogeveen (Delft), *Oorlogsgassen.*
6. 13 Maart, Dr. C. P. A. Kappelmeier (Oegstgeest), *Problemen van de moderne lakindustrie.*
7. 11 April, Mevrouw Prof. Dr. C. G. van Arkel (Haarlem), *Kleurstoffen in de chemotherapie.* Tevens jaarvergadering.

De vergaderingen worden ook dit jaar gehouden in het Kennemer Lyceum, Overveen, steeds stipt kwart over 8.

De volgende excursies zullen worden gehouden:

- A. 18 Oct. naar het nieuwe fabrieksgebouw van de cliché-fabriek „Chemez” van Joh. Enschedé en Zonen, Haarlem.
- B. 13 of 20 Dec. naar de Eau de Cologne-fabriek J. C. Boldoot, Amsterdam, ook voor de dames der leden (in voorbereiding).
- C. In April naar de nieuwe fabriek en het nieuwe laboratorium van Sikkens' lakfabrieken te Sassenheim. Het ligt in de bedoeling der directie behalve den Haarlemschen ook andere kringen gelijktijdig te ontvangen.

Ondergeteekende zag dus gaarne, dat andere kringbesturen zich met hem in verbinding stelden.

J. VAN DER HOEVEN,

waarnemend secretaris,

Burg. Enschedélaan 38, Santpoort-dorp.

## PERSONALIA, ENZ.

Dr. W. H. van Mels† Te Eindhoven is overleden, 49 jaar oud. Dr. W. H. van Mels, rector van het Lorentz-lyceum aldaar.

De heer van Mels werd 11 November 1889 te Rotterdam geboren. Na aldaar de H.B.S. te hebben bezocht, studeerde hij aan de Universiteit te Leiden. In 1916 werd hij benoemd tot leeraar in de scheikunde aan de gemeentelijke H.B.S. te Almelo, welke functie hij vervulde tot September 1919, toen hij benoemd werd tot conrector van het lyceum te Baarn. In 1926 promoveerde hij te Groningen op een proefschrift „Werking van gehalogeneerde zuren met sulfieten”. Sedert 1 September 1930 was hij rector van het Lorentz-lyceum.

Binnenkort hopen wij een korte levensschets van Dr. van Mels op te kunnen nemen.

Mevrouw Dr. G. C. van Arkel, benoemd tot buitengewoon hoogleraar in de pharmaceutische scheikunde en het chemisch onderzoek van plantaardige en dierlijke grondstoffen en de daaruit bereide praeparaten aan de Universiteit van Amsterdam, zal op Maandagmiddag 2 October a.s. haar ambt aanvaarden, met het uitspreken eener rede in de aula der universiteit.

Aan de Universiteit van Amsterdam is geslaagd voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde L. mejuffrouw W. Goedelfjee.

Aan de Universiteit te Leiden zijn geslaagd: voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde E. de heer G. W. Oosterhout en voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak pharmacie, de heer M. van Oosten.

Aan de Universiteit te Utrecht is bevorderd tot apotheker Ir. K. C. Rietema.

\* \* \*

Ir. C. J. Soeters is thans werkzaam als bacterioloog bij Lever Broth. & Unilever N.V. te Rotterdam.

\* \* \*

*De Distributie.* Wij vestigen de aandacht op een nieuwe publicatie (Uitg. Van Lonkhuyzen, Zeist, Montaubanstraat 13), die dezen titel draagt en waarvan het eerste nummer op 13 September is verschenen (44 blz. kwartoformaat). Dit nummer bevat alle beschikkingen en besluiten, verband houdende met de Distributiewet 1939, de Prijsoordrijvings- en Hamsterwet 1939 en de afd. Voedselvoorziening in Oorlogstijd van het Min. van Econ. Zaken, uitgegeven van 25 Augustus 1939 tot 12 September 1939.

\* \* \*

*Normaalbladen en ontwerpnormaalbladen.* Door de hoofdcommissie voor de normalisatie in Nederland zijn o.a. vastgesteld de keuringseisen voor *gasmaskers* (chemische en mechanische keuringseisen voor gasmaskers, bestemd voor de burgerbevolking en voor industrieel gebruik; eisen voor elastieken band voor gasmaskers): N 892.

Voor publicatie ter critiek werden o.a. goedgekeurd de volgende ontwerp-normaalbladen:

- V 1001 Keuringsvoorschriften voor gevulcaniseerde rubber. (In-deeling der rubbersoorten naar het gebruik. Eisen betreffende de mechanische en elektrische eigenschappen en de bestendigheid. Uitvoering der keuringsproeven).
- V 1159—V 1161 Cement en kalk. (Monsterneming. Chemisch onderzoek).
- V 1235, V 1236. Minerale oliën. Bepaling van het troebelingspunt. (Beschrijving van het te gebruiken toestel en voorschriften voor de uitvoering van de proef. Voorschriften voor den te gebruiken thermometer).
- V 1239, V 1240. Rubber transportbanden. (Samenstelling, afmetingen en keuringseisen van rubber transportbanden. Uitvoering van de keuringsproeven).

Deze uitgaven zijn verkrijgbaar bij het Centraal Normalisatie-Bureau, Willem Witsenplein 6, 's-Gravenhage, ook door tusschenkomst van den Boekhandel.

\* \* \*

De Gas- en Fuel Division van de Amer. Chem. Society heeft van 11 tot 15 September te Boston (Mass.) een symposium gehouden, gewijd aan de verbranding van vaste brandstoffen. Ing. D. J. W. Kreulen had op verzoek een verhandeling ingezonden over „The relation of coal properties and physical constants”. Hierin zijn de onderzoeken, die op het gebied van de classificatie en oxydatie van steenkool in zijn laboratorium werden verricht (en in verschillende tijdschriften zijn verschenen) met nieuw materiaal samengevat.

Het gehalte aan vluchtige stoffen van een steenkool wordt als classificatiekenmerk verworpen. In plaats daarvan wordt het activiteitsverloop van de reactie humusstoffen + zuurstof → humuszuren gebezigd. De mathematische analyse van dit verloop voert enerzijds tot de activeeringsenergie, anderzijds tot een factor, die in verband staat met den gemiddelden botsingsdiameter van het steenkoolmolecuul (Kreulen, Krijgsman en ter Horst). De resultaten kunnen ook in verband worden gebracht met de technische eigenschappen van steenkool, zooals verbranding, vertering, broei en cokesvorming. Bovendien blijkt het, indien men Engelsche kolen vergelijkt met Westfaalsche, dat er een verschuiving bestaat wat den inkolingsgraad van beide steenkoolbakkens betreft; dat wil zeggen, dat de Engelsche kolen, bij gelijk gehalte aan vluchtige bestanddeelen, een hooger inkolingsgraad hebben bereikt dan de Westfaalsche kolen. Tenslotte bleek het mogelijk een inzicht te verkrijgen inzake de gemiddelde stijging van de molecuulgrootte van steenkool bij toenemende inkolings. Het is zeer waarschijnlijk, dat de toeneming der inkolings van het stadium vlamkool tot het stadium vetkool met een stijging der molecuulgrootte van de orde 100 gepaard gaat.

\* \* \*

*Een rubber-eeuwfeest.* Het vulcanisatie-procédé van rubber bestaat 100 jaar. Aan deze gebeurtenis en aan den uitvinder van het proces Charles Goodyear wijdt „Rubber” van September 1939 een zeer lezenswaardig jubileumnummer, met Prof. Dr. Ir. H. C. J. H. Gelissen, Prof. Dr. Ir. A. van Rossem en drs. A. van Royen als auteurs.

\* \* \*

*Wij ontvingen* \*): International Tin Research and Development Council, Report for 1938, May 1939. Notes on soldering of lead pipes and sheet metals publication 93 of The International Tin Research and Development Council. Electro-Tinning, publication 92 of The International Tin Research and Development Council. Rubber in huis, Uitgave van de Rubberstichting, 1939. Foote-Prints, Volume Twelve, No. 1, June 1939. Keuringsdienst van Waren voor het gebied Rotterdam, jaarverslag 1938. Verslag van den keuringsdienst van Waren voor het gebied 's-Gravenhage over het jaar 1938. Kort verslag van het bodemkundig instituut te Groningen over 1938. Keuringsdienst van waren. 1e bijlage, 1938 verslag van de gemeente Utrecht. Verslag van den Keuringsdienst van Waren in het gebied Enschede gedurende het jaar 1938. Verslag der Chemisch-Technische Afdeling van het proefstation voor de Java-suikerindustrie te Pasoeroean over het jaar 1938. Botercontrôlestation „Noord-Holland” te Alkmaar, verslag over het jaar 1938. Kaascontrôlestation „Noord-Holland” te Alkmaar, verslag over het jaar 1938. N.V. Polak & Schwarz's Essencefabrieken, Zaandam (Holland), April—Juni 1939. Overdrukken uit het Maandschrift van het Centraal Bureau voor de Statistiek; De katoen- en linnennijverheid, 1938; Tricotagefabrieken, 1938; Wolnijverheid, 1938; Cacao- en chocolade-fabrieken, 1938; Papierfabrieken, 1938.

#### TER BESPREKING ONTVANGEN BOEKEN.

(aanvragen te richten tot de redactie).

- K. H. Bauer, Massanalytische Methoden des deutschen Arzneibuches 6. Die Lehrapotheke, Band 2. Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig, 1939, 14 × 22 cm, 40 pp., Ausland RM. 1.50.
- A. F. Baumann, Das farbige Leica-Buch. Die Farbenphotographie, ihre Technik und ihre Möglichkeiten. Knorr & Hirth G.m.b.H., München, 1938, 22 × 25 cm, 56 pp., 90 farb. Abb. auf Tafeln, RM. 12.50.
- H. G. Bimmerman, Hard rubber compounding. E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Report No. 39—1, Wilmington, Delaware, 1939, 16 × 24 cm, 16 pp.
- J. Bekk, Dr. Phil., Dr. Ing., Grondbeginselen der kleurenphotografie. G. H. Bührmann's Papiergroothandel N.V., Amsterdam, 1939, 16 × 24 cm, 24 pp.
- K. Berlet, G. Ritter und C. Pfaundler, Arzt und Luftschutz. Verlag Ludwig Knelle, Ludwigshafen a. Rh., 1939, 15 × 21 cm, 398 pp.
- E. Beutel, Bewährte Arbeitsweisen der Metallfärbung. Ein Werkstättenbuch für gewerbebetreibende Industrielle und Künstler, 3. Aufl. W. Braumüller, Universitäts-Verlagbuchh. G.m.b.H., Wien und Leipzig, 1939, 13 × 19 cm, 96 pp., RM. 1.20.
- A. Doemens—A. Doemens, Leitfaden der Physik mit besonderer Berücksichtigung des Braugewerbes. 4. Auflage. R. Oldenbourg, München-Berlin, 1939, 16 × 24 cm, 169 pp., 111 Abb., RM. 9.—.
- Echtheitskommission der Fachgruppe für Chemie der Farben- und Textilindustrie im Verein Deutscher Chemiker, Verfahren, Normen und Typen für die Prüfung und Beurteilung der Echtheitseigenschaften von Färbungen auf Baumwolle, Wolle, Seide, Viskosekunstseide und Acetatkunstseide. 8. Ausgabe. Verlag, Chemie, G.m.b.H., Berlin W. 35, 1939, 15 × 24 cm, 60 pp., Ausland RM. 2.70.
- K. Geisler, Grundlagen der Chemie für Ingenieure. 5. Auflage. Dr. Max Jänecke Verlagbuchh., Leipzig, 1939, 14 × 21 cm, 190 pp., RM. 3.—.
- H. Graupner, Elixiere des Lebens. Von Hormonen und Vitaminen. Deutscher Verlag, Berlin, 1939, 13 × 20 cm, 260 pp., RM. 2.80, geb. RM. 3.80.
- H. Hadert, Holzkonservierung. Elsners Chemische Taschenbücher, Band 16. O. Elsner Verlagsges., Berlin, 1939, 12 × 18 cm, 167 pp., 48 Abb., RM. 3.60.
- W. Hanle, Künstliche Radioaktivität und ihre kernphysikalischen Grundlagen. G. Fischer, Jena, 1939, 15 × 24 cm, 114 pp., 40 Abb., 7 farb. Tafeln, RM. 12.—.
- H. J. Harkort, Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Pulvern, insbesondere von Portland-Zementen. Forschungsarbeiten aus dem Strassenwesen, Band 15. Volk und Reich Verlag, Berlin, 1939, 16 × 24 cm, 61 pp., RM. 1.40.
- R. Heinze, M. Marder und G. Elsner, Über die Kälte- und Wasserbeständigkeit von Alkoholkraftstoffen. Beihefte zu der Zeitschrift des Vereins Deutscher Chemiker, Nr. 30. Verlag Chemie, G.m.b.H., Berlin W. 35, 1938, 23 × 31 cm, 24 pp., RM. 1.95.

\*) De hier opgenomen publicaties worden gaarne aan belangstellenden afgestaan.



- Jahrbuch des deutschen Chemiewerker. 1940. 3. Jahrgang. Verlag der Deutschen Arbeitsfront, G.m.b.H., Berlin, 1939, 11×16 cm, 268 pp., RM. 0.90.
- E. Karsten, Neuzeitliche Lacke und ihre Anwendung. Verlag G. D. W. Callwey, München, 1939, 13×20 cm, 64 pp., RM. 2.—
- A. Konrad, Die Ursache der chemischen Verwandtschaft, Ulrich Mosers Verlag, Graz—Leipzig, 1938, 13×19 cm, 24 Abb., RM. 3.80.
- J. Mees, Repetitorium der Pharmakologie. Verlag Rudolph Pfau, Berlin N.W. 7, 1937, 15×23 cm, 103 pp., RM. 4.20.
- O. Merz, Neuere Lösungsmittel und Weichmachungsmittel. Verlag W. Pansegrau, Berlin-Wilmersdorf 1, 1939, 12×19 cm, 64 pp., RM. 2.80.
- Fr. Müller, Die Papierfabrikation und ihre Maschinen. II. Band, 2. Auflage. Die Papiermaschinen, nebst Karton- und Pappmaschinen, sowie die Fertigstellung des Papiers. Gütters-Staib Verlag, Biberach-Riss (Württ.), 1938, 21×29 cm, 570 pp., 363 Abb., Ausland: RM. 36.—

## CORRESPONDENTIE ENZ.

Men vraagt, of het *beschimmelen* van gobelins, karpetten en meubelstoffen nog op andere wijze verhinderd kan worden dan door droog houden.

## NEDERLANDSCHE BIBLIOGRAPHIE.

- H. G. K. Westenbrink, Het laboratorium van de Noorsche conservenindustrie. Voeding 1, 47 (1939).
- J. Rinse, W. H. G. Wiebols en H. V. Takes, De zwelling van olielakfilmen in water. Verfkroniek 11, 241 (1938).
- J. A. Plaizier, Eenige nieuwe toepassingen van asfalt-rubbermengsels. Rubber 1, 5 (1939).
- N. J. A. Groen en P. van der Wielen, Over de bepaling van strychnine en brucine in mengsels van beide. Pharm. Weekblad 1, 3 (1939).
- D. J. van Wijk, Toepassing van rubber in het waterleidingbedrijf. Water 22, 225, 233 (1938).
- D. J. van Wijk, Rubberringen voor gasleidingen. I. Het Gas 58, 317 (1938); II. Rubber 2, 7 (1939).
- J. A. Plaizier, Asfalt-rubber-mengsels in den wegenbouw. Wegen 15, 1 (1939).
- J. A. M. van Liempt, De betekenis van kwiklampen met fluoresceerende ballon voor de fotografie. Philips Technisch Tijdschrift 4, 28 (1939).
- G. Berkhoff en M. F. van der Bout, Quantitatieve bepaling van het NO-gehalte van steenkooldestillatiegassen. Het Gas 59, 53 (1939).
- J. H. M. Winters, Synthetische geneesmiddelen. Pharm. Tijdschrift Ned. Indië 15, 369 (1938).
- S. F. Bohlken, Eenige opmerkingen betreffende de absorptie van gassen in vloeistoffen. Het Gas 59, 76 (1939).
- J. Rinse en H. V. Takes, De wateropname van lijnolieverven. Verfkroniek 12, 26 (1939).
- E. F. M. Schrijver, De pharmacologische werking van enkele in de verfindustrie gebruikelijke oplosmiddelen. Verfkroniek 12, 44 (1939).
- A. van Rossem, Het systeem latex-kolloidale klei, zijn eigenschappen en toepassingen. Verfkroniek 12, 52 (1939).
- J. van Loon, De bescherming van staal tegen zeewater. Verfkroniek 12, 65 (1939).
- D. J. van Wijk, De bepaling van het gehalte aan grove bestanddelen in poedervormige verfstoffen. Verfkroniek 12, 68 (1939).
- G. A. Brender à Brandis, Kunstmatig drogen van gas met cokes als brandstof. Het Gas 59, 91 (1939).
- J. A. van Dijk, Eenige opmerkingen betreffende de absorptie van dampen in vloeistoffen. Het Gas 59, 92 (1939).
- H. van der Veen, Over de corrosie van niet-ijzer metalen in den bodem en de beschermende werking van metallische dek-lagen op ijzer. Het Gas 59, 150 (1939).
- J. G. de Voogd en A. van der Linden, Koolmonoxyde in tabaks-rook. Het Gas 59, 165 (1939).
- H. van der Veen, Over corrosie van gasleidingen in den bodem en de bescherming hier tegen. Het Gas 59, 167 (1939).
- H. C. A. Holleman, De fabricage van edelgassen. Philips Technisch Tijdschrift 4, 136 (1939).
- J. A. M. van Liempt en P. Leydens, De betekenis van een constante toptijd bij bliksemlichtlampen. Philips Technisch Tijdschrift 4, 157 (1939).
- C. Meyer, De beste pH voor tuinbouwgewassen. Korte mededeeling van het Rijkslandbouwproefstation te Groningen No. 81.
- F. van der Pauw, De bemestingswaarde van „geammoniseerd superfosfaat“ („ammoniated superphosphate“, „Kalkammonphosphaat“, „Kalkammonphos-Phatsalpeter“, „Kampdünger“, „Superam“). Landbouwkundig Tijdschrift 51, 5 (1939).
- P. G. Meyers, Eenige beschouwingen over het vraagstuk der groenbemesting. Korte mededeeling van het Rijkslandbouwproefstation te Groningen, No. 83, Januari (1939).
- G. M. Graay en R. F. A. Altman, Opmerkingen naar aanleiding van de methode van Roberts voor de analyse van rubber. Archief Rubbercultuur 22, 223 (1938).
- J. P. Spruyt en G. M. D. Vogelsang, Over ascorbinezuuroxydase. Pharm. Tijdschrift Ned.-Indië, 16, 77 (1939).
- A. E. van Arkel, Atomen en moleculen. Voordracht gehouden in de Maatschappij „Diligentia“ te 's-Gravenhage.
- R. Hooykaas, Het hypothesebegrip van Kepler. Orgaan der Christelijke Vereeniging van Natuur- en Geneeskundigen in Nederland (1939).
- Hoofdc commissie voor de Normalisatie in Nederland: Verbladen. Verfkroniek 12, 69 (1939).
- E. Cohen en W. A. T. Cohen-de Meester, Acute metaalziekten en het corrosieprobleem. De Ingenieur 54, Mk. 11 (1939).
- J. A. A. Ketelaar, Electronendiffractie in gassen. II. De structuur van vrije moleculen en den aard der chemische bindingen. Nederl. Tijdschrift Natuurkunde 5, 233—252 (1938).
- J. A. A. Ketelaar, Electronendiffractie in gassen. II. De structuur van vrije moleculen en den aard der chemische bindingen. Nederl. Tijdschrift Natuurkunde 5, 129—145 (1938).
- N. J. Stekelburg, Strijdgassen. Pharm. Tijdschrift Ned.-Indië 16, 34 (1939).
- J. D. H. Hubers van Assenraad, Jaarverslag van het Militair Scheikundig Laboratorium te Bandoeng over het jaar 1937. Pharm. Tijdschrift Ned.-Indië 16, 22, 44 (1939).
- J. H. Stadelman van Escholz, Adsorptie en chromatographie. Pharm. Tijdschrift Ned.-Indië 16, 105, 137 (1939).
- A. de Clercq en H. Pinte, Scheikundig onderzoek van pharmaceutische peptonen. Pharm. Tijdschrift (voor Vlaanderen) 16, 128 (1938).
- H. T. Liem, Onderzoek van terbolan in putwater. Pharm. Tijdschrift 16, 149 (1939).
- E. C. Noyons, Quantitatieve bepaling van natrium in bloedserum. Pharm. Weekblad 76, 307 (1939).
- E. I. van Itallie, Uit de geschiedenis der Militaire Pharmacie in Nederland. Over de militaire apothekers. Pharm. Weekblad 76, 349 (1939).
- E. I. van Itallie, Over de militaire apothekers. IV. Pharm. Weekblad 76, 397 (1939).
- T. Y. Kingma Boltjes en mej. H. van Elden, Is sterilisatie door middel van zwavelkoolstof en chloroform mogelijk? Pharm. Weekblad 76, 445 (1939).
- N. Schoorl, Quantitatieve bepaling van calcium door middel van loretine. Ibid. 76, 620 (1939).
- N. Schoorl, Over droogmiddelen ter vervanging van ongebluschte kalk. Pharm. Weekblad 76, 576 (1939).
- J. Ph. Pfeiffer, Boekbespreking: Broese van Groenau. De creosoteering van beukenhout en de factoren die daarop invloed uitoefenen. De Ingenieur 54, Mk 9 (1939).
- J. Ph. Pfeiffer, Blik voor de conservenindustrie. De Ingenieur 54, Mk. 10 (1939).
- W. P. Jorissen, Levensbericht van J. J. van Laar (11 Juli—9 December 1938). Jaarboek Koninklijke Nederl. Akad. Wetenschappen Amsterdam 1938—1939.
- R. S. Datuma, Een eenvoudige methode ter bepaling van de verdampingssnelheid van vloeistoffen. Verfkroniek 12, 110 (1939).
- D. Cannegieter, Het ontvlammingspunt van mengsels van lakbenzine en solvent naptha. Verfkroniek 12, 112 (1939).
- F. A. van Baren, Mineralogisch en chemisch onderzoek van kristallijne kleibestanddelen. De Ingenieur Ned.-Indië 6, IV, 29 (1939).
- D. J. Hissink, Indeling en benaming van Nederlandsche landbouwgronden. Landbouwkundig Tijdschrift 51, 129 (1939).
- P. Sorgdrager, Indische kruidenmengsels. Pharm. Tijdschrift Ned.-Indië 16, 169, 201 (1939).
- E. F. M. Schrijver, Grepen uit de vakliteratuur. Verfkroniek 12, 128 (1939).
- D. J. Hissink en J. van der Spek, Bijdrage tot de kennis van knikgrond. Verslagen van landbouwkundige onderzoekingen, No. 44 (17) B.
- J. G. de Voogd, Een bron van ongelukken. Het Gas 59, 238 (1939).
- J. Ph. Pfeiffer, Enkele nieuwe gegevens over de constitutie van asphaltbitumina. De Ingenieur 54, Mk. 41 (1939).
- W. Spoon en Wa. M. Sessler, Drijfvermogen van met parafine geconserveerd balsa-hout. De Indische Mercur 62, 289 (1939).



- W. Spoon en Wa. M. Sessler, Het begrip „Java-kapok” van de Nederlandsche Warenwet. Ibid. 62, 323 (1939).  
 M. J. van der Wal, Overzicht van verleende Nederlandsche octrooien in de lak-, verf- en vernisindustrie vanaf 1929. Verfkroniek 12, 142 (1939).  
 H. Mulder, Over kaaswas en eenige andere middelen, die kunnen dienen tot bescherming van de kaaskorst. Ned. Weekblad Zuivelbereiding en -Handel, 11 en 18 Juli 1939.  
 H. L. Matthijsen, De katalytische invloed van metalen op de veroudering van smeeroil voor dieselmotoren. De Ingenieur 54, V. 57 (1939).

### VRAAG EN AANBOD.

Plaatsing geschiedt alleen voor leden der  
 Nederl. Chem. Vereeniging.

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

#### Ter overneming gevraagd:

- H. Ost, Lehrb. d. chem. Technologie.  
 J. Hammes, Galvanostegie en galvanoplastiek.  
 J. F. Oss, Leerb. d. warenkennis en technologie.  
 Gattermann, Praxis d. org. Chemikers, uitg. vóór 1914.

#### Ter overneming aangeboden:

- Analyse-quarz-lamp Hanan, 220 Volt gelijkstroom.  
 Handel. Ned. Natuur- en Geneesk. Congres, 1917—1933.  
 v. Oss, Warenkennis en technologie, 1927.  
 Karrer, Lehrb. d. org. Chem., 3e dr., 1933.  
 Ada Prins, Beknopte leidr. v. d. qual. chem. analyse, 3e dr., 1930.  
 P. Walden, Elektrochemie nichtwässriger Lösungen, 1924, 515 pp.  
 P. Walden, Molekulargrößen v. Elektrolyten, 1923, 350 pp.  
 Crystal structure and chem. constitution; discussion Faraday Soc., 1929, 167 pp.  
 The present position of the theory of ionisation; discussion Faraday Soc., 1919, 178 pp.  
 P. Debye, Dipolmoment u. chem. Struktur, 1929, 134 pp.  
 Activation et structure des molécules; rapp. et discuss., réunion internat. d. chim. phys., 1929, 572 pp.  
 N. V. Sidgwick, The electronic theory of valency, 1927, 310 pp.  
 V. Rothmund, Löslichkeit u. Löslichkeitsbeeinflussung, 1907, 196 pp.  
 H. T. S. Britton, Hydrogen ions, 1929, 515 pp.  
 E. Rabinowitsch u. E. Thilo, Periodisches System, Geschichte u. Theorie, 1930, 302 pp.  
 R. O. Griffith and A. McKeown, Photoprocesses in gaseous and liquid systems, 1929, 691 pp.  
 R. Müller, Elektrochemie d. nichtwässr. Lösungen, 1923, 116 pp.  
 E. Müller, Elektrochem. Praktikum, 4. Aufl., 1924, 264 pp.  
 Rapp. et discuss. sur des questions d'actualité, III, Inst. internat. Solvay, 1928, 562 pp.  
 H. I. Waterman en F. Goudriaan, Handleiding b. d. pract. oef. i. h. scheik. lab.: anal. scheik., 1928, 109 pp., 3e druk.  
 E. F. Russ, Die Elektrometallöfen, 1922, 161 pp.  
 A. Thiel, Physikochem. Praktikum, 1926, 380 pp.  
 J. E. Verschaffelt, Thermostatica, 1933, 472 pp.  
 J. Plotnikow, Allgem. Photochemie, 1920, 729 pp.  
 S. Arrhenius, Theories of chemistry, 1907, 212 pp.  
 F. H. Getman, Laboratory exercises in phys. chemistry, sec. ed., 1908, 285 pp.  
 F. Haber, Thermodynamics of techn. gas-reactions, 1908, 356 pp.  
 S. Arrhenius, Das Werden der Welten, 1908, 208 pp.  
 Th. W. Richards, Exper. Untersuch. u. Atomgewichte, 1909, 890 pp.  
 R. Lorenz u. F. Kaufler, Elektrochemie geschmolzener Salze, 1909, 84 pp.  
 F. Foerster, Beiträge z. Kenntnis d. electrochem. Verhaltens d. Eisens, 1909, 83 pp.  
 R. Abegg u. O. Sackur, Physik.-chem. Rechenaufgaben, 1909, 104 pp.  
 H. Beckurts, Die Methoden d. Massanalyse, I, II, III, 1910—1913, 1112 pp.  
 W. A. Roth, Exercises in phys. chemistry, 1909, 196 pp.  
 M. Le Blanc, Die elektromot. Kräfte d. Polarisation, 1910, 79 pp.  
 O. Bender, Laboratoriumstechnik, 1909, 149 pp.  
 C. J. Woodward, Five-fig. logarithms and tables f. chemists 1910, 70 pp.  
 A. G. Betts, Bleiraffination durch Elektrolyse, 1910, 286 pp.  
 E. Audibert, Les carburants, I: L'essence, 1936, 181 pp.  
 H. Schwarz, Die Mikrogasanalyse und ihre Anwendung, 1935, 286 pp.

- G. B. Kistiakowsky, Photochemical processes, 1928, 270 pp.  
 L. Michaelis, Practical physical and colloid chemistry, 1925, 195 pp.  
 Report of the Amer. comm. on electrolysis, 1921, 204 pp.  
 W. Kopaczewski, Les ions d'hydrogène, 1926, 322 pp.  
 L. Michaelis, Praktikum d. physik. Chem. insbesondere d. Kolloidchemie, 1926, 198 pp.  
 R. Lüpke, Grundzüge d. Elektrochemie auf exper. Basis, 3. Aufl. 1899, 286 pp.  
 F. Kohlrausch u. L. Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte, 1898, 211 pp.  
 Handel. Ned. Natuur- en Geneesk. Congres I (1887)—XXVII (1939).  
 Maandblad v. Natuurwetensch. I (1870—'71)—XXII (1898).  
 H. W. Bakhuis Roozeboom, Heterogene Gleichgewichte, II, 1, 467 pp.; II, 2 (Buchner), 226 pp.; II, 3 (Aten), 198 pp.; III, 1 u. 2 (Schreinemakers), 312 + 348 pp.  
 J. H. van 't Hoff, Lois de l'équilibre chimique dans l'état dilué, gazeux ou dessous, Stockholm, 1886, 58 pp. (kwarto).

### Economische Berichten.

Nadere inlichtingen verstrekt het Bureau der Vereeniging van de Nederlandsche Chemische Industrie, Laan Copes van Cattenburch 16, Den Haag<sup>1)</sup>.

#### Uruguay.\*

*Invoerdocumenten.* In een vorig bericht is medegedeeld, dat alle zendingen goederen naar Uruguay vergezeld moeten gaan van de bijbehorende wissels en van ten minste één exemplaar van het cognossement in originali, van het certificaat van oorsprong en van de handelsfactuur. Ter verduidelijking hiervan diene, dat deze regeling slechts van toepassing is op die zendingen, ten aanzien waarvan aan den invoer voorafgaande vergunningen, z.g. „permisos previos” aangevraagd worden na 1 September 1939 en op goederen, welke nog besteld dienen te worden. De onderhevige regeling geldt dus niet voor zendingen, ten aanzien waarvan een „permiso previo” is verleend vóór 1 September 1939 voor goederen, waarvoor op genoemden datum nog geen „permiso previo” verleend was, doch welke goederen zich in het douane-entrepôt of zeilende bevonden vóór 1 September 1939. De vermelde documenten dienen uit het buitenland rechtstreeks aan de banken in Uruguay te worden gezonden. Indien evenwel geen documentaire wissel wordt gezonden, staat het den banken vrij de documenten in ontvangst te nemen van de vertegenwoordigers van de buitenlandsche firma's of van de importeurs zelf. De banken mogen niet tot afgifte van deviezen overgaan, alvorens zij in het bezit zijn van de wissel en van de overige hiervoor genoemde documenten. Voor zendingen per post gelden dezelfde bepalingen; hierbij vervangt evenwel de postpakketkaart het cognossement. De onderhevige regeling is niet van toepassing op invoer in Uruguay over land.

#### Rijksdistributiebureau.

*Zeep.* De Minister van Economische Zaken brengt ter kennis van ingeschrevenen bij de sectie „Zeep” van het Rijksbureau voor Chemische Producten, dat de directeur van genoemde sectie de dispensatie van het verbod voor fabrikanten en importeurs tot het verkoopen en afleveren van zeep heeft verlengd tot 5 Oct. a.s. Voor genoemde categorieën is derhalve tot dien datum voor het verkoopen of afleveren van alle soorten zeep tot hoeveelheden, gelijk aan 1/13 van de door de betreffende onderneming in het eerste halfjaar van 1939 verkochte onderscheidenlijk afgeleverde hoeveelheid zeep nog geen vergunning van den directeur vereischt.

*Beenderen.* Voor ingeschrevenen bij de sectie „Beenderen” van het Rijksbureau voor Chemische Producten is de algemeene dispensatie van het verbod van be- of verwerken van beenderen verlengd tot 6 October a.s. te 24 uur. Voor den nieuwen termijn (22 Sept.—6 October), is echter het be- of verwerken (alsmede het doen be- of verwerken) van beenderen zonder vergunning van den directeur van genoemd bureau slechts toegelaten tot ten hoogste 1/13 van de hoeveelheden, welke door de betreffende ondernemingen in het eerste halfjaar van 1939 zijn be- of verwerkt.

<sup>1)</sup> De met \* gemerkte berichten zijn ontleend aan gegevens, verstrekt door den Economischen Voorlichtingsdienst van het Departement van Economische Zaken.