

CHEMISCH WEEKBLAD

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

Redactie-Commissie: Dr. C. A. Lobry de Bruyn, voorzitter, Dr. T. van der Linden, secretaris, Dr. C. Groeneveld,
Dr. Ir. J. A. M. van Liempt, M. D. Rozenbroek en Prof. Dr. J. P. Wibaut.

Verantwoordelijk Redacteur: Dr. T. VAN DER LINDEN, 's-Gravenhage, tel. 721636.

Redactie bureau: 's-Gravenhage, Willem Witsenplein 6, telefoon 774520.

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

INHOUD: Mededeelingen van het Secretariaat. — Aan de Ingenieurs en Industrieelen, Leden van de Nederl. Chemische Vereeniging. — Aangeboden betrekkingen, werk, subsidies, enz. — Gevraagde betrekkingen. — Prof. Dr. J. M. Bijvoet, Dr. N. H. Kolkmeijer. — J. de Jonge, Deuterium in de organische chemie. II. — Boekaankondigingen. — Chemische Kringen. — Personalía, enz. — Correspondentie, enz. — Dr. C. Groeneveld, Publicaties van samenvattend karakter uit de literatuur. — Vraag en Aanbod. — Economische berichten.

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

VERANDERINGEN EN AANVULLINGEN VAN DE LEDENLIJST 1940.

- Blz. 24: Almoes (Ir. H. J. A.), Tilburg; Gerard de Bondtstr. 14, scheik. b. Swagemakers-Caesar wollenstoffen.
„ 26: Bartstra (Dr. E. A. C.), Amsterdam-O., Middenweg 36, scheik. b. d. B. P. M.
„ 34: Bijl (J. P.), arts, corr. adres: Leiden, 1e Binnenvestgracht 22.
„ 47: Hackmann (Dr. J. Th.), Heiloo, Rijksstraatweg A 546.
„ 48: Hartogensis (H.), chem. cand., den Haag, Weissenbruchstraat 239.
„ „ Hasselt (Ir. Rolf van), Tonden bij Voorst, „de Hobe-rink“, octrooi-gemachtigde.
„ 49: Hekker (Ir. Th.), den Haag, Bankastraat 3.
„ 55: Jong (E. J. de), ap., den Haag, Heemskerkstraat 20.
„ „ Jong (drs. J. de), Mijsheerenland (Z.-H.), A 7.
„ 63: Liebert (Ir. J. L.), Delft, van Heemstrastraat 27, scheik. b. d. artillerie-inr.
„ 65: Mac Gillavry (Mej. Dr. C. H.), Amsterdam-C., Keizersgracht 18A.
„ 68: Meyer (Mej. dra. J.), Haren (Gr.), Rijksstraatweg 219, leerars.
„ 69: Mulder (D.), chem. cand., Zaandam, Herderstraat 13.
„ 74: Pezy-Brand (Mevr. Ir. J.), Amsterdam-C., Nic. Witsenstraat 16.
„ 80: Sarluy (drs. A.), Hilversum, Elzenlaan 45.
„ 83: Sjollema (drs. F.), Zaandam, P. L. Takstraat 24.
„ 84: Soberski (Ir. L.), Vlissingen, Boulevard Bankert 8, scheik. b. N.V. Vlismar.
„ 91: Verhoef (Ir. M.), den Haag, Adelheidstraat 92.

Het spreekuur van den Secretaris des Maandags van 1 h 30 tot 3 h is tot nader bericht vervallen; ook het spreekuur Donderdags van 1 h 30—3 uur (Commissie T. en C.) wordt voorloopig niet gehouden.

In het algemeen zal de Secretaris echter na voorafgaand overleg te spreken zijn.

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

Aan de Ingenieurs en Industrieelen, Leden van de Nederl. Chem. Vereeniging.

In „De Ingenieur“ van 19 Juli j.l. kunt U onder den titel „Technische Studenten in zorg“ een oproep vinden om materielen steun aan die technische studenten, die door de huidige

omstandigheden in zoodanigen financieelen nood zijn gekomen, dat zij hunne studie niet zullen kunnen voortzetten.

Die oproep richt zich tot alle ingenieurs en industrieelen en gaat uit van het gezonde principe, dat geen hulp zoo effectief is als die *in eigen kring*. De Vereeniging van Delftsche Ingenieurs (Secretariaat: Princessegracht 23, den Haag) heeft zich daarom bereid verklaard, bijdragen in ontvangst te nemen en op de billijkste wijze te verdeelen. Zij wordt dus het centrale orgaan voor de hulpverlening. Twee middelen worden in het bijzonder aangegeven, t.w. ten eerste, bijdragen in geld, liefst voor enkele jaren achtereen en ten tweede, de bereidverklaring van ingenieurs, woonachtig in de omgeving van Delft (den Haag, Rotterdam, Rijswijk, Voorburg, etc.) om een student in eigen gezin op te nemen en volledig voor diens studie en levensonderhoud te zorgen.

Ondergeteekende meent goed te doen op deze actie hier ter plaatse de aandacht te vestigen. Wij, chemici, hebben indertijd op krachtige en doelmatige wijze onze eigen werkloozen gesteund. Laten wij thans toonen ook voor onze eigen studenten financiële offers te willen dragen. De nood is zeer groot; laat ons toonen nog steeds den ouden gemeenschapszin te bezitten!

Prof. Dr. C. J. VAN NIEUWENBURG,
Rector van de Techn. Hoogeschool.

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

Voor microbiologisch researchwerk wordt gevraagd bij voorkeur vrouwelijk jong chemicus. Zie verder de advertentie in No. 27.

Rijksvezeldienst te Delft vraagt een scheikundig ingenieur. Zie verder de advertentie in No. 27.

Chemische fabriek zoekt voor spoedige indiensttreding een jong chemicus. Zie verder de advertentie in No. 29.

Gevraagde betrekkingen ¹⁾.

No. 576. Scheikundig ingenieur, 25 jaar, diploma Delft 1939, zoekt tengevolge van demobilisatie een passenden werkkring.

Bij voorkeur zag hij zich geplaatst als leeraar of als „Research-worker“. Beschikt over uitstekende referenties en heeft 1 jaar practijk als leeraar scheikunde en natuurkunde bij het middelbaar technisch onderwijs.

No. 603. Chem. drs., 26 jaar, richting fysische chemie, met belangstelling voor organische en physiologische problemen zoekt betrekking.

No. 615. Chem. dra., 28 jaar, kunnende typen, door de tijdsomstandigheden zonder betrekking, zoekt administratieven werkkring, reeds 1 jaar practijk in chemische fabriek, aanleg voor organisatorische werkzaamheden.

No. 616. Diplom-Ingenieur, 24 jaar, gedemobiliseerd vaandrig, fysische chemie, uitstekende referenties, zoekt werkkring.

No. 627. Jong chem. drs. assistent R.U., colloïdchemisch en analytisch onderlegd, zoekt betrekking.

No. 629. Scheik. ing. 28 jaar, zoekt, eventueel als opzichter, een werkkring in de Ned. Chem. Industrie.

***) Men raadplege ook steeds de advertenties.

¹⁾ Plaatsing gratis voor leden.

Brieven te richten tot de Chem. Arbeidsbeurs, 's-Gravenhage, Willem Witsenplein 6 (met ingesloten porto voor doorzending).

Men wordt verzocht dadelijk bericht te zenden, indien de plaatsing niet meer noodig is.

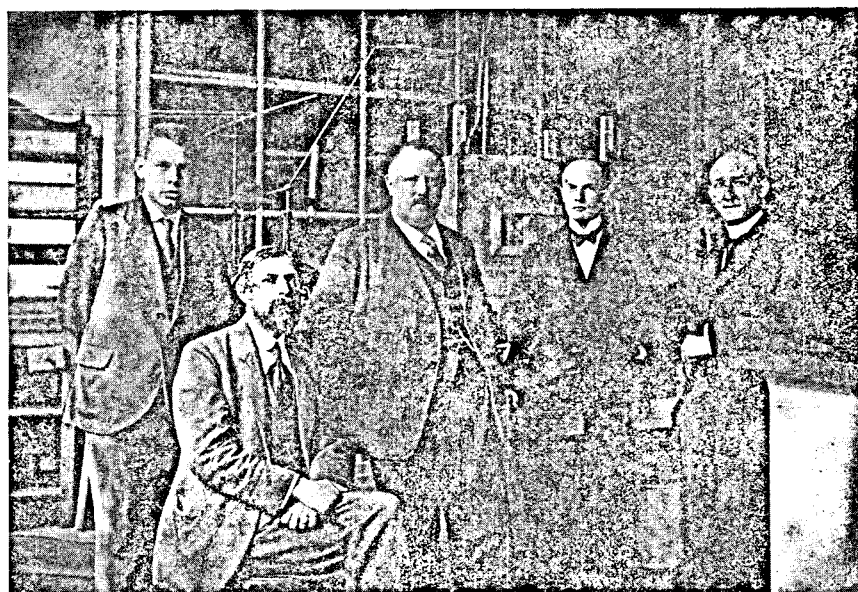
53:92 K

DR. N. H. KOLKMEYER.

Den 26sten Juli heeft Dr. N. H. Kolkmeijer zijn 65sten verjaardag gevierd en daarmee officieel afscheid moeten nemen van ons Hooger Onderwijs, in welks dienst hij zijn geheele leven gesteld heeft. Wij, zijn vrienden en leerlingen, weten, dat het sterk tegen den oprechten wensch van den scheidende is, hem openlijk op eenige wijze van onzen grooten dank te getuigen. Hij moge het ons vergeven, wanneer wij dit toch met een paar woorden hier doen: het zou ons zelf later te zeer verdrieten, wanneer wij op dit moment *elke* uiting onderdrukten.

Duizenden van leerlingen werkten onder Kolkmeijer op het Natuurkundig Laboratorium van Prof.

in diamant hun bindingskringen doorloopen. Naast vele belangrijke structuuranalyses uit dezen eersten tijd, waarin nog niet kon worden gesteund op de resultaten van tal van voorbeelden, noemen wij van de door hem behandelde theoretische problemen o.a. dat naar de geldigheid der wet van Friedel (betreffende de aequivalentie van reflectie aan vlak en „tegen“-vlak), en uitgebreide studies over de door hem ontwikkelde „tijdruimtesymmetrie“. Problemen als dit laatste hadden zijn volle liefde. Weer op gansch ander gebied vinden we een artikel over de bewegingsvergelijkingen van Hamilton, waarna zijn onderzoekingen zich in hoofdzaak in dienst stellen van de problemen uit het van 't Hoff Laboratorium, als medewerker van Prof. Ernst Cohen. En wel door de ontwikkeling van een uiterst nauwkeurige techniek voor de bepaling van dichtheden langs



Groep uit het Laboratorium voor natuurkunde en physische scheikunde der Veeartsenijkundige Hoogeschool, Winter 1919.

Bijvoet.

Kolkmeijer.

Keesom.

Karssen.

De Smedt.

Sissingh te Amsterdam — de beste der tegenwoordige oudere medici, leerlingen der Amsterdamsche Universiteit, repeteerden bij Kolkmeijer! — later op het Laboratorium voor natuurkunde en physische scheikunde der Veeartsenijkundige Hoogeschool — het is mij bekend, dat Keesom nog steeds gaarne terugdenkt aan de kleine enthousiaste werkgroep, die aldaar zich verzameld had en waartoe behalve zichzelf en Kolkmeijer ook De Smedt uit Leuven, Karssen, helaas te vroeg verscheiden, en ondergeteekende behoorden — en tenslotte op het van 't Hoff Laboratorium te Utrecht.

Uit de eerste periode stamt o.a. zijn dissertatie: Eliminatie van de begrippen assenstelsel, lengte en tijd uit de vergelijkingen voor de planetenbewegingen. In de tweede valt het begin der Röntgenanalyse van kristallen, tot welker beoefening wel niemand in ons land meer heeft bijgedragen dan Kolkmeijer en door eigen onderzoek en door het vormen van leerlingen en, in de laatste jaren, door zijn leerboek over de Röntgenanalyse van kristallen. Een zijner eerste publicaties op dit gebied behandelt de vraag of Röntgenanalytisch is uit te maken, hoe de electronen

Röntgenanalytischen weg; hierbij gaf hij een groot aantal promovendi leiding.

Als eenige uit Nederland werkte Kolkmeijer mede aan de Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen, welke redactie gevormd werd door de kopstukken der Röntgenografie van over de geheele wereld.

Kolkmeijer is een onderzoeker, die uit liefde voor de wetenschap werkt en onderzoekt; liever dan den steun der literatuur daarbij zoo volledig mogelijk uit te buiten, doordenkt hij graag alles van den grond uit, om 't genot, dat dit hem verschaft.

Kolkmeijer werd de vriend van allen, die met hem in aanraking kwamen — opvallend is het plezier, dat het hem geeft anderen vooruit te brengen —, de vertrouwde van hen, die het voorrecht hadden van intieme samenwerking. Deze laatsten wenschen hem nog lang dezelfde belangstelling in de wetenschap en zich zelve nog lang zijn warme vriendschap.

J. M. BIJVOET.

546.11.02 : 547

DEUTERIUM IN DE-ORGANISCHE
CHEMIE, II *)

door

J. DE JONGE.

3. De bereiding van deuteriumverbindingen.

a. Anorganische verbindingen.

Het bereiden van *deuteriumzuren* is in principe zeer eenvoudig; meestal gaat men uit van het zuur-anhydride met zwaar water²³⁾. Zwavelzuur-d₂ en fosforzuur-d₃ zijn aldus gemakkelijk te maken uit SO₃ resp. P₂O₅. De halogeendeuteriumzuren zijn alle vier bekend. Men bereidt DF uit AgF en D₂ bij 110°; DCl volgens Lewis e.a.²⁴⁾ uit MgCl₂ en D₂O bij 600°, of ook uit thionylchloride met D₂O. DBr bereidt men uit de elementen, door deze over een gloeiende platinaspiraal te leiden. Een constant kokende DJ-oplossing verkreeg Erlenmeyer²⁵⁾ uit D₂S en jodium, in water gesuspenderd. D₂S en DHS maakt men uit Al₂S₃ met resp. D₂O en HDO.

Van de anorganische basen werd NaOD bereid uit D₂O-damp en metallisch natrium. Breuer²⁶⁾ stelde vast, dat NaOD in D₂O belangrijk minder oplost, dan NaOH in H₂O. Ammoniak-d₃ is veel voor metingen gebruikt; men bereidt dit gas meestal uit magnesiumnitride en D₂O. Verder maakt men PD₃ uit Ca₃P₂ en D₂O, AsD₃ uit Na₃As en D₂O. Ook kent men NaD, KD enz.

Er zijn ook verscheidene deuterium bevattende *zouten* bekend, bijv. ammonium-d₄-chloride, bereid uit ND₃ + DCl in zwaar water als oplosmiddel. Baryumhypophosphiet-d₂ Ba(D₂PO₂)₂ verkrijgt men op de gewone manier uit Ba(OD)₂ en phosphor. De D-atomen van dit zout worden door kristallisatie uit H₂O niet uitgewisseld.

Verscheidene *zout-deuteraten* zijn nader onderzocht, b.v. Na₂SO₄ · 10 D₂O, CuSO₄ · 5 D₂O en NaBr · 2 D₂O. Meestal heeft men den dampdruk en het overgangspunt bepaald²⁷⁾.

b. Organische verbindingen.

De syntheses voor deze verbindingen kunnen we in twee groepen indeelen. In het eene geval (α) gaat men uit van zuivere „lichte” verbindingen, waarin een of meer H-atomen tegen D worden uitgewisseld, bijv. door oplossen in zwaar water of door een reactie met D₂. Dit zijn substitutiereacties, die tot een evenwicht leiden, en ook kunnen worden vergeleken met het „uitschudden” van een oplossing met een niet-mengbaar oplosmiddel. Door de reactie eenige malen te herhalen, kan men ze ten einde voeren.

In de tweede groep (β) behooren alle andere syntheses thuis; dit zijn meestal, in het ideale geval, volledig aflopende chemische reacties. Men gaat hier uit van waterstof-vrije, onverzadigde of halogeenhoudende verbindingen, die door behandeling met

D₂O of D₂ in de deuteriumverbindingen worden omgezet²⁸⁾ ²⁹⁾ ³⁰⁾.

Van bijna alle klassen van verbindingen zijn tegenwoordig D-houdende vertegenwoordigers bekend. We kunnen deze behandelen in de volgorde, gebruikelijk in de organische chemie, of volgens de bereidingsmethode. Daar, deze laatste manier ons een beter inzicht in de eigenschappen geeft, is die hier gekozen.

Voor de nomenclatuur heeft Crane³¹⁾ de volgende regels gegeven. De deuteriumverbinding krijgt denzelfden naam als de overeenkomstige waterstofverbinding; er achter vermeldt men het aantal D-atomen en hun plaats. Ook kan men het deuterium als substituent beschouwen.

NHD₂ = ammoniak-d₂ of dideuterio-ammoniak;

NHDOD = hydroxyl-d-amine-d of deuteriooxyl-monodeuterio-amine.

α. Verbindingen, die door *uitwisseling* ontstaan. Het is zonder meer te verwachten, dat verbindingen, die in water waterstofionen afsplitsen, bij haar terugwinning uit D₂O de zure waterstof tegen deuterium zullen hebben uitgewisseld. Evenwichtstoestand en snelheid van dissociëren zijn anders dan in gewoon water. De dissociatieconstante van azijnzuur in zwaar water bijv. is slechts 1/3 van die in normaal water; een soortgelijke daling van de constante is ook bij enkele andere zuren geconstateerd.

Ook is het aantal uitgewisselde atomen procentsgewijze niet even groot als het D-gehalte van het gebruikte water in atoomprocenten. Benzoëzuur bijv. vormt in een aequimoleculair mengsel H₂O—D₂O meer C₆H₅CO₂H dan C₆H₅CO₂D³²⁾; dit ligt aan de dissociatieverhoudingen. Bij het onderzoek werd benzoëzuur opgelost in een aequimoleculair mengsel H₂O—D₂O; na oplossen van het benzoëzuur was de verhouding H/D = 1.007. Het zich in de koude afscheidende benzoëzuur bleek bij analyse 0.437 atoom D per mol. te bevatten; dit leidt tot C₆H₅ · CO₂H/C₆H₅ · CO₂D = 1.117, tegenover H/D = 1.007 in de oplossing.

$$\frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}][\text{H}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{D}]} = K_H \cdot \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}][\text{D}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{D}]} = K_D.$$

$$\frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{D}]} = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{D}^+]} \frac{K_D}{K_H}.$$

De dissociatieconstanten van H₂O en D₂O verhouden zich ongeveer als 3 : 1³³⁾; zoo zal een molecuul HOD de dissociatie $\text{HOD} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OD}'$ verkiezen boven $\text{HOD} \rightleftharpoons \text{D}^+ + \text{OH}'$.

Indien $[\text{H}^+] : [\text{D}^+] > K_H : K_D$, dan ontstaat meer C₆H₅ · CO₂H dan C₆H₅ · CO₂D, hetgeen hier blijkbaar het geval is.

Waterstof, gebonden in carboxyl of hydroxyl, kan zonder meer, door herhaalde behandeling met zuiver D₂O, in de overeenkomstige deuteriooxylverbinding worden omgezet. Dit zijn snelle reacties, ook bij de alcoholische hydroxylgroep.

Bij aethanol is de omzetting onmeetbaar snel³³⁾; bij glucose en manniet wordt het evenwicht in korten

*) Zie voor I: Chem. Weekblad 1940, blz. 383.

²³⁾ H. Erlenmeyer, Z. elektrochem. 44, 9 (1938).

²⁴⁾ G. N. Lewis e.a., J. Am. Chem. Soc. 56, 494 (1934).

²⁵⁾ H. Erlenmeyer e.a., Helv. Chim. Acta 19, 146 (1936).

²⁶⁾ F. W. Breuer, J. Am. Chem. Soc. 57, 2236 (1935).

²⁷⁾ J. Bell, J. Chem. Soc. 1937, 459.

²⁸⁾ F. Adickes, Z. angew. Chem. 51, 89 (1938).

²⁹⁾ K. H. Geib, Z. Elektrochem. 44, 13 (1938).

³⁰⁾ P. Karrer, Lehrb. d. org. Chem. 1939, pg. 926.

³¹⁾ E. J. Crane, Chem. Zentr. 1936 I, 269.

³²⁾ H. Erlenmeyer, Helv. Chim. Acta 19, 354 (1936).

³³⁾ K. F. Bonhoeffer, Z. physik. Chem. A 177, 460 (1936).

tijd bereikt. Bij een onderzoek van verschillende suikers kon geen verschil in evenwichtstoestand worden geconstateerd. Deze onderzoeken zijn uitgevoerd door analyse van het afgedestilleerde water ³⁴⁾ ³⁵⁾.

Ook waterstof, gebonden aan primaire of secundaire stikstof, moet vlot uitwisselbaar zijn, daar immers in oplossingen van deze basen het volgende evenwicht optreedt:



Dit is onderzocht o.a. bij anilinehydrochloride en bij een zure oplossing van pyrrol. Ook methylaminehydrochloride wordt door zwaar water in eenige minuten omgezet: $CH_3NH_2 \cdot HCl \rightarrow CH_3ND_2 \cdot DCl$ ³⁶⁾.

De koolstof-waterstofverbinding van aliphatische en aromatische verbindingen is in het algemeen bestendig tegen uitwisseling.

We kunnen echter verwachten, dat door carbonyl geactiveerde waterstof wel zal worden vervangen.

Aziijnzuur en natriumacetaat wisselen geen aan koolstof gebonden waterstof uit. Klar ³⁷⁾ publiceerde een onderzoek over aceton. Droog aceton werd met D-houdend water vermengd en met terugvloeiing gekookt; dit werd gedaan in alkalisch, neutraal en zuur milieu. Na verwijdering van het aceton in vacuo, werd het water gedestilleerd, behandeld met bisulfiet, in vacuo gedestilleerd, in calciumoxyde opgevangen, door verhitting in vacuo weer vrijgemaakt, met permanganaat gedestilleerd en ten slotte in een pycnometer gewogen.

De te verwachten dichtheid laat zich eenvoudig berekenen, wanneer we aannemen, dat H en D gelijke affiniteit bezitten. Wordt b gram water 0.5 % D vermengd met a gram aceton, dan wordt $b \cdot 2/18$ g waterstof ($D/H = 1/200$) vermengd met $a \cdot 6/58$ g waterstof uit aceton tot een totale hoeveelheid van $(b \cdot 2/18 + a \cdot 6/58)$ g. De D/H-verhouding van het uitgangswater moest dus worden:

$$1 : 200 \frac{a \frac{6}{58} + b \frac{2}{18}}{b \frac{2}{18}}$$

Bij deze proeven werd gebruikt 38 g aceton en 25 g water 0.5 % D. Berekend D/H = 1 : 485.

milieu	tijd	H/D _{exp.}	H/D _{ber.} 485
neutraal	36 uur	260	
alkalisch 1/50 n. KOH	36 "	415	
"	5 "	250	
" 0.3 n. "	1 "	480	CD ₃ ·CO·CD ₃
zuur 1 n. H ₂ SO ₄	4 "	250	
" 2 n. "	24 "	400	

In alkalisch milieu worden van aceton dus alle zes H-atomen zeer vlug uitgewisseld, in neutraal milieu veel langzamer; in zuur milieu vrij snel, doch lang niet zoo snel als in alkalische oplossing, waar de reactie via den enolvorm $CH_2 : COH \cdot CH_3$ gaat. In zure omgeving zou een katalytische werking van de waterstofionen optreden ³⁸⁾.

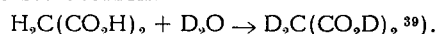
Te verwachten was, dat acetylaceton veel sneller zou uitwisselen, daar dit in neutrale oplossing reeds

vrij enol bevat. Acetylaceton werd bij kamertemperatuur met water 0.5 % D geschud. De verzadigde waterige oplossing werd behandeld met koperacetaat om het acetylaceton neer te slaan en daarna met kaliumcarbonaat om de overmaat koperacetaat te verwijderen; na destillatie werd het water onderzocht.

Berekend H/D = 340; gevonden, na 1 uur schudden, H/D = 330.

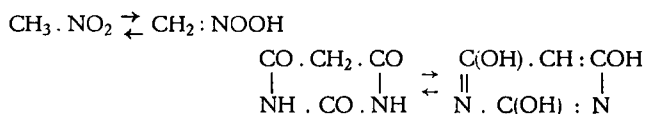
Reeds na één uur is de uitwisseling dus volledig.

Barnsteenzuur wisselt alleen de hydroxylwaterstof uit, malonzuur echter geeft vlotte uitwisseling van alle vier waterstofatomen:



Dit gaat vermoedelijk via den enolvorm: $CO_2H \cdot CH : C(OH)_2$ ⁴⁰⁾.

In nitromethaan en barbituurzuur wordt alle waterstof door D vervangen; in beide gevallen kan men de omzetting in een ioniseerend tautomeer als oorzaak beschouwen:

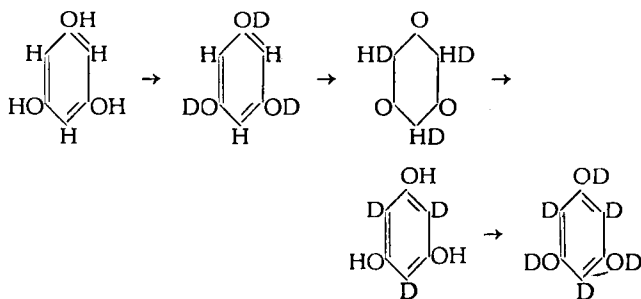


De waterstof van een aldehyde-groep wordt zeer langzaam, of niet uitgewisseld; formaldehyde b.v. gaf bij 10 dagen verhitten op 100° met D₂O geen uitwisseling.

Bij acetyleen is de zure reactie van de waterstof bekend; in zuur of neutraal milieu treedt geen uitwisseling op, wel in alkalische omgeving ⁴¹⁾.

Phloroglucine (1,3,5-trihydroxybenzeen) wisselt snel de 3 hydroxyl-waterstofatomen uit. De volledige vervanging heeft plaats, als men phloroglucine uit zwaar water omkristalliseert.

Men kan zich de reactie op de onderstaande wijze voorstellen; de tweede stap, de ketonvorming en de derde, de enoliseering, kosten eenigen tijd.



Door de vorming van een trioxime was bij het phloroglucine reeds keto-enol-tautomerie vastgesteld; uit deze proef blijkt, dat in de waterige oplossing triketocyclohexaan voorkomt ⁴²⁾.

Ingold ⁴³⁾ neemt voor de uitwisseling van acetyleen, aceton, nitromethaan enz. aan, dat de snelheid bepaald wordt door de „ionisatiesnelheid”, dat is de snelheid, waarmee een proton zich van de verbinding verwijderd. Dan is de reactie dus te ver-

³⁴⁾ K. F. Bonhoeffer en G. W. Brown, Z. physik. Chem. B 23, 171 (1933).

³⁵⁾ W. H. Hamill en W. Freudenberg, J. Am. Chem. Soc. 57, 1427 (1935).

³⁶⁾ H. J. Emeléus en H. V. A. Briscoé, J. Chem. Soc. 1937, 127.

³⁷⁾ R. Klar, Z. physik. Chem. B 26, 335 (1934).

³⁸⁾ K. F. Bonhoeffer en O. Reitz, Z. physik. Chem. A 179, 146 (1937).

³⁹⁾ F. K. Münzberg, Z. physik. Chem. B 31, 18 (1936).

⁴⁰⁾ C. L. Wilson, J. Am. Chem. Soc. 58, 736 (1936).

⁴¹⁾ L. H. Reyerson, J. Am. Chem. Soc. 57, 779, 2250 (1935).

⁴²⁾ H. Erlenmeyer, Helv. Chim. Acta 19, 545 (1936).

⁴³⁾ C. K. Ingold en C. L. Wilson, Z. Elektrochem. 44, 63 (1938).

gelijken met halogeneeren en racemiseeren, zooals volgt uit een onderzoek van Ingold en Wilson⁴³⁾ 44). Bromeering, racemisatie en deuterering van optisch actief β -n-butylphenylketon ($\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$) bleken nl. in dezelfde oplossing met gelijke snelheid te geschieden. De genoemde onderzoekers voerden de proef uit in een D_2O -dioxaan-mengsel met NaOD als katalysator. Indien het katalyserende anion wordt voorgesteld door K' en de actieve waterstofverbinding (hier het keton) door XH , dan is de eerste phase der reactie in de genoemde gevallen: $\text{K}' + \text{XH} \rightarrow \text{KH} + \text{X}'$.

Men kent ook een aantal stoffen, die deuterium direct in een molecuul kunnen invoeren. Hiertoe behoort b.v. matig sterk zwavelzuur. De werking houdt op, wanneer men zooveel water toevoegt, dat het mengsel geheel uit de ionen H_3O^+ en HSO_4' bestaat; de werkzame stof is dus blijkbaar het niet geioniseerde zwavelzuur-molecuul.

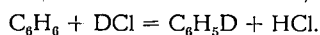
Wanneer men b.v. het baryumzout van trideuterio-azijnzuur met sterk zwavelzuur behandelt om het vrije zuur in handen te krijgen, wordt een gedeelte van de D-atomen tegen H uitgewisseld⁴⁵⁾.

Er zijn verschillende methoden om hexadeuterio-benzeen te maken, b.v. uit acetyleen- d_2 , dat behalve door uitwisseling ook kan worden verkregen uit calciumcarbide met zwaar water. Door C_2D_2 bij 650° over TeO_2 te leiden, verkrijgt men C_6D_6 in goede opbrengst⁴⁶⁾ 47).

Veel eleganter is het echter om door volledige uitwisseling van C_6H_6 te komen tot C_6D_6 ; dit gaat eenvoudig door herhaald behandelen met matig sterk zwavelzuur- d_2 (60—85 %).

Ter vergelijking hiermee zij opgemerkt, dat benzeen in zwaar water bij 200° zelfs in 14 dagen nog geen uitwisseling ondergaat⁴⁷⁾.

Ook kan men de reactie van Friedel-Crafts toepassen en DCl op benzeen laten werken in tegenwoordigheid van aluminiumchloride⁴⁸⁾ 49):

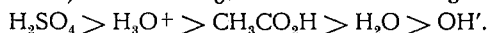


Eveneens reageert benzeen met D_2O , indien men nikkel als katalysator gebruikt⁵⁰⁾. De uitwisseling gaat via verschillende substitutietrappen, zooals blijkt uit het absorptiespectrum; eerst krijgt men nl. een verbreeding der banden tot een wazig beeld, dat pas bij zuiver C_6D_6 weer scherp wordt.

De boven besproken uitwisseling met behulp van zwavelzuur dient te worden opgevat als een substitutie, vergelijkbaar met sulfureeren, nitreeren enz.⁴³⁾. Het is bewezen, dat geen sulfuratie-desulfuratie moet worden aangenomen. Het D-atoom komt op dezelfde plaats, waar ook andere substituenten intreden. Dezelfde groepen, die substituties vertragen of vergemakkelijken, doen dit ook bij de deuterering. B.v. de sulfozuur- en de nitro-groep vertragen de deute-

reering. Heeft de reactie plaats, dan komt D aan het m-koolstofatoom. Bij aanwezigheid van chloor of broom komt het D-atoom op de o- en de p-plaats.

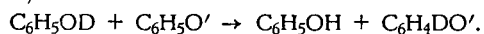
Men kan de verschillende stoffen, naar haar werkzaamheid bij uitwisseling, in een reeks rangschikken:



Plaatst men de substituenten in de aromatische kern in de volgorde, waarin ze uitwisseling vergemakkelijken, dan ontstaat de volgende reeks:



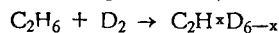
Deze voorstelling wordt door het experiment bevestigd⁵¹⁾. In benzeensulfozuur wordt onder omstandigheden, waarbij benzeen gemakkelijk uitwisselt, geen D ingevoerd. Het hydroxonium-ion is niet in staat D in benzeen te doen intreden; wel deuteert het hydroxonium-ion anisol en aniline. Phenol wordt op drie kernplaatsen, zelfs door een zwak zuur als het phenolmolecuul ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OD}$) gedeutereerd. Dit laatste wordt afgeleid uit het feit, dat de snelheid sterk afhangt van de alkali-concentratie en het grootst is bij aanwezigheid van $\frac{1}{2}$ mol. natriumhydroxyde op 1 mol. phenol⁵¹⁾.



Onder dezelfde omstandigheden neemt 2,4,6-trichloorphenol in het geheel niets op. Blijkbaar worden alleen o- en p-waterstofatomen gesubstitueerd⁵²⁾.

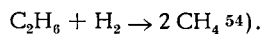
Volledigheidshalve moet worden vermeld, dat ook uitwisseling kan optreden door omkeerbare additie en substitutie. Een voorbeeld hiervan is gegeven door Polanyi c.s.⁵³⁾, die bij de reactie tusschen aethyleen en zwavelzuur- d_2 als tusschentrap aethylzwavelzuur aannemen; het zwavelzuur wordt weer afgesplitst. Ze hebben bewezen, dat dit onder de omstandigheden van de proef mogelijk is. Bij aromaten wijzen ze het echter van de hand.

De uitwisseling van waterstof wordt ook vaak gekatalyseerd door dezelfde stoffen, die bij het hydreeen gebruikt worden, zooals platina en nikkel. Uitwisseling tusschen D_2 en H_2O heeft bij de gewone temperatuur plaats bij aanwezigheid van deze katalysatoren. Bij kamertemperatuur reageert D_2 vlot met methaan, indien nikkel als katalysator wordt gebruikt; aethyleen en deuterium geven bij 120° , met behulp van actief koper of ijzer, C_2D_4 . Aethaan en deuterium, over actief nikkel geleid, beginnen bij 138° te reageren:



Bij die temperatuur wordt dus de CH-binding geactiveerd.

De CC-binding wordt pas geactiveerd bij 150° ; dit blijkt uit het optreden van de reactie:



We zien dus, dat de sterkte van de CH-binding al gauw wordt overschat. Benzeen of azijnzuur, dat even in aanraking met zwavelzuur is geweest, bezit reeds vreemde, nieuwe H-atomen.

De gemakkelijke uitwisseling brengt mede, dat men altijd voorzichtig moet zijn bij de synthese van D-houdende verbindingen. Zoo strandden de eerste

⁴⁴⁾ C. K. Ingold en C. L. Wilson, J. Chem. Soc. 1934, 773; 1936, 623.

⁴⁵⁾ A. Dadiou en Engler, Naturwissenschaften 24, 318 (1936).

⁴⁶⁾ C. R. Clemo en A. McQuillen, J. Chem. Soc. 1935, 851, 1325.

⁴⁷⁾ C. R. Clemo en A. C. Robson, J. Chem. Soc. 1939, 429.

⁴⁸⁾ A. Klit en A. Langseth, Z. physik. Chem. A 176, 65 (1936).

⁴⁹⁾ A. Klit en A. Langseth, Nature 135, 956 (1935).

⁵⁰⁾ B. J. Bowman, J. Am. Chem. Soc. 57, 960 (1935).

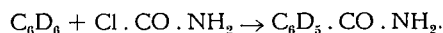
⁵¹⁾ C. K. Ingold en C. L. Wilson, J. Chem. Soc. 1936, 1637.

⁵²⁾ M. Koizumi en T. Titani, Bull. Chem. Soc. Japan 13, 681 (1938).

⁵³⁾ M. Polanyi en J. Horiuti, Nature 134, 847 (1934).

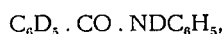
⁵⁴⁾ H. S. Taylor, J. Am. Chem. Soc. 57, 2735 (1935); 58, 1795 (1936).

pogingen tot bereiding van benzoëzuur- d_5 op dit feit. Erlenmeyer⁵⁵⁾ probeerde eerst de reactie van benzeen- d_6 , $AlCl_3$ en carbaminezuurchloride in zwavelkoolstof; hij dacht op deze wijze benzamide- d_5 te krijgen:



Na hydrolyse van het product, leerde de isotopenanalyse, dat ontstaan was $C_6H_{2.08}D_{2.94}CO_2H$. Er heeft dus gedeeltelijke uitwisseling van het aan de kern gebonden deuterium plaatsgevonden.

Ook C_6D_6 en phenylisocynaat leveren, in tegenwoordigheid van aluminiumchloride, wel



maar bij het smelten met alkali treedt volledige uitwisseling op, zoodat het gewone benzoëzuur ontstaat.

Het is ten slotte gelukt $C_6D_5 \cdot CO_2H$ te bereiden uit C_6D_5MgBr en CO_2 . Het product smelt bij 120.9° , terwijl gewoon benzoëzuur bij 121.7° smelt. De verbrandingswarmte is 15 cal grooter. Hieruit schat Erlenmeyer de CD-binding 3 cal energierijker dan de CH-binding.

Een uitdrukking, die men vaak tegenkomt, is de z.g.

verdeelingscoëfficiënt = $\frac{D/H \text{ in de org. verb.}}{D/H \text{ in water}}$. Deze

coëfficiënt geeft dus aan hoeveel „liever” een D-atoom in vergelijking met een H-atoom gebonden is aan een C-, O- of N-atoom van een verbinding, dan aan de O van water.

Hieronder volgt een overzicht van de verdeelingscoëfficiënten voor enkele eenvoudige verbindingen⁵⁶⁾.

binding	stof	verdelingcoëfficiënt
CH	aceton	0.70—0.87
	nitromethaan	0.78
NH	aniline	1.11
	pyrrol	0.88
OH	benzoëzuur	1.04
	benzylalcohol	1.10
	n. amylalcohol	1.09
	phenol	1.08
SH	aethylmercaptaan	0.43

De 12 mogelijke substitutieproducten van benzeen met 1 tot 6 D-atomen kan men natuurlijk niet door uitwisseling met behulp van katalysatoren bereiden. De verschillende trappen ontstaan naast elkaar en men weet niet, welke plaats de D-atomen innemen. Misschien hebben ze een statistische verdeling.

Wil men deze gedeeltelijk gesubstitueerde benzenen bereiden, dan moet men zijn toevlucht nemen tot de tweede groep van syntheses (β).

β . Door verhitting van de calciumzouten van de aromatische carbonzuren met calciumdeuteroxyde $Ca(OD)_2$, wordt de carboxylgroep als $CaCO_3$ afgesplitst en komt D op de plaats van de afgesplitste groep.

Zoo zijn bereid: monodeuteriobenzeen, o-dideuteriobenzeen, sym. trideuteriobenzeen⁵⁷⁾ en hexadeuterio-

⁵⁵⁾ H. Erlenmeyer, Helv. Chim. Acta 19, 336, 546, 793 (1936).

⁵⁶⁾ C. K. Ingold en C. L. Wilson, Z. Elektrochem. 44, 64 (1938).

⁵⁷⁾ L. H. P. Weldon en C. L. Wilson, Nature 137, 70. (1936).

benzeen⁵⁸⁾; dit laatste verkreeg Erlenmeyer uit mellietzuurcalcium en $Ca(OD)_2$.

	C_6D_6	C_6H_6
smpt.	6.8°	5.5°
kp.	79.4°	80.12°
d_4^{20}	0.9465	0.8784

Een andere weg is via de Grignard-verbinding; monodeuteriobenzeen is door Angus c.s. bereid uit phenylmagnesiumbromide en D_2O ⁵⁹⁾. Op een overeenkomstige manier heeft men o-, m- en p-dideuteriobenzeen verkregen⁶⁰⁾.

Wil men D-bevattend benzeen nitreëren of sulfoxeren om sulfozuren of nitroverbindingen te bereiden, dan moeten zwaar salpeterzuur en zwaar zwavelzuur worden gebruikt, want bij deze reacties treedt sterke uitwisseling op⁶⁰⁾.

De weg over de Grignard-verbindingen behoort tot een groote groep van syntheses, die via bekende hydrolytische reacties tot een D-houdend product van bekende samenstelling leiden. Men gebruikt dan D_2O voor de hydrolyse.

Uit het groote aantal deuteriumverbindingen is in het volgende overzicht een keuze gedaan. Daarbij is getracht de normale volgorde aan te houden.

Van de aliphatische koolwaterstoffen is de eenvoudigste vertegenwoordiger methaan in 4 isotopenvormen gemaakt.

CD_4 is bereid door Urey en Price⁶¹⁾ uit aluminiumcarbide en D_2O ; dit leverde methaan- d_4 . Hierbij bleek, dat D_2O bij kamertemperatuur nog niet reageerde, bij 80° 23 maal langzamer dan H_2O .

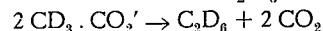
MacWood en Urey⁶²⁾ ⁶³⁾ beschrijven de bereiding van CD_4 uit CO en D_2 met een nikkelkatalysator bij 255° . Zij analyseerden het gas door absorptiemetingen in het ultrarood. 98 % van het gas bleek CD_4 te zijn. Verder werd onderzocht het evenwicht $CH_4 + D_2$. Van 180° af begint uitwisseling op te treden; na 100 uur bevat het mengsel 30 % CD-bindingen. Uit $CD_4 + H_2$ kregen zij hetzelfde evenwichtsmengsel.

Methaan- d_1 , CH_3D , werd bereid uit CH_3J door reductie met aluminiumamalgaam en D_2O en ook over de Grignard-verbinding. Op overeenkomstige wijze zijn CH_2D_2 en CHD_3 bereid uit CH_3J_2 en $CHBr_3$ ⁶²⁾ ⁶³⁾.

Aethaan- d_6 heeft men het eerst verkregen door deuterium te addeeren aan aethyleen en het aldus gevormde aethaan- d_2 met D_2 over nikkel te leiden⁶²⁾ ⁶³⁾:



Hölemann en Clusius kregen dezelfde stof door electrolyse van zwaar kaliumacetaat⁶⁴⁾; ook in gewoon water ontstond zuiver C_2D_6 .



Van de hoogere koolwaterstoffen werd tetra-

⁵⁸⁾ H. Erlenmeyer e.a., Helv. Chim. Acta 18, 1464; 19, 336 (1936).

⁵⁹⁾ Angus e.a., Nature 135, 1032 (1935).

⁶⁰⁾ O. Redlich en W. Stricks, Monatsh. 68, 213, 1033 (1937).

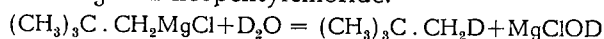
⁶¹⁾ H. C. Urey en Price, J. Chem. Phys. 2, 300 (1934).

⁶²⁾ K. Morskawa, J. Am. Chem. Soc. 57, 592 (1935); 58, 1445 (1936).

⁶³⁾ G. E. McWood en H. C. Urey, J. Chem. Phys. 4, 402 (1936).

⁶⁴⁾ P. Hölemann en K. Clusius, Z. physik. Chem. B 35, 261 (1937).

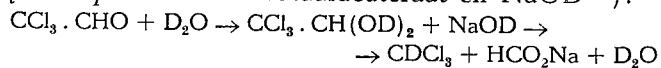
methylmethaan-d₁ bereid uit D₂O met de Grignard-verbinding van neopentylchloride:



Het aldus verkregen *neopentaaan-d₁* smelt 1° lager dan de lichte verbinding (−22°)⁶⁵.

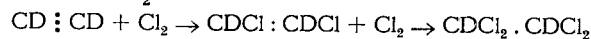
Zuiver *acetyleen-d₂* is te bereiden uit calciumcarbide en D₂O. Ook hier gaat de reactie langzamer dan bij H₂O, zooals door Breuer is vastgesteld⁶⁶.

Van de halogeenvbindingen heeft men *chloroform-d₁* bereid uit chlooraaldeuteraat en NaOD⁶⁶:



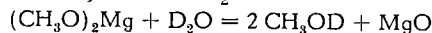
CDCl₃ kookt 0.5° hoger dan CHCl₃ en lijkt er verder zeer veel op. Ook werd aldus CDBr₃ bereid.

Door additie van chloor aan acetyleen-d₂ verkreeg Breuer⁶⁶ *dichlooraethyleen-1,2-d₂* en *tetrachlooraethaan-1,2-d₂*:



Men heeft een reeks *aminen* gesynthetiseerd, ten behoeve van optische metingen; *methylamine-d₂* CH₃ · ND₂ uit methylamine-HCl en D₂O³⁶). Uit CD₃Cl en ND₃ krijgt men CD₃ · ND₂ · DCl.

Van de *alcoholen* is *methanol-d₁* toegankelijk uit magnesiummethylaet en D₂O:

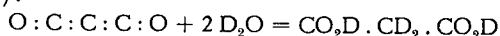


Op overeenkomstige wijze ontstaat *aethanol-d₁* uit natriumaethylaet en D₂O⁶⁷.

Acetaldehyde-d₄ CD₃CDO is te bereiden uit acetyleen-d₂ en D₂O. Zanetti en Sickman⁶⁸ voeren deze reactie uit in een oplossing van phosphorzuur in D₂O in tegenwoordigheid van kwiksulfaat. *Paraldehyde-d₁₂* ontstaat eveneens bij deze reactie.

Als eenvoudigste *keton* is *aceton-d₆* door uitwisseling in alkalisch milieu toegankelijk.

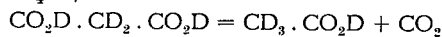
Over *aliphatische zuren* is veel gepubliceerd. De eerste synthese is van Wilson⁶⁹, die *malonzuur-d₄* bereidde uit koolstofsboxyde en D₂O (zie ook: 70)⁶⁴):



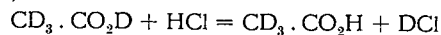
De opbrengst is quantitatief, als men zuiver C₃O₂ gebruikt; dit wordt op onderkoeld „zwaar” ijs gecondenseerd en langzaam opgesmolten. C₃O₂ drijft daarbij op D₂O. De overmaat D₂O wordt bij kamertemperatuur afgedestilleerd.

Door uitwisseling van malonzuur met D₂O ontstaat eveneens *malonzuur-d₄*⁷⁰.

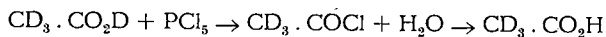
Door verhitting op 180° geeft dit quantitatief *azijnzuur-d₄*⁶⁹):



Hieruit kan men gemakkelijk het *azijnzuur-d₃* verkrijgen⁷⁰):



Dadieu en Engler⁴⁶) hebben *azijnzuur-d₃* gemaakt via het chloride:



⁶⁵) F. C. Whitmore e.a., J. Am. Chem. Soc. 56, 749 (1934); 55, 4161 (1933).

⁶⁶) F. W. Breuer, J. Am. Chem. Soc. 57, 2236 (1935); 58, 1289 (1936).

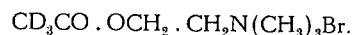
⁶⁷) H. Erlenmeyer en H. Schenkel, Helv. Chim. Acta 20, 367 (1937).

⁶⁸) J. E. Zanetti en D. E. Pickman, J. Am. Chem. Soc. 57, 2735 (1935); 58, 2034 (1936).

⁶⁹) C. L. Wilson, J. Chem. Soc. 1935, 492.

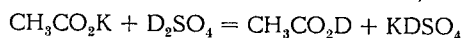
⁷⁰) J. O. Halford en L. C. Anderson, J. Am. Chem. Soc. 58, 736 (1936).

Erlenmeyer en Lobeck⁷¹) reduceerden CCl₃ · CO₂K met kaliumamalgam en D₂O; het gevormde kaliumacetaat-d₃ werd met POCl₃ omgezet in het *acetyl-d₃-chloride*. Dit leverde met aethylbroomhydrine in aetherische oplossing het *β-Br-aethylacetaat-d₃*, waaruit met trimethylamine ontstond het *acetyl-d₃-cholinebromide*



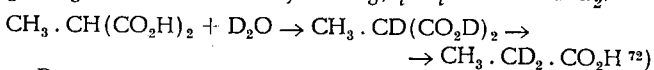
Pharmacologisch is deze verbinding iets minder werkzaam dan het zout van het normale acetylcholine⁷¹).

Aziijnzuur-O-d₁, ook azijndeuteriozuur genoemd, maakt men uit zilveracetaat en zwaar zoutzuur²⁴) of uit kaliumacetaat en zwaar zwavelzuur⁷⁰):

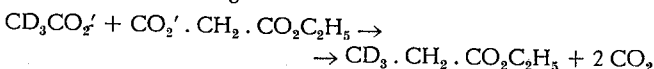


Dit zuur smelt bij 15.4°, dus 1.2° lager dan gewoon aziijnzuur.

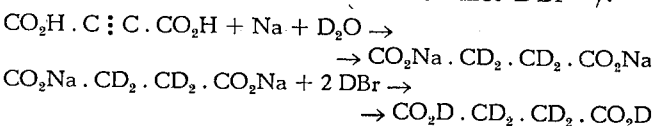
Uit methylmalonzuur ontstaat door uitwisseling, gevolgd door decarboxyleering, *propionzuur-1-d₂*:



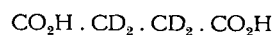
Propionzuur-2-d₃ werd door electrolyse van CD₃CO₂K in tegenwoordigheid van aethylmalonesterkalium verkregen:



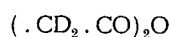
Van de *barnsteenzuren* ontstaat het d₆-derivaat door deutereering van acetyleendicarbonzuur met natrium in zwaar water en aanzuren met DBr⁷⁰):



Dit is ook katalytisch gedaan met D₂(Pt)⁷³). D₂ reageert hierbij langzamer dan H₂. Behandeling met salpeterzuur geeft:



Met POCl₃ krijgt men het anhydride:



Fumaarzuur en maleinezuur addeeren deuterium:



Indien de middelste koolstofatomen als asymmetrisch worden beschouwd, dan zou men een racemische en een meso-verbinding kunnen verwachten. Men heeft echter geen stereoisomeren verkregen. Dezelfde verbinding ontstond door verwarmen van aethaantetracarbonzuren ester met D₂O in een gesloten buis op 150°⁷⁴). De chemische dehydrering van de zuren met seleendioxyde tast de CH-binding en de CD-binding op gelijke wijze aan. Bij de biochemische dehydrering van de barnsteenzuren zijn verschillen geconstateerd.

Als vertegenwoordiger van de aminozuren noemen we hier *α-aminoisovaleriaanzuur-2,3-d₂* (valine) en *α-aminoisobutylazijnzuur-2,3-d₂* (leucine), die beide door Kinney en Adams⁷⁵) zijn bereid. De laatste

⁷¹) H. Erlenmeyer e.a., Helv. Chim. Acta 20, 142, 367 (1937).

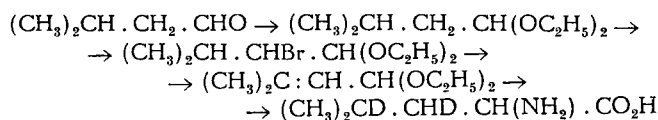
⁷²) P. Hölemann en K. Clusius, Ber. 70, 819 (1937).

⁷³) A. McLean en R. Adams, J. Am. Chem. Soc. 58, 804 (1936).

⁷⁴) H. Erlenmeyer, Helv. Chim. Acta 19, 1376 (1936).

⁷⁵) C. R. Kinney en R. Adams, J. Am. Chem. Soc. 59, 897 (1937).

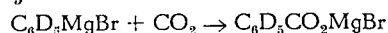
verbinding ontstaat volgens het onderstaande reactieschema:



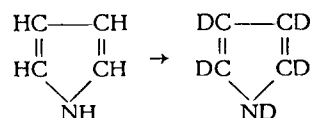
De zware aminozuren heeft men gebruikt voor biochemische experimenten.

• Uit C_2D_2 konden Clemo en McQuillen⁴⁶⁾ 47), door verhitting met telluurdioxyde, *naphtaline-d₈* bereiden; verder ontstonden *octadeuteriotolueen* C_8D_8 , CD_3 , *octadeuterioindeen*, *decadeuteriofluoreen* en *decadeuteriopyreen*.

Phenyl-d₅-carbonzuur heeft men aldus bereid:

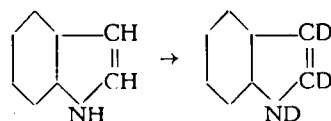


Pyrrol-d, krijgt men uit pyrrol-K met D_2O , *pyrrol-d₃* uit pyrrol en D_2O in sterk zure omgeving ($p_{\text{H}} < 1$).



Thiopheen en furaan wisselen niet uit; in sterk zure omgeving bij 150° doen zij het slechts langzaam en onvolledig.

Indol wisselt in sterk zure omgeving de drie waterstofatomen van de pyrrolkern uit; dit wijst op de mogelijkheid van tautomerie in deze kern⁷⁶⁾.



Groningen. Org. Chem. Laboratorium R.U.

BOEKAANKONDIGINGEN.

661(085)

Dow Industrial chemicals and dyes. The Dow Chemical Co., Midland, Mich., 22×28 cm, 70 pp.

Ten gerieve van haar afnemers geeft „Dow”, in een fotografisch en typografisch fraai verzorgd boekje, een overzicht van de eigenschappen en toepassingsmogelijkheden van, welgeteld, 107 chemische producten, die deze firma op de markt brengt.

M. van Loon.

77(08)

Veröffentlichungen des wissenschaftlichen Zentral-Laboratoriums der photographischen Abteilung Agfa. Band VI. Verlag S. Hirzel, Leipzig, 1939, 17×24 cm, 272 pp., 163 Abb., und eine farbige Beilage, RM. 14.—.

In een 24-tal verhandelingen wordt de vooruitgang der fotografie, zoowel op wetenschappelijk als op technisch gebied, beschreven.

Een zeer belangwekkend overzicht wordt gegeven van de talrijke sensibilisatoren, die in den loop der jaren zijn ontdekt. Van hoeveel belang de ontdekking dezer stoffen is, behoeft eigenlijk geen naderen uitleg. Men denke slechts aan het geperfectioneerde panchromatische materiaal, waarover men tegenwoordig beschikt, aan de ontwikkeling van fotografische emulsies voor het infrarode en ultraviolette gebied, de kleurenfotografie, enz.

⁷⁶⁾ M. Kôizumi en T. Titani, Bull. Chem. Soc. Japan 13, 85, 95, 307 (1938).

Belangrijke bijdragen worden aangetroffen, die het korrelvraagstuk behandelen, een gebied, dat, gezien de kleinbeeldfotografie in het brandpunt der belangstelling staat.

Een ruime plaats wordt ingenomen voor de bespreking van den vooruitgang in de cinematografische emulsies, waarbij ook de kleuren- en geluidsfilm niet ontbreken.

Vermeld worden verder de eigenschappen der emulsies voor platen, films en papieren, meer in het bijzonder ontwikkeld voor wetenschappelijke onderzoeken, bijv. voor microfotografische, metallografische en astronomische doeleinden, alsmede materiaal voor het onderzoek van cosmische stralen, enz.

Met de uitgave van dezen 6den band is de Agfa er wederom in geslaagd een duidelijk overzicht te geven van wat momenteel op fotografisch gebied is bereikt.

J. van den Berge.

53(08)

Neue Wege exakter Naturerkenntnis (Fünf Wiener Vorträge, vierter Zyklus). Franz Deuticke, Wien 1939. 93 pp., $13,5 \times 21,5$ cm, RM. 3.60.

Dit vierde deeltje van de bekende serie bevat de volgende voordrachten: F. A. Paneth, Die chemische Erforschung der Stratosphäre; G. Wentzel, Probleme der Kraftwirkung im Atomkern; H. Thirring, Der gegenwärtige Stand unserer Kenntnisse von der kosmischen Strahlung; H. Mark, Kleine Ursachen — grösze Wirkungen im Fortschritt der Naturwissenschaften; P. Debye — J. Mayerhöfer, Der Vorstoss zum absoluten Nullpunkt.

De inhoud ligt dus ditmaal geheel op natuurkundig gebied, en hoe interessant en leerzaam de voordrachten zonder uitzondering zijn, menigen zal met spijt zien, dat een voordracht op mathematisch-kennistheoretisch gebied der Weense school ontbreekt.

J. Selman.

54(075.3)

A. E. Bell, M.Sc., A.I.C. (Senior science master, St. Marylebone Grammar School), A summary of elementary chemical theory. Oliver and Boyd, Edinburgh and London, 1939, 109 pp., $12 \times 18,5$ cm.

Dit boekje, „which has been written primarily for pupils in the examination year”, bevat in gedrongen vorm vrijwel de stof, die de kandidaten voor het „School Certificate” moeten kennen. Het blijkt, dat de leerlingen onzer middelbare scholen heel wat meer paraat moeten hebben, doch tenslotte is het onderwijs in Engeland op geheel andere wijze georganiseerd als het onze.

Voor ons onderwijs heeft het boekje geen betekenis.

J. Selman.

620.1(021)

Proceedings of the 41st Annual Meeting of the American Society for Testing Materials, held at Atlantic City (N.J.), June 27—July 1, 1938. Vol. 38 Part I. 1388 pp., Part II, 674 pp., Published by the American Society for Testing Materials, Philadelphia, Pa.

Wederom leggen deze Proceedings van de American Society for Testing Materials getuigenis af van den degelijken arbeid, welke op het gebied van materiaalkeuring in Amerika plaats vindt.

Deel I bevat de „committee reports”, „new and revised tentative standards” en de „tentative revisions of standards”.

Deel II geeft een keur van verhandelingen op het gebied der materiaalkeuring. Dit deel vangt aan met de Edgar Marburg Lecture van A. Sauveur over de torsieproef, en vervolgens met 120 pagina's gewijd aan het Symposium on Impact Testing. Daarop volgen ruim 170 pagina's gewijd

aan verhandelingen betreffende onderzoeken van metalen en alliages, 140 pagina's betreffende onderzoeken van cement, beton en andere bouwmaterialen, waarna nog 170 pagina's aan diverse materialen zijn gewijd. Tot deze laatste categorie behoren o.m. uitvoerige verhandelingen over de oxydatie van transformatorolie, versnelde duurzaamheidsproeven met smeeroilen, de hechting van organische deklagen op metalen en de invloed van zwavel op diverse eigenschappen van asfalt om slechts enkele dezer goed gedocumenteerde verhandelingen te noemen.

Geconstateerd zij, dat deze Proceedings weer, evenals hunne voorgangers, een schat van materiaal bevatten en door ieder, die zich met materiaalkeuring bezighoudt, zullen worden geraadpleegd.

A. van Rossem.

547.9(022)

Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe. (Eine Sammlung von zusammenfassenden Berichten), unter Mitwirkung von A. Butenandt, W. N. Haworth, F. Kögl, E. Späth. Herausgegeben von L. Zechmeister, Dritter Band. Julius Springer, Wien, 1939, 10 Abb., 252 pp., RM. 19.60.

Snel volgen de delen dezer nieuwe serie elkaar op en wij moeten na het verschijnen van het derde deel erkennen, dat zij naast soortgelijke uitgaven een vaste plaats heeft veroverd en blijkens ervaring reeds tot de dikwijls geraadpleegde „bronnen” is gaan behoren. De aanvankelijk te dien aanzien aanwezige twijfel — men vergelijkte de besprekingen van eerste en tweede deel in Chem. Weekblad 36, 440, 841 (1939) — is ongegrond gebleken.

Ook nu weer biedt het werk samenvattingen over zeer uiteenlopende gebieden: O. Diels, Bedeutung der Dien-Synthese für Bildung, Aufbau und Erforschung von Naturstoffen; F. G. Fischer, Biochemische Hydrierungen; W. Siedel, Gallenfarbstoffe; R. J. Anderson, The Chemistry of the Lipids of the Tubercle Bacillus and certain other Micro-organisms; L. Pauling, Recent Work on the Configuration and Electronic Structure of Molecules; with some Applications to Natural Products; waarvan in het bijzonder de lectuur van het laatstgenoemde artikel van Pauling zij aanbevolen, daar de heldere uiteenzettingen betreffende moderne opvattingen over de chemische binding voor alle onderzoekers op organisch-chemisch terrein van belang zijn, ware het slechts, dat met deze voorkennis vele onnodige discussies zijn te vermijden of vermeden hadden kunnen worden — men denke bv. aan de uitvoerige onderzoeken over de structuur van naphthaline en anthraceen. De uitvoering is wederom voortreffelijk. H. Veldstra.

54: 92G

Georges Bouchard, Guyton-Morveau, chimiste et conventionnel (1737—1816). Librairie Académique Perrin, Paris, 1938, 13 × 20 cm, 365 pp., ingen. frs. 25.—

Op onderhoudende wijze wordt het leven beschreven van den Franschen chemicus Guyton-Morveau. Hij is een typisch vertegenwoordiger van zijn tijd. Niet alleen is hij geleerde, maar ook politicus. Als scheikundige is hij van verdediger der phlogistontheorie tot aanhanger van Lavoisier geworden; als politicus is hij royalist, girondijn, jacobijn en bonapartist geweest. Een dergelijke kameleonische houding is voor die dagen niet zeldzaam!

Aan Guyton hebben we vooral te danken de hervorming der chemische nomenclatuur, de toepassing van chloor als desinfectiemiddel en het gebruik van de kabelballon in de militaire techniek.

Het boek is grondig en met humor geschreven. Het einde der 18e eeuw gaat voor ons leven; met Guyton als middelpunt wordt meer de politieke geschiedenis dan de ontwikkeling van de natuurwetenschap op uitstekende wijze belicht.

R. Hooykaas.

CHEMISCHE KRINGEN.

Amsterdamsche Chemische Kring. Het secretariaat wordt met ingang van 29 Juli 1940 verplaatst naar Nieuwendammerkade 3, Amsterdam-N. Postbus No. 15.

* * *

Chemische Kring Eindhoven, den Bosch e.o.

In de vergadering van 19 April werd gesproken door het lid Dr. J. Zernike (den Bosch) over: *Wat is vrije energie en wat kan men er mee doen?*

De vrije energie is een maatstaf voor de affiniteit. Men kan deze bepalen 1°. direct uit de ligging van het evenwicht. Is de temperatuur, waarbij men werkt, niet te hoog dan kan deze ligging bepaald worden door directe analyse. Voor nooge temperatuur zijn eenige speciale methoden uitgewerkt; de belangrijkste hiervan, berustende op het principe van de warm-koude buis, wordt door spr. nader benaamd. Men noede zich echter voor overrrijving: de proeven van Riscner en Baenmer, waarbij zij een draad in vloeibare zuurstof lieten gloeien, teneinde het ozon-evenwicht te meten, worden door spr. scepusch beoordeeld. In vele andere gevallen kan de parvele druk van een component gemeten worden, wanneer hij ni. de eenige vluchtige is, of wel de eenige, die door een semipermeabele wand heen diffundeert. Bij electrochemische reacties kan men zeggen, dat de logarithme van de concentratie van de electronen evenredig is aan de potentiaal. Vaak laat zich de ligging van een ontoegankelijk evenwicht vinden door combinatie van een aantal andere evenwichten. Alleen bij lage drukken en concentraties zijn de eenvoudige formules geldig; bij hogere moet men rekening houden met de afwijkingen van de wet van Boyle en van die der verdunde oplossingen. Vooral voor de sterke electrolyten zijn hiervoor semi-empirische formules uitgewerkt.

De thermodynamica leert nu verder, dat men uit de vrije energie en naar temperatuurcoëfficiënt de totale energie (zoals men die in een calorimeet kan meten) kan berekenen. En wel is de ervaring deze, dat de berekening nauwkeuriger waarden oplevert, dan de directe meting.

2°. Indirect daarentegen is de vrije energie te bepalen uit de totale energie en haar verloop met de temperatuur; vereist is de kennis van dit verloop tot aan het absolute nulpunt, gecombineerd met de hypothese van Nernst, dat aldaar de temperatuurcoëfficiënt van de vrije energie — of de entropie — nul is. De geringe afwijkingen van dit laatste met de werkelijkheid, welke den laatsten tijd in toenemende mate ook aan gekristalliseerde stoffen gevonden worden, zijn voor de praktische toepassing minder ernstig dan de groote onzekerheid, welke de eerstgenoemde aankeelt (van Laar, Bijvoet). Aan den anderen kant kan men tegenwoordig met behulp van de quanten-statistiek de entropie van verscheidene lichamen berekenen of wel haar afleiden uit waarnemingen aan de bandspectra. Is nu op eenigerlei wijze de vrije energie van een reactie bekend, en bij voorkeur ook haar temperatuur-verloop, dan kan men zeggen of die reactie kan verlopen. Kan zij niet verlopen, dan zal zij ook niet verlopen. Kan zij wel verlopen, dan is daarmee volstrekt niet gezegd, dat zij ook zal verlopen. Dit laatste toch hangt af van de reactiesnelheid, waarover de thermodynamica ons nog niets leert. Vooral in de organische chemie is deze dikwijls sterk afhankelijk van de aanwezigheid van contact-stoffen. Niettemin zou het aanbeveling verdienen om in het Chemisch Jaarboekje een tabel van vrije energieën op te nemen. Spr. geeft nader aan, hoe volgens hem een dergelijke tabel ingericht zou moeten zijn. Spr. eindigt met er op te wijzen, dat het bovenstaande ook in vollen omvang geldig is voor reacties, welke in of onder den invloed van levende wezens verlopen.

Aan de orde was daarna de „gedachtenwisseling” over wijzigingen in het Chemisch Jaarboekje deel 2. Na breedvoerige discussies werd ten slotte besloten om door een commissie uit de leden van den kring een bundel tabellen te doen samenstellen, welke tabellen dienst kunnen doen als aanvulling van de bestaande uitgaven op dit gebied.

Tenslotte werd het woord gevoerd door Dr. J. Hoekstra (Eindhoven) over „Cellulosederivaten speciaal als lakstoffen”.

Cellulosederivaten worden voor verschillende doeleinden gemaakt. Een van de oudste hiervan ligt op het gebied der ont-ploffingsmiddelen. Voor meer opbouwende doeleinden kan men onderscheiden: kunstmatige textiel, oppervlakte veredeling, kunst-massa's en filmen. Voor het maken van kunst-textiel heeft men allereerst getracht de zijderups na te bootsen: een vloeistof door een gaatje persen en vast laten worden. Men wilde o.a. van cellulose uitgaan, moest deze dus oplossen, wat het best ging via cellulose-derivaten (althans in den beginne). Zoodoende kwam de charçonné-zijde, die in den vorm van cellulose-nitrat werd versponnen. Later loste men cellulose als xanthaat en in koperammoniak op. De esters (en aethers) zijn ook voor lak-

stoffen van belang geworden (ook voor massa's en filmen), de viscositeit en koperammoniakoplossingen alleen voor textiel en filmen (cellophaan). De nitrocellulose als lakstof is speciaal na den vorigen oorlog voor de automobiellindustrie van belang geworden (wegens de mogelijkheid in minder tijd een autocarosserie af te werken). De stof is niet zeer stabiel tegen licht en atmosferische invloeden, doch wel zeer sterk. Een nadeel is de brandbaarheid. De stof op zichzelf is bros en heeft dus weekmakers noodig in lakfilmen. De mechanische eigenschappen hangen samen met het polaire karakter van deze ester, zoo ook de waterdoorlaatbaarheid, die niet zeer klein is. Alle nadeelen wegen voor de meeste lakdoeleinden niet tegen de uitstekende mechanische eigenschappen op. Het is verreweg het meest toegepaste cellulose-derivaat. De eigenschappen hangen sterk van den nitreeringsgraad af. Hierna komt de acetylcellulose. Deze stof is doorgaans het ten deele verzepte cellulose-triacetaat; dit verzeppen is noodig om een in bruikbare oplosmiddelen oplosbaar product te krijgen. Deze ester is minder polair, bestendiger, niet brandbaar en minder sterk, vergeleken bij het nitraat.

Neemt men niet alleen azijnzuur, maar verestert men met mengsels van vetzuren, zoo ontstaan beter oplosbare tri-esters. Hiervan zijn aceto-butyraat en aceto-propionaat reeds vrij veel toegepast. Zij hebben een belangrijk lager smeltpunt dan het acetaat, nemen minder water op (omdat het tri-esters zijn) en zijn in electrisch opzicht iets beter dan het diacetaat, (cellulose-nitraat is electrisch vrij slecht). Het triacetaat is tegenwoordig ook verkrijgbaar (waarschijnlijk steeds een kleine hoeveelheid hooger vetzuur bevattend), en biedt in electrisch opzicht zeer groote voordeelen. Het smeltpunt dezer esters neemt met de lengte der zuurrest-koolstofketens zeer sterk af. Nog beter tegen water bestand en tevens chemisch resistenter (minder verzeepbaar) dan deze cellulose-esters zijn de cellulose-ethers, waarvan vooral benzylcellulose en ethylcellulose zeer bekend zijn. Ze zijn minder sterk dan cellulose-nitraat en -acetaat, smelten ook lager (thermoplasten). Sommige soorten methylcellulose zijn in water oplosbaar. Ethylcellulose is mengbaar met verschillende wassen; aardwassen en paraffine. Een speciale cellulose-ester, die in electrotechnische kringen bekendheid heeft verworven is cotopa: dit is katoen die ten deele met azijnzuur verestert is, zonder eerst opgelost te zijn, waardoor de vezelvorm behouden is gebleven.

In de vergadering van 3 Mei sprak het lid J. D. Fast over „De inwerking van gassen op metalen”. Voor den inhoud van deze voordracht zij verwezen naar Chemisch Weekblad 37, 342 (1940).

PERSONALIA, ENZ.

Ir. H. J. Almoes is met ingang van 15 Juli j.l. aangesteld als chemisch-technisch leider van Swagemakers-Caesar's Wollenstoffenfabrieken te Tilburg.

* * *

Aan de Universiteit te Utrecht zijn bevorderd tot apotheker mejuffrouw J. M. van Zanten en de heer J. Ch. H. Starmans.

* * *

Bij beschikking van den Secretaris-Generaal van het Departement van Handel, Nijverheid en Scheepvaart van 4 Juli 1940 is Mr. drs. J. Alingh Prins voor den tijd van vijf jaren benoemd tot buitengewoon lid van den Octrooiraad.

* * *

Tot Directeur van de Hoogere Textielschool is door den gemeenteraad van Enschede benoemd Dr. Th. J. F. Matthaar, leeraar aan genoemde school. Dr. Matthaar, in 1894 geboren te Rotterdam, promoveerde in 1920 aan de Universiteit te Leiden tot doctor in de scheikunde. In September 1921 werd hij tot leeraar in de scheikunde aan de Hoogere Textielschool benoemd.

* * *

Rectificatie. Het adres van het Laboratorium der Voedingsorganisatie is niet Utrecht, Sterrenbosch 1, zooals vermeld in het Chem. Weekblad 37, 379 (1940), doch Utrecht, Catharijnesingel 59.

CORRESPONDENTIE ENZ.

Advertenties. Hoewel de redactie de bij haar inkomende advertenties aan de uitgeefster van het Chem. Weekblad doorzendt, verdient het aanbeveling deze advertenties rechtstreeks te zenden aan: D. B. Centen's Uitg.-Mij., 115 O.Z. Voorburgwal, Amsterdam-C.

* * *

Bibliographie néerlandaise. Hun, die chemische verhandelingen publiceerd in andere tijdschriften dan het Recueil, wordt verzocht na te zien, of in de lijsten, welke in genoemd tijdschrift werden opgenomen, ook hun publicaties voorkomen. Overdrukjes of een opgaaf van ontbrekende titels worden gaarne verwacht.

PUBLICATIES VAN SAMENVATTEND KARAKTER. IV.¹⁾

- F. de Block, J. E. Verschaffelt's 70ste verjaardag. *Natuurw. Tijdschr.* 21, 182—84 (1940).
 A. Mittasch, Robert Mayer und die Katalyse. *Chem. Ztg.* 64, 38—40 (1940).
 E. F. Armstrong, Sir Gilbert T. Morgan. *Nature* 145, 215 (1940).
 K. H. Meyer, Fritz Ullmann (1875—1939). *Helv. Chim. Acta* 23, 93—100 (1940).
 J. Newton Friend, The historical discovery of the elements I, Chemistry & Industry. 1939, 1104—07; II. *Ibid.* 1940, 24—26.
 S. A. Korff, Recent studies at high elevations. *Rev. Modern Phys.* 11, 211—19 (1939).
 R. B. Brode, Specific ionization of high-speed particles. *Rev. Modern Phys.* 11, 222—29 (1939).
 V. C. Wilson, Natures of cosmic rays below ground. *Rev. Modern Phys.* 11, 230—31 (1939).
 G. della Noce, Der italienische Beitrag zu den Forschungen auf dem Gebiete der Physik im Jahre XVI faschistischer Zeitrechnung (1937—1938). *Atti Soc. Ital. Progresso Sci* 2, 147—65 (1939).
 M. A. Rollier, Die Fortschritte der Kenntnisse von der Struktur der Legierungen. *Chimica e. industria (Milano)*, 21 615—22 (1939).
 G. Masing, Legierungen als chemische Systeme. Ihre technische Anwendung. *Naturwissenschaften* 27, 137—45 (1939).
 E. Sparr, Bibliography of geology, mineralogy and paleontology of the Argentine.
 Republic (including the American Antarctic) VIII, 1936, 1937 and 1938. *Bol. acad. nacl. cienc. Córdoba* 34, 227—336 (1939).
 E. Baroni, Zur Struktur des Lignins. I. Neuere Ergebnisse. *Z. Papier Pappe Zellulose Holzstoff* 58, 1—3 (1940).
 P. Jordan, Physikalische Untersuchungen an Eiweismolekülen. *Naturwissenschaften* 28, 69—77 (1940).
 E. Milani, Der Beitrag Italiens zur Strahlenbiologie. *Strahlentherapie* 65, 517—42 (1939).
 H. Bruce Collier, The chemistry of the enzymes. *Can. J. Comp. Med.* 3, 293—300 (1939).
 M. Bergmann, Some biological aspects of protein chemistry. *J. Mt. Sinai Hosp. N.Y.* 6, 171—86 (1939).
 B. W. Fairbanks—E. Curzon, Nicotinic acid. *North Am. Veterinarian* 20, No. 11, 17—22 (1939).
 J. E. Becker, Recent vitamin research I. Vitamines A, D. E. *J. Am. Dietet. Assoc.* 15, 875—84 (1939).
 J. B. Youmans, The influence of vitamin deficiencies on other diseases. *Ann. Internal Med.* 13, 980—86 (1939).
 C. A. Lovatt Evans, Metabolism of the heart. *Edinburgh Med. J.* 46, 733—49 (1939).
 M. Copisarow, Cancer its biochemical factors. *Edinburgh Med. J.* 46, 781—807 (1939).
 M. A. Lesser, Burn therapy. *Drug Cosmetic Ind.* 45, 681—83; 686—87 (1939).
 J. C. Doane, N. Blumberg, J. C. Teplick, Sulfanilamide therapy, a review of the literature. *Med. Record* 151, 439—43 (1939).
 G. K. Sampey, Sulfanilamide. *Furman Bull.* 22, No. 2, 3—13 (1940).
 C. C. Lucas, The chemistry of sulfanilamide and sulphydryl. *Bull. Acad. Med. Toronto* 13, 103—07 (1940).
 H. M. Evans, The William Henry Welch Lectures I. New light on the biological role of vitamin E. *J. Mt. Sinai Hosp. N.Y.* 6, 233—44 (1940).
 J. M. Hayman, Current conceptions of the physiology of the kidney. *Am. J. Clin. Path.* 10, 12—20 (1940).
 M. H. Barker, Renal function. *Am. J. Clin. Path.* 10, 21—29 (1940).

¹⁾ Bewerkt door Dr. C. Groeneveld.

De titels, onder dit hoofd vermeld, zijn ontleend aan de voornaamste refereerende tijdschriften en gekozen uit de artikelen in de Nederlandsche, Fransche, Duitsche, Engelsche en Italiaansche taal (bij uitzondering ook uit andere talen). Daar de bewerker geen inzage neemt van de oorspronkelijke verhandelingen, doch met die der referaten moet volstaan, kan hij geen verantwoordelijkheid voor de degelijkheid van den inhoud der stukken op zich nemen. (Zie ook de Mededeeling der Redactie-commissie op blz. 169).

- A. Thomas, The culture of Hevea in Indo-China. *Rev. gén. caoutchouc* 16, 248—56; 290—96 (1939).
- W. Meyer, Über die Herstellung der „sulfonierten Oele“, über ihre Verwendung und ihren Nachweis in medizinischen, pharmazeutischen, kosmetischen oder technischen Präparaten. *Deut. Apoth. Ztg.* 55, 128—30; 142—44 (1940).
- H. Hildebrandt, Neuzeitliche zahnärztliche Prothesen. *Pharm. Zentralhalle* 81, 25—27 (1940).
- A. Foschini, M. Talenti, Methods of determining formaldehyde. *Ann. Chim. Farm (Suppl. Farm. Ital.)* Dec. 1939, 54—60.
- W. B. Warren, H. Draving, Recent developments in laboratory apparatus. *Chem. Industries* 45, 669—73 (1939).
- F. ter Meer, Neuere Entwicklungen der chemischen Technik. *Chem. Fabrik* 13, 1—3 (1940).
- K. Thormann, Destillation und Rektifikation mit Wasserdampf. *Chem. Fabrik* 13, 3—9 (1940).
- E. A. Hepburn, Developments in the design of small septic-tank systems. *U.S. Pub. Health Eng. Abstracts* 19, S 105 (1939).
- F. S. Lodge, Phosphates and their utilization. *Am. Fertilizer* 91, No. 9, 9—11; 26 (1939).
- Gutensohn, Neuere Anschauungen und Erfahrungen über das Färben von Wolle und Halbwolle. *Z. ges. Textil-Ind. (Kleppzigs)*, 42, 605—06; 619—20; 650—51 (1939).
- W. Holz, Untersuchungen über die Biologie von *Fusicladium dendriticum* und *pirinum* in den Jahren 1936—1938 als Grundlage für die Bekämpfung. *Forschungsdienst* 8, 417—25 (1939).
- K. Silbereisen, Über die Glykogenbildung als 1. Phase der alkoholischen Gärung. *Wochschr. Brau.* 56, 190—92 (1939).
- H. Fiedler, Aus dem neueren Schrifttum der Chemie und Technologie der Phosphatide. *Fette u. Seifen* 46, 454—57 (1939).
- E. H. Mc. Clelland, Review of iron and steel literature for 1939. *Heat, Treating Forging* 26, 28—33 (1940).
- J. G. Pearce, Ten years' progress in cast iron. *Metallurgia* 21, 41—42 (1939).
- H. J. Miller, Copper and copper alloys: a survey of technical progress during 1939. *Metallurgia* 21, 43—46 (1939).
- W. W. Hodge, The disposal of waste acids. *Wire & Wire Products* 15, 32—42 (1940).
- H. Kalpers, Die Spektralanalyse für die Werkstoffprüfung. *Tech. Z. prakt. Metallbearbeitung* 50, 98—100 (1940).
- A. Burkhardt, Die Entwicklung der Zinklegierungen seit 1900. *Gießerei* 26, 484—87, 305—08 (1939).
- H. Hoff, Aluminium als Oberflächenschutz für Stahl. *Aluminium* 21, 755—59 (1939).
- W. Richter, Über das Färben von Seifen. *Fette u. Seifen* 47, 61—62 (1940).
- W. Kind, Das Waschen mit Maschinen. *Fette u. Seifen* 47, 55—58 (1940).
- H. Friedrich, Die heutigen Anschauungen über den Feinbau der Wolle. *Spinner u. Weber* 58, No. 9, 21—23 (1940).
- F. Wittka, Die letzten Fortschritte auf dem Gebiete der Paraffin-oxidation. *Seifensieder Ztg.* 66, 666—68; 699—700 (1939).
- H. J. Henk, Die Verwendung des Tallöles zur Herstellung von Textilhilfsmitteln. *Seifensieder Ztg.* 67, 22 (1940).
- E. W. Schwarz, Important chemical developments in the textile industry. *Am. Dyestuff Reprtr.* 29, 6—8, 19—21 (1940).
- A. Sander, Die Phthalocyaninfarbstoffe. *Chem. Ztg.* 64, 73—75 (1940).
- P. Predelli, Recent progress in the field of ice colors. *Atti X Congr. Intern. Chim.* 4, 250—56 (1929).
- H. Rettberg, Moderne Hochveredlungsverfahren. *Deut. Färber Ztg.* 76, 23—24, (1940).
- H. Klawiter, Fischleder in der Papierverarbeitung. *Papier Ztg.* 65, 237—38 (1940).
- E. A. Vallo, The chemistry of tanning extracts. *Chim. ind. agri. biol.* 15, 666—70 (1939).
- C. L. Barker, Recent developments in explosives. *Mines Mag. (Colo. School of Mines)* 29, 611—12; 628; 632 (1939).
- W. Grimme, Gewinnung von Flüssiggasen aus Kokerei-, Synthese- und sonstigen Gasen. *Z. Ver. deut. Ing. Beih. Verfahrenstech.* 1940, 12—16.
- A. Than, Oelschiefer. *Oel Kohle Petroleum* 35, 716—20 (1939).
- W. Boesler, Die Entwicklung und der heutige Stand des I. G. Hydrierverfahrens. *Chem. Ztg.* 64, 81—84 (1940).
- F. Krczil, Veredlung natürlicher Schmieröle. *Chem. App.* 26, 220—22; 237—39 (1939).
- W. Preiss, Reinigen von Rückölen. *Maschinenbau Betrieb* 18, 547—49 (1939).
- K. Quarendon, Glass as a chemical engineering material. Some recent developments. *Ind. Chemist* 16, 9—14 (1940).
- W. E. Herbert, Fused porcelain. *Brit. Dental J.* 66, 321—37 (1939).
- H. Lehmann, Austauschrohstoffe für die keramische Industrie. *Ber. deut. keram. Ges.* 21, 52—56 (1940).
- H. Kirst, Neue Emailtrübungsmittel. *Glashütte* 70, 17—18, 30—32 (1940).
- F. Czibulka, Die Ursachen und das Wesen der Bodenversauerung, ihre Ermittlung und Beseitigung. *Tonind. Ztg.* 64, 41—43 (1940).
- K. D. Mc. Millen, Chemurgic plastics. *Mfrs. Record* 108, No. 12, 22—23, 54, 60 (1939).
- G. H. Brother, Casein plastics. *Ind. Eng. Chem.* 32, 31—33 (1940).
- L. Light, Furfural plastics, a survey of developments in recent years. *Brit. Plastics* 11, 314—15 (1939).
- G. K. Scribner, Plastics progress during 1939, Molding presses. *Modern Plastics* 17, 43—44 (1940); W. T. Pearce, Coatings. *Ibid.* 44—55; H. K. Haviland, Cellulose esters. *Ibid.* 46—48. S. L. Bass — A. E. Young, Cellulose ethers. *Ibid.* 46—48; G. E. Landt, Laminates. *Ibid.* 48—52; L. M. Debing, Phenolic resins. *Ibid.* 48—52; H. S. Bunn, Thermoplastic resins. *Ibid.* 52—56; M. H. Bigelow, Urea resins. *Ibid.* 56—58.
- E. Chomard, The coumarone and indene resins industry. *Rev. gén. met. plast.* 15, 200—05; 239—40; 258—60; 285—87 (1939).
- A. G. Hovey, Progress in alkyd resins. *Modern plastics* 16, 80, 82, 86, 88 (1939).
- A. Foulon, Synthetic resin adhesives. *Nitrocellulose* 10, 221—23 (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 insluit.

Ter overneming gevraagd:

2 X Houston, Introduction into mathemat. physics.
Fürth, Einf. in der theor. Physik.
Coleman pH-electrometer.
Microscop.
Polarimeter.
Toestel voor dest. v. water.
Colloidmolentje, voor lab. gebruik.
Homogeniseermach. beide voor lab. gebruik.
Houben—Weyl, Meth. d. org. Chemie. 1390.

Ter overneming aangeboden:

Fittig, Sierp, Harder, Firbas, Lehrb. d. Botanik, 20. Aufl. 1939.
Debel, Ind. vergiften v. Nederl. O.-I., 1927.
Pummerer, Org. Chem. (Wissensch. Forschungsber. Bd. III) 1921.
Schuurman Stekhoven, Geneesmidd. kennis voor verplegenden. 2e verb. dr.
Kirchberger, Atom u. Quantentheorie.
Meyer, Einf. in die Mikroskopie, 1922.
Lorentz, Beg. der natuurkunde I en II, 1904.
Grimsehl, Lehrb. d. Physik, Bd. I u. II a-u. b, 1932, 6e verb. Ausg.
Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Physik. 1914.
Graetz, Atomtheorie in ihrer neuesten Entw. 1918.
Oppenheimer, Stoffwechsselfermente.
Kremann, Elektrol. Darstellung v. Legierungen aus wäss. Lösungen.
Hupka, Interferenz d. Röntgenstrahlen.
Mann, Bodenarten d. Tropen.
Kohnstamm, Warmteleer.
Fischer, Einf. Hilfsmittel z. Ausführung bakt. Unters. 1925.
v. Leent, Analyse d. voornaamste vette lich.
Boldingh, Zakflora v. Java.
Gredner, Elemente der Geol. 1912.
Sibinga Mulder, Riets. ind. op Java.
Bos, Geol. voor natuurvrinden.
Briot-Bouquet, Leçons de géométrie.
Ostwald, Grundriss d. koll. Chem. 1919.
Buning, Omzetting v. Hofmann en v. Curtius in verb. m. sterische hinderung.
Kiepert, Differ u. Integr. Rechn. I, 11e Aufl., II, 12e Aufl.
Young, General astronomy.
Paulsen, Inl. tot de wijsbeg.
Einstein, Ueber die spez. u. die alg. Rel. Theor., 4e Aufl.
Schnizer, Taschenbuch d. Therapie, 1923.
Oosthoek, Geill. encyclop., Dl. I—XI, 1916.
Fitting, Jost, Schenck, Karsten, Lehrb. d. Botanik f. Hochsch., 15e Aufl.
Marilaun, Het leven d. planten, 1—4, 2e dr.
v. Deventer, Grepen uit de hist. d. chemie, 1924.
Gedenkb. aangeb. aan Prof. v. Bemmelen.

- Hari, *Physiol. Chemie*, 2e Aufl., 1922.
 Bechhold, *Koll. in Biologie u. Medizin*, 2e Aufl., 1919.
 Lichtwitz-Liesegang-Spiro, *Medizinische Kolloidlehre*, 1935.
 Freund, *Leitfaden d. kolorimetr. Meth. für den Chem. u. Mediziner*, 1928.
 Harrow, *Contemporary science*.
 Much, *Path. Biologie*, 3e Aufl., 1920.
 Chem. Weekblad, 1923 t/m 1938.
 Rec. trav. chim. 1923 t/m 1934.
 Faraday, *Tijdschr. voor M.O. en V.H.O. in nat. en scheik.*, 1935 t/m 1938, allen 1—6.
 Journal de chimie physique, 25 Jan. 1931, 25 Mrt., 1931.
 Kolloidchem. Beihefte, 1930 (1—4), 1931 (5—6, 7—12).
 Hodgman and Lange, *Handbook of chem. and physics*.
 Tables ann. de constantes et donn. num. de chimie, de phys., de biol. et de techn., vol. 1 (1910), 2 (1911), 3 (1912), 4 (1913—1916), 5 (1917—1922), 6 (1923—1924), 7 (1925—1926). 2me partie 8 (1927—1928). Table des matières des volumes 6—10 (1937). M. Magat, Données num. sur l'effet Raman (1931—1934). I. Joliot-Curie, B. Grinberg, R. J. Walen, Données num. sur la radioactivité, phys. nucléaire, transmutations, neutrons, positions (1931—1936). E. Darmon, Donn. num. sur le pouvoir rotatoire (1931—1934). Tables ann. d. const. et donn. num. 1937, 10 nummers.
 A. Stähler (E. Tiede & F. Richter), *Handb. d. Arbeitsmethoden i. d. anorg. Chem.* I (1913), 786 pp., II, 1 (1919), 654 pp., II, 2 (1925), 994 pp., III, 1 (1913), 692 pp., III, 2 (1914), 863 pp., IV, (1926), 572 pp.
 A. Rüdisile, *Nachweis, Bestimm. u. Trenn. d. Elemente*, I (1913), 543 pp., II (1913), 623 pp., III (1914), 762 pp., IV (1916), 761 pp., V (1918), 1343 pp., VI (1923), 1852 pp., VII (1929), 813 pp.
 U. R. Evans, *Metals and metallic compounds*, 4 vols. (468, 396, 270, 350 pp.), 1923.
 E. Thorpe, *A dictionary of applied chemistry*, vol. 1 (1921), 752 pp., vol. 7 (1927), 765 pp., Supplement (J. F. Thorpe & M. A. Whiteley), 1 (1934), 680 pp., 2 (1935), 727 pp., 9 deelen geb.
 H. E. Roscoe and C. Schlorlemmer, *A treatise on chemistry*, vol. 1 (1920), 698 pp., vol. 2 (the metals, 1913), 1470 pp.
 A. J. Hale, *Modern chemistry, pure and applied (mineral, metallurg., org., pharm. and industr.)*, vol. 1 (1921), 272 pp., vol. 6, 280 pp., 6 deelen geb.
 M. K. Hoffmann, *Lexikon d. anorg. Verbindungen*, 1 (1910—1919), 1643 pp., 2 (1912—1914), 1291 pp., 3 (1919), 164 pp.
 H. Abraham et P. Sacerdote, *Recueil de constants physiques*, 1913, 753 pp. (kwarto).
 O. Lueger, *Lexikon d. gesamten Technik*, 2 Aufl., 8 deelen, geb. (elk 800—1000 pp.), 2 Erg. Bde (1920).

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

Economische Berichten.

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

Nederland.*

Distributie spijsoliën en vetten. De Secretaris-Generaal, waarnemend hoofd van het Dep. van Landbouw en Visscherij maakt bekend, dat het noodzakelijk is gebleken over te gaan tot de distributie van margarine, spijsvetten, spijsoliën en boter, met uitzondering van schapen- en geitenboter.

Voorafgaand aan de definitieve regeling zal van 15 tot 28 Juli een voorloopige distributie gelden.

De olie en vetverwerkende industrieën, waarin dus mede worden gerekend broodbakkers en banketbakkers, zullen van de Ned. Zuivelcentrale, Afd. Margarine, Vetten en Oliën, toewijzingen ontvangen.

Het koopen van spijsoliën voor consumptiedoeleinden zal gedurende deze twee weken verboden zijn.

Bovendien zal met ingang van 15 Juli af geen room, op welke wijze ook vervaardigd en voor welke doeleinden ook bestemd, mogen worden betrokken, tenzij op dokters attest, waarvoor nog een nadere regeling zal volgen.

¹⁾ De met * gemerkte berichten zijn ontleend aan gegevens, verstrekt door den Berichtendienst van de Directie van Handel en Nijverheid.

Wachttijd in de Nederlandsch-Duitsche Clearing.* De directie van het Nederlandsch Clearinginstituut deelt mede, dat in verband met de ontwikkeling van het handelsverkeer met Duitschland is te verwachten, dat in de clearing met dat land aan deze zijde weder een tekort zal ontstaan en diensgevolge een wachtermijn bij de uitbetaling van stortingen, welke te Berlijn ten gunste van Nederlandsche crediteuren hebben plaats gevonden.

Met het oog daarop zullen aan Nederlandsche zijde maatregelen worden genomen, waardoor de wachtermijn in de clearing met Duitschland zal worden beperkt tot 6 weken. Door deze maatregelen zal er dus zekerheid ontstaan, dat eenmaal tot de clearing toegelaten vorderingen, uiterlijk 6 weken na verzending van het bericht van storting door het clearinginstituut, tot uitbetaling, zullen worden gebracht.

Bulgarije.*

Glucose.* De Raad van Ministers heeft den uitvoer toegestaan van glucose, wanneer deze geschiedt door tusschenkomst van de Directie van den Buitenlandschen Handel en van de Directie van het Graanmonopolie. Het ligt in de bedoeling den uitvoer van glucose te doen geschieden in compensatie met den invoer o.m. van jutezakken, rubber, blik en tin.

Uitvoerverboden.* Bij verordening van 11 April 1940 is de uitvoer van vetzuren en vetresiduen verboden.

Italië.*

Invoerverbod saccharine.* Bij de wet van 29 Maart 1940, gepubliceerd in de „Gazetta Ufficiale” van 27 Juni j.l., is het invoerrecht op citrionella-olie, bestemd voor de fabricatie van synthetische reukstoffen, verlaagd tot L. 0.90 per kg (post 658). Tot dusverre gold hiervoor een recht van 15 % van de douane-waarde.

Noorwegen.*

Zeep.* Op 22 Juni is een regeling uitgevaardigd voor de zeep-fabricage. De zeepfabrikanten mogen per maand slechts 65 % verwerken van hun gemiddeld maandelijksch gebruik aan vetten en vetzuren in de periode 1 Juli 1938—30 Juni 1939. De aflevering van alle soorten zeep wordt eveneens tot 65 % beperkt.

Portugal.*

Consulaire rechten.* Bij wetsdecreet van 15 Mei 1940 zijn de consulaire rechten voor de volgende handelingen van consulaire ambtenaren gewijzigd.

Afgifte van certificaten van oorsprong, met inbegrip van legalisatie van certificaten van verwerking.

1 % met een minimum van 25 escudo's.

(Dit recht bedroeg 110 escudo's).

Visa op een certificaat van oorsprong of verwerking van goederen.

0.75 % met een minimum van 20 escudo's.

(Dit recht bedroeg 90 escudo's).

De regeering is bij genoemd decreet gemachtigd, met buitenlandsche regeeringen op den grondslag van wederkeerigheid overeen te komen, dat de afgifte van certificaten van oorsprong van consulaire visa op certificaten van oorsprong bij invoer van goederen in Portugal, de naburige eilanden en de koloniën kosteloos zal geschieden. Eveneens kan de regeering extra rechten heffen van certificaten van oorsprong voor het afgeven van visa op certificaten van oorsprong voor goederen, afkomstig uit landen, die hunnerzijds voor deze handelingen overmatige rechten hebben.

Invoerverboden.* Met ingang van 28 Juni is o.m. van de volgende goederen de invoer tot 31 December verboden:

parfumerieën; niet geparfumeerde zeep in staven of blokken, met een grooter gewicht dan 400 gram; zeep in poeder of vlokken; toiletzeep en niet afzonderlijk genoemde zeep.

Tinslakken.* Bij decreet van den Portugeeschen Minister van Handel en Industrie is de uitvoer van tinslakken afhankelijk gesteld van een vergunning.

Gouvernement-Generaal Polen.*

Vrijdom van invoerrecht kalizouten.* Sinds 27 Januari 1940 kan de invoer van kalizouten (post 479 van het Poolsche douanetarief) vrij van rechten geschieden.

Spanje.*

Invoerrechten.* De coëfficiënt, waarmede de in gouden peseta's uitgedrukte invoerrechten dienen te worden vermenigvuldigd ter berekening van de in papieren peseta's verschuldigde invoerrechten, is voor de maand Juli vastgesteld op 357.70.