

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. — Agenda van Vergaderingen. — Aangeboden betrekkingen, werk, subsidies, enz. — Gevraagde betrekkingen. — In Memoriam, drs. L. J. de Kreuk. — Dr. F. A. Kröger, ZnS, CdS, MnS en mengkristallen in het ternaire systeem ZnS-CdS-MnS. — Ir. W. J. C. de Kok, Dr. Ir. J. J. Leendertse en Prof. Dr. Ir. H. I. Waterman, De α -chlooraethers en eenige hunner toepassingsmogelijkheden IV. Een nieuwe styreen-bereiding, gebaseerd op de katalytische ontleding van aromatische aethers. — Boekaankondigingen. — Chemische Kringen. — Personalía. — Ter bespreking ontvangen boeken. — Vraag en Aanbod. — Economische berichten.

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

Candidaat-leden per 1 Januari 1941.

41. Al (Ir. Jan), Voorburg (Z.H.), Parkweg 5, octrooigemachtigde; voorgesteld door Dr. W. P. Jorissen te Leiden en Dr. T. van der Linden te 's-Gravenhage.
42. Ven (J. v. d.), Eindhoven, Jan Luykenstraat 27, 1e ass. v. h. alg. lab. Strijp der N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken; voorgesteld door Dr. J. C. Derksen en Dr. K. H. Klaassens, beiden te Eindhoven.
43. Santilhano (Ir. A. Dias), Heemstede, Alb. Neuhuysstraat 4; voorgesteld door Dr. Ir. C. van Vlodrop te Rotterdam en Ir. W. J. Hessels te Delft.
44. Peters (G. C.), chem. cand., Goor, Deldenscheweg 4; voorgesteld door mej. dra. M. J. van Royen en Ir. J. Coumou, beiden te Delden.
45. Braskamp (E. M.), ap., Rijswijk (Z.H.), Thierensgade 48; voorgesteld door drs. C. M. van Battum en Dr. J. Blomberg, beiden te 's-Gravenhage.
46. Graaf (J. G. A. de), chem. cand., Utrecht, Amsterdamschestraatweg 223 bis A; voorgesteld door Dr. Th. Strengers en drs. H. J. Wigman, beiden te Utrecht.
47. Jacobs (J.), cand. scheik. ing., den Haag, Nieboerweg 278; voorgesteld door mej. Dr. Ir. A. E. Korvezee te Delft en Ir. S. A. Posthumus, den Haag.

Nieuwe leden.

Het in het Chemisch Weekblad van 14 September j.l. onder 91 genoemde candidaat-lid is thans aangenomen als gewoon lid.

VERBETERINGEN EN AANVULLINGEN VAN DE LEDENLIJST 1940.

- Blz. 33: Bruin (Dr. G. de), Utrecht, Maliebaan 127, dir. N.V. Nederl. Springstoffenfabrieken.
 „ 44: Gerritsen (drs. D. J.), Weesp, het Groote Plein 3.
 „ 94: Wackwitz (Ir. E. F.), den Haag, Jul. v. Stolberg-laan 484.
 „ 99: Zon (mej. Ir. P. M. van) wordt
 „ 65: Loon—van Zon (mevr. Ir. P. M. van), zie Loon (Dr. Ir. J. van).

Wie kent het adres van
den heer H. de Vos, chem. stud., vroeger den Haag,
Hooge Wal 7.

Met mededeeling zal men den Secretaris zeer verplichten.

De Secretaris is in den regel dagelijks op het Secretariaat na gemaakte afspraak, zoowel over Vereenigingszaken als over die, de Commissie T. en C. betreffende, te spreken.

De vaste spreekturen op Maandag en Donderdag (Commissie T. en C.) van 13.30—15 uur zijn vervallen.

Dr. T. VAN DER LINDEN.

den Haag, telefoon 721636 (na 6 u. n.m.).

Agenda van Vergaderingen.

- | | |
|-------------|---|
| 13 November | Genootschap ter bevordering van Natuur-, Genees- en Heelkunde (Amsterdam): Prof. Dr. G. C. Heringa, 150 jaar natuurwetenschap. Zie Chem. Weekblad pg. 598. |
| 14 „ | Utrechtsche Chem. Kring (Utrecht), Ir. G. A. M. Heim, Melkwol. Zie Chem. Weekblad pg. 598. |
| 21 „ | Koninklijk Instituut van Ingenieurs, Afdeling Gezondheidstechniek, Amsterdam: Vraagstukken op het gebied der gezondheidstechniek die aan het IJsselmeer verbonden zijn. |
| 22 „ | Cursus in Gezondheidstechniek, Technische Hoogeschool (Delft), 4de lezing, Dr. L. H. Louwe Kooijmans, Techniek der waterwinning en waterzuivering uit hygiënisch oogpunt. Zie Chem. Weekblad pg. 505. |
| 23 „ | Nederl. Natuurk. Ver. en Wiskundig Genootschap (Delft): Symposium over waarschijnlijkheidsrekening en statistische methoden. Zie Chem. Weekblad pg. 542. |

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

Burgemeester en Weth. van Leeuwarden roepen sollicitanten op naar de naar alle waarschijnlijkheid op 1 Januari 1941 openvallende betrekking van leerares (leeraar) in natuur-, schei- en werktuigkunde aan de middelbare school en H.B.S. voor Meisjes (aantal lesuren 25). De tegenwoordige docent geeft ook 4 uur les aan het Gymnasium. Belooning volgens Rijksregeling (1e klasse). De aan den Gemeenteraad te richten stukken te adresseeren aan het schoolgebouw, Groote Kerkstraat 12. Bezoeken alleen na uitnodiging.

Gevraagde betrekkingen ¹⁾).

No. 329. Scheik. ingenieur, vrij van militairen dienst, 34 jaar, stelt zich beschikbaar als tijdelijk plaatsvervanger in research of bedrijf, bekend met fabr. van lakken, verven, oliën, vetten en reukstoffen.

No. 567. Chem. drs., 26 jaar, kolloïd- en physicochemicus, bekend met Röntgenanalyse van kristallen, zoekt betrekking.

Zie vervolg op blz. 599.

***) 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.

54 : 92 K

IN MEMORIAM L. J. DE KREUK.

De felle dood, die nu geen wit kan zien,
En spaart de oude liën.....

Onwillekeurig komen ons deze regels in de gedachte bij het bericht van overlijden van L. J. de Kreuk, chem. drs.

Niet onverwacht kwam dit bericht; in engeren kring was reeds bekend dat de Kreuk lijdende was aan een ziekte, die geen hoop op herstel liet.

Vol droefheid zien wij hier een jong leven plotseeling afgesneden, een leven, dat nog zoo veel had kunnen brengen. Want ieder, die de Kreuk kende, moest wel groote verwachtingen voor zijn toekomst koesteren; reeds op de H.B.S. — nog duidelijker later als student — kwamen zijn talenten aan het licht.

Na het afleggen van het doctoraal examen werkte de Kreuk, ter vervulling van zijn militairen dienstplicht, aan het Laboratorium der N.V. Ned. Springstoffenfabriek, waarbij hij zich al dadelijk zóó onderscheidde, dat hem na afloop van den dienstdtijd een betrekking aldaar werd aangeboden. Twee jaar lang slechts heeft hij deze mogen vervullen; maar in die twee jaar heeft hij alreeds ten volle kunnen toonen, wat hij kon.

Naast het belangrijke werk, dat hij in dienst der N.V. verrichtte, vond de Kreuk nog de gelegenheid wetenschappelijk onderzoek te doen.

De resultaten daarvan zouden dienen als onderwerp voor een dissertatie.

Dit werk was reeds in een vergevorderd stadium, toen de noodlottige ziekte hem overviel; zijn vrienden zullen voor de publicatie van zijn werk zorg dragen, met eerbied voor hetgeen hij tot stand bracht, met bewondering voor de wijze, waarop hij zijn lot, zonder een enkele klacht, gedragen heeft.

Leiden,
Ouderkerk a/d Amstel,

A. E. VAN ARKEL.
G. DE BRUIN.

541.123.3.013.2 : 546.472.21 : 546.482.21 : 546.712.221

ZnS, CdS, MnS EN MENGKRISTALLEN IN
HET TERNAIRE SYSTEEM ZnS - CdS - MnS ¹⁾

door

F. A. KRÖGER.

1. Zinksulfide komt voor in twee enantiotrope modificaties. Onder $\sim 1000^\circ \text{C}$ is ZnS regulair (sfalerietmodificatie, diamantstructuur), boven deze temperatuur hexagonaal (wurtzietstructuur). Beide structuren zijn het eenvoudigst voor te stellen als dichte pakkingen van zwavel, waarvan de tetraederholten voor de helft bezet zijn met zink. De andere helft der tetraederholten, benevens alle octaederholten blijven open. Het verschil tusschen sfaleriet en wurtziet is slechts dit, dat in het eerste geval de zwavel kubisch, in het tweede geval hexagonaal

¹⁾ Voordracht, gehouden op de gecombineerde vergadering der Secties voor Kolloïdchemie en Fysische Chemie op Vrijdag 22 December 1939 te Amsterdam.

dichtgepakt is ^{*)}. Cadmiumsulfide komt voor in de wurtzietmodificatie. Mangaansulfide komt voor in de wurtziet en sfalerietstructuren (kleur: rose) en in de NaCl-structuur (kleur: groen). De eerste twee structuren worden slechts verkregen bij praecipitatie van MnS uit oplossingen van manganozouten. Ze zijn metastabiël en gaan bij verhitten in de stabiele groene modificatie over.

2. Is een rooster opgebouwd uit ionen, de binding derhalve voornamelijk teweeggebracht door electrostatische krachten, dan streeft ieder ion ernaar zich zoo dicht mogelijk met een zoo groot mogelijk aantal tegengesteld geladen ionen te omringen. Dit streven komt tot uiting in den door Biltz geformuleerden regel, dat ionogene stoffen in die structuur kristalliseeren, waarbij de ruimte zoo economisch mogelijk is opgevuld ²⁾.

Denken wij ons de ionen als harde bollen, dan kan op grond van zuiver ruimtelijke overwegingen de afhankelijkheid van de roosterenergie van het quotient der ionenstralen voor verschillende structuren worden berekend. Voor verbindingen van het type AB wordt op deze wijze gevonden, dat de NaCl-structuur stabiel is bij een verhouding der ionenstralen $\frac{r_1}{r_2} > 0.42$, de wurtziet- of sfaleriet-structuren

bij $\frac{r_1}{r_2} < 0.42$ ³⁾. Juist voor de stoffen, die in de wurt-

ziet- of sfaleriet-structuur kristalliseeren komt het echter veelal niet uit (Pauling ⁴⁾, Goldschmidt ⁵⁾). Zoo geeft bijv. tabel I een aantal stoffen, die de wurtziet- of sfaleriet-structuur bezitten, terwijl voor een deel toch de verhouding der ionenstralen zoodanig is, dat de NaCl-structuur stabiel zou moeten zijn.

Tabel I.

Stof	R_M/R_X
ZnO	0.53
ZnS	0.40
ZnSe	0.38
CdS	0.53
CdSe	0.49
CdTe	0.44
HgS	0.60
HgSe	0.56
HgTe	0.50

Bovendien zijn in al deze stoffen de roosterafmetingen niet in overeenstemming met de ionenstralen, zooals die uit andere — zuiver ionogene — stoffen voor de betreffende ionen zijn gevonden. Dit leidde ertoe voor deze stoffen de „ionen” aparte stralen toe te kennen (Goldschmidt: atoomstralen, Pauling: „covalent radii”).

^{*)} Met het oog op hetgeen volgt, zij er hier nog op gewezen, dat, wanneer de metaal- en zwavelplaatsen door identieke deeltjes bezet worden, de sfaleriet-structuur in een diamantstructuur overgaat.

²⁾ W. Biltz, Raumchemie der festen Stoffe, Leipzig 1934.

³⁾ A. Magnus, Z. anorg. allgem. Chem. **124**, 288 (1922). Zie ook het artikel van Born-Göppert Mayer, Handbuch d. Physik XXIV/2, pag. 734.

⁴⁾ L. Pauling, J. Am. Chem. Soc. **49**, 765 (1927).

⁵⁾ V. M. Goldschmidt, Geochem. Vert. Ges. **7** (Oslo 1926), **8** (Oslo 1927).

Tabel II.

	ZnS			CdS			MnS		
	ionen		atomen	ionen		atomen	ionen		atomen
	[6]	[4]		[6]	[4]		[6]	[4]	
r_M	0.83	0.80	1.33	1.03	0.99	1.49	0.91	0.87	1.29
r_S	1.74	1.66	1.04	1.74	1.66	1.04	1.74	1.66	1.04
$r_M + r_S$	2.57	2.46	2.37	2.77	2.65	2.53	2.65	2.53	2.33
afstand M—S (exp.)	—	2.35	—	—	2.52	—	2.61	2.42	—
d	4.78	—	4.08	5.67	—	4.89	4.08	—	3.30

Tabel II bevat eenige gegevens betreffende de ons nu interesseerende verbindingen ZnS, CdS en MnS. Onder r_M zijn gegeven de waarden van de ion- en atoomstralen van de metaalatomen volgens Goldschmidt; onder r_S de overeenkomstige waarden voor de zwavelatomen. Daar de stralen der ionen nog afhankelijk zijn van het omringingsgetal zijn naast de waarden van Goldschmidt, die gelden voor het omringingsgetal [6] (NaCl-structuur), weergegeven de waarden voor het omringingsgetal [4], uit de eersten met de correctie volgens Zachariassen⁶⁾ berekend. De correctie bedraagt $\pm 4.3\%$.

Verder geeft tabel II de door middel van Röntgen-diffractie photo's experimenteel bepaalde metaal-zwavel afstanden. Voor het ZnS en CdS komen deze redelijk overeen met de som der atoomstralen. Voor MnS ligt de experimentele waarde juist tusschen de waarden voor de som der ionenstralen en die der atoomstralen in. Berekenen we de dichtheid voor de verschillende structuren (tabel II, „d”) dan blijkt, dat de wurtziet- en sfaleriet-modificaties veel ijler gepakt zijn dan de NaCl-modificatie

⁶⁾ W. H. Zachariassen, Z. Krist. **80**, 137 (1931). Als in een stof AB de anionen elkaar niet raken, d.w.z. de verhouding der ionenstralen wijkt nog aanzienlijk van de kritische waarde af — en dit is voor de door ons beschouwde stoffen het geval — dan wordt de roosterenergie slechts bepaald door de Madelung-energie, verminderd met de anion-kation-afstootingsenergie. Kristalliseert AB in twee structuren met omringingsgetallen, resp. p en q, Madelung-constanten M_p en M_q , dan is de roosterenergie voor een ionenafstand r:

$$U_p = -\frac{ze^2}{r_p} M_p + \frac{bp}{r_p^n}$$

$$U_q = -\frac{ze^2}{r_q} M_q + \frac{bq}{r_q^n}$$

waarin z is de valentie der ionen, b een constante.

De evenwichtsvoorwaarde $\frac{dU}{dr} = 0$ levert:

$$ze^2 M_p = \frac{nbp}{r_p^{n-1}} \text{ en } ze^2 M_q = \frac{nbq}{r_q^{n-1}}$$

waaruit door deeling volgt:

$$r_q = r_p \sqrt[n-1]{\frac{q}{p} \cdot \frac{M_p}{M_q}}$$

Voor ZnS, CdS en MnS mogen wij de Bornsche afstootings-exponent op ~ 9 stellen; de Madelung constante bedraagt voor de NaCl-structuur 1,748 en voor de sfalerietstructuur 1,64. De correctie wordt dus:

$$r_4 = r_6 \sqrt[8]{\frac{4}{6} \cdot \frac{1.748}{1.64}} = 0.957 r_6$$

(voor ZnS en CdS hypothetisch met een roosterafstand $a = 2(r_M + r_S)$), hoewel de metaal-zwavel afstanden in de eerste structuren toch kleiner zijn dan in de laatste. Blijkbaar is het karakter der bindingskrachten zoodanig, dat niet meer gestreefd wordt naar een dichtste pakking, wel echter naar een dichte benadering van metaal- en zwavel-„ionen”. Het feit, dat voor MnS de experimenteel bepaalde metaal-zwavel afstanden, zoowel voor de NaCl-structuur als voor de wurtziet- en sfaleriet-structuren niet kloppen met de berekende waarden wijst erop, dat hier de bindingskrachten een sterk gemengd karakter dragen. Trouwens, ook het optreden van de verschillende structuurtypen naast elkaar wijst in dezelfde richting. We komen hier in het einde van § 3 nog op terug.

3. De wurtziet- en sfaleriet-structuren treden meestal dan op, wanneer er 4 valentie-electronen in het spel zijn (regel van Grimm-Sommerfeld). Zoo kristalliseeren bijv. de elementen C, Si, Ge, die vier plaatsen vóór een edelgas in het periodiek systeem staan in deze structuren. Verder verbindingen AB, waarin A en B samen juist $2 \times 4 = 8$ valentie-electronen hebben: ZnS met Zn(2) en S(6); AlAs met Al(3) en As(5) enz. Pauling gaf hier, op grond van quantenmechanische overwegingen, de vierwaardigheid van koolstof betreffende, een verklaring⁷⁾.

Beschouwen we een koolstofatoom en een waterstofatoom gescheiden. Van de vier buitenste electronen van de koolstof vullen er twee met afgepaarde spins de 2s baan; de andere twee bezetten met evenwijdige spin 2p banen. Naderen nu C en H elkaar, dan kan de golffunctie van het H-electron tot overlapping komen met de golffunctie van één der twee p-electronen van het C-atoom. Zijn de spins der electronen tegengesteld gericht, dan voert dit tot binding (binding door „resonantie”). Op deze wijze zou koolstof twee H-atomen kunnen binden, of, na promotie van één der s-electronen naar de nog onbezette derde p-baan, 4 H-atomen; één met het nu ongepaard achtergebleven s-electron, 3 met de drie ongepaarde p-electronen (p_x , p_y en p_z).

Berekening leert nu echter, dat uitgebreidere golffuncties en dus sterkere bindingen worden verkregen als niet s- en p-banen voor de binding gebruikt worden, maar samengestelde banen, welke gedefinieerd zijn door een golffunctie, die een lineaire combinatie is van de golffunctie der oorspronkelijke banen

$$\psi = \frac{1}{2} (\psi_s \pm \psi_{p_x} \pm \psi_{p_y} \pm \psi_{p_z}),$$

⁷⁾ Voor een uitgebreidere beschouwing zie het artikel van G. E. E. N. Chem. Weekblad **36**, 763 (1939).

zoodanig, dat het aantal min-teekens in het rechterlid van deze vergelijking steeds even is.

Vier gelijkwaardige banen worden zoo verkregen, gericht in de ruimte naar de hoekpunten van een tetraeder. Het zal duidelijk zijn, dat deze zelfde rede-neering zonder meer ook van toepassing is op de C—C binding in diamant; ieder der 4 electronen van een C-atoom vormt een binding met één der vier naastgelegen burenen. In stoffen, waar de electronen niet gelijk over de atomen verdeeld zijn, wordt het iets ingewikkelder. Nemen wij bijv. ZnS, waar Zn 2 electronen ($4s^2$) en zwavel 6 electronen ($3s^2 3p^4$) heeft. Denken we ons nu eerst 2 electronen van de zwavel naar het zink overgebracht; we krijgen dan een $Zn^{=}$ en een S^{++} ion met identieke configuratie van de valentie-electronen: s^2p^2 . Binding wordt nu verder op dezelfde wijze als bij diamant verkregen. Waarschijnlijk is de binding niet 100 % homopolair, maar hebben we een tus-schentoestand, die te beschrijven is als x % homo-polair, (100 — x) % ionogeen. Terwijl bij de zuiver heteropolaire binding alle valentie-electronen op de zwavel zijn vereenigd (Zn^{++} en $S^{=}$ ionen) en bij de zuiver homopolaire binding rond de verbindingslijn Zn—S met een maximale kans om een electron aan te treffen juist tusschen beide in, zijn in de meng-binding wel nog eenigszins de electronen rond de verbindingslijn Zn—S geconcentreerd, maar de elec-tronen bevinden zich gemiddeld dichter bij zwavel dan bij zink.

Deze bindingstheorie kan echter nog geen goede verklaring geven van het door Goldschmidt geconstateerde feit, dat de roosterconstanten voor iso-electronische verbindingen AB van dit type constant zijn (tabel III). Hoewel voor de verbindingen van tabel III de electronenconfiguraties van de gevulde schillen in twee groepen onderling identiek zijn, is

Tabel III.

Stof	aantal romp-electronen	aantal valentie-electronen	atoom-afstand
Al As	10—28	3 5	2.44
P Ga		5 3	2.35
S Zn		6 2	2.35
Cl Cu		7 1	2.34
Cu J	28—46	1 7	2.62
Zn Te		2 6	2.64
Ga Sb		3 5	2.64
Se Cd		6 2	2.62

nog niet in te zien, waarom de ladingsverschillen van de atoom-rompen niet van invloed zijn op de binding.

De aan het eind van § 2 aangeduide eigenschappen van de bindingskrachten in wurtziet en sfaleriet vinden echter een redelijke verklaring. De drang tot dichte pakking, die een gevolg was van de ongericht werkende electrostatische krachten, is in de locale, gerichte covalente bindingskrachten niet meer aanwezig. Wel echter voeren deze krachten tot korte sterke bindingen.

Voor het MnS, dat wat valentie-electronen betreft, volkomen met ZnS en CdS vergelijkbaar is, wordt de zaak gecompliceerder, omdat hier nog een gedeel-telijk bezette rompschil aanwezig is: de 3d schil, die

maximaal 10 electronen kan bevatten, is slechts half gevuld. De 5 aanwezige electronen zijn in den grond-toestand ongepaard. Deze electronen nu kunnen ook tot bindingsvorming aanleiding geven; de eisch van 4 omringing vervalt hierdoor. (Pauling toonde bijv. aan, dat een electronenconfiguratie d^2sp^3 tot 6 gelijkwaardige octaëdrisch gerichte covalente bin-dingen aanleiding geeft). Het is te verwachten, dat zoowel in de wurtziet- en sfaleriet- als in de NaCl-structuren de bindingen gemengd karakter dragen. We zullen zien uit de mate van mengkristalvorming, hoe de strijd tusschen de verschillende bindingstypen verloopt.

4. Daar, zooals we in de inleiding zagen, MnS naast stabiel in de NaCl-structuur, metastabiel in de wurtziet- en sfaleriet-structuren voorkomt, behoeft het ons niet te verbazen, dat de laatste structuren gestabiliseerd kunnen worden door inbouw van ZnS of CdS, welke in deze laatste structuren stabiel zijn. Beschouwen we de in tabel IV gegeven roostercon-stanten van ZnS, CdS en MnS in hun wurtziet- en sfaleriet-modificaties, dan blijken de onderlinge ver-schillen van een zoodanige orde van grootte te zijn, dat mengkristalvorming, zoo niet over het geheele gebied, dan toch over een belangrijk deel daarvan, te verwachten is. In overeenstemming hiermede vond Sch n a a s e ⁸⁾ bij praecipitatie uit gemengde op-lossingen een ononderbroken reeks mengkristallen in de systemen ZnS—CdS en CdS—MnS, een onder-broken reeks in het systeem ZnS—MnS (0—20 % en 98—100 %). Daar we echter weten, dat aan den MnS-kant de groene NaCl-modificatie stabiel moet zijn, is het zeker, dat in bovengenoemde mengkris-talreeksen althans diegenen, die rijk zijn aan MnS metastabiel zijn geweest. Bestudeeren wij dan ook systemen bij hogere temperatuur (900° C), dan blijkt dit inderdaad het geval te zijn: ZnS en CdS blijven volledig mengbaar; zoowel in het systeem ZnS—MnS als in CdS—MnS treedt nu echter ont-menging op: stabiele mengkristallen bestaan in den wurtziet-vorm met 0—~ 50 Mol % MnS (precies resp. 54 en 48 Mol %). Bij aanwezigheid van méér MnS scheidt zich de vrijwel zuivere groene MnS-modificatie af.

Mengkristalvorming treedt op tot een zoodanige concentratie, dat de thermodynamische potentiaal van het MnS in het mengkristal juist gelijk geworden is aan die van het MnS in de NaCl-structuur.

Is de energie-bijdrage tot de thermodynamische potentiaal in de mengkristallen in sterke mate afhan-kelijk van de verschillen in roosterconstante tusschen ZnS, CdS en ZnS—CdS enerzijds, MnS (in de wurtziet-modificatie!) anderzijds, dan zal ook de ont-

Tabel IV.

	Wurtziet				Sfaleriet	
	a	Δa	c	Δc	a	Δa
ZnS	3.811	0.165	6.234	0.198	5.42	0.18
MnS	3.976		6.432		5.60	
CdS	4.131	0.155	6.691	0.259	5.82	0.22

⁸⁾ H. Sch n a a s e, Z. physik. Chem. (B) 20, 89 (1933).

menggrens sterk van dit verschil in roosterconstanten afhangen. Hoe kleiner deze verschillen zijn, hoe meer MnS de mengkristallen kunnen bevatten. Daar volgens tabel IV het verschil in rooster-constante tusschen ZnS en MnS ongeveer even groot is als tusschen MnS en CdS, heeft een 50% ZnS—CdS mengkristal juist dezelfde roosterafmetingen als MnS. In verband met het voorgaande zullen we dus moeten verwachten, dat de ontmenggrens in de systemen ZnS—MnS en CdS—MnS ongeveer bij hetzelfde percentage ligt, maar dat in het ternaire systeem ZnS—CdS—MnS de ontmenggrens afhankelijk is van de verhouding ZnS : CdS, zoodanig, dat daar, waar deze verhouding ~ 1 , de grens het dichtste bij MnS wordt gevonden (Fig. 1, I).

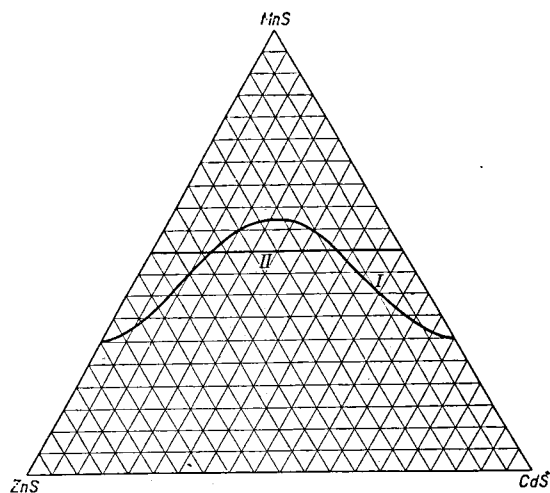


Fig. 1. Twee mogelijkheden voor het verloop van de ontmenggrens in het ternaire systeem ZnS—CdS—MnS.

Wordt het verschil in de energie-bijdragen tot de thermodynamische potentiaal voor de verschillende structuren echter voornamelijk bepaald door de verschillen in bindingskarakter en is de bijdrage van de spanningen, die in het mengkristalrooster optreden tengevolge van het feit, dat daarin ionen van verschillende grootte gelijkwaardige plaatsen bezetten, te verwaarlozen, dan zal de ontmenggrens in het systeem ZnS—CdS—MnS onafhankelijk zijn van de verhouding ZnS : CdS en monotoon verlopen tusschen de positie in het systeem ZnS—MnS en die in het systeem CdS—MnS (Fig. 1, II).

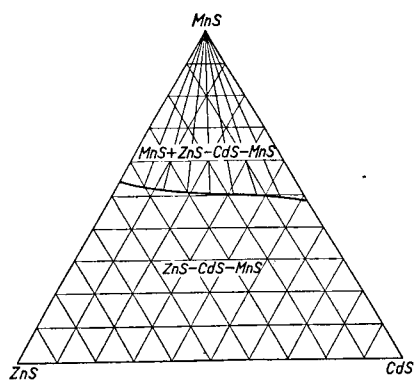


Fig. 2. Fase diagram van ZnS—CdS—MnS bij 900° C {F. A. Kröger, Z. Krist. (A) 102, 132 (1939)}

Zoals het experimenteel bepaalde fasediagram voor het ternaire systeem ZnS—CdS—MnS bij

900° C toont (Fig. 2) correspondeert de schets II van fig. 1 met de werkelijkheid. De ontmenggrenzen worden dus niet bepaald door verschillen in roosterafmetingen; hun ligging is uitsluitend afhankelijk van het verschil in stabiliteit tusschen de NaCl-structuur en de wurtzietstructuur, hetwelk op zijn beurt voornamelijk wordt bepaald door het verschil in bindingstype.

Discussie:

Prof. T e n d e l o o: Wat was voor U de aanleiding, deze combinatie van stoffen te onderzoeken?

Spreeker: ZnS vormt met MnS fluoresceerende stoffen. Anderzijds was bekend, dat de eigenschappen van ZnS-fosforen kunnen worden gewijzigd door CdS-inbouw. Het lag dus voor de hand ook de ZnS—MnS fosforen op dezen invloed te onderzoeken. De heel hoge mangaan-percentages, hoewel niet direct van belang als fosforen, bieden twee voordeelen:

1. sterke karakteristieke Mn-absorptie banden,
2. duidelijk bewijsbare mengkristalvorming: het was nl. altijd nog een open vraag, hoe de activatoratomen waren ingebouwd.

Dr. B ü c h n e r: Zijn de hoeveelheden, waarin stoffen als activator voor luminescentie werkzaam zijn, niet vele orden kleiner, dan waarin ze in Uwe mengkristallen optreden?

Spreeker: Voor ZnS geactiveerd met Ag, Cu, Zn (afwijking van de stoichiometrie) geldt dit inderdaad: de concentratie is hier $\sim 10^{-3}$ %. Mangaan is echter bij aanwezigheid van ~ 2 % maximaal werkzaam. We mogen dus inderdaad wel concluderen, dat we hier met mengkristallen te doen hebben.

Addendum.

De stabiliteit-strijd tusschen de verschillende structuren kan nog nauwkeuriger gevolgd worden, als we gebruik maken van grafieken, die de vrije energie $F = U - TS$ als functie van de samenstelling geven ⁹⁾¹⁰⁾.

Beschouwen we het algemeene geval, dat twee

⁹⁾ Vergelijk: A. C. van Rijn van Alkemade, Z. physik. Chem. 11, 289 (1893); H. W. Bakhuys Roozeboom, Z. physik. Chem. 30, 385 (1899).

¹⁰⁾ Als μ_1 en μ_2 zijn de thermodynamische potentialen van twee stoffen in een mengkristal, x en $(1-x)$ de molaire concentraties van deze stoffen in het mengkristal, dan geldt voor de Gibbs'sche vrije energie

$$\begin{aligned} G &= U + pv - TS; \\ G &= x\mu_2 + (1-x)\mu_1 \\ \left(\frac{dG}{dx}\right)_{p,T} &= \mu_2 - \mu_1. \end{aligned}$$

Aangezien we steeds bij constanten druk werken, zouden we dus deze G-functie moeten gebruiken en niet de vrije energie F . pv is echter voor vaste stoffen een verwaarloosbare factor. We zullen ons daarom toch van de meer bekende vrije energie bedienen.

¹¹⁾ Als we de temperatuurbeweging verwaarlozen, dan is in de zuivere stof de bindingslengte zoodanig, dat de atomen zich in het minimum van een potentiaalkromme bevinden. Hoewel in het mengkristal deze potentiaalkromme wordt gewijzigd, tengevolge waarvan de bindingslengte verandert, kunnen we in eerste benadering het energieverschil van de binding in de zuivere stof en in het mengkristal gelijk stellen aan de energie die het kost, om bij van kracht blijven van de potentiaalkromme der zuivere stof, die bindingslengte te varieeren tot de lengte zooals die in het mengkristal optreedt. Voor een eenvoudige parabolische potentiaalkromme, waarvoor de kracht K evenredig is met de afwijking uit den evenwichtsstand u , geldt dan inderdaad, dat de energie $\varepsilon = \frac{1}{2} Ku = \frac{1}{2} fu^2$.

isomorphe stoffen AX en BX met specifieke entropien S_{AX} en S_{BX} en specifieke energie U_{AX} en U_{BX} mengkristallen van dezelfde structuur vormen. De entropie van een mengkristal van de samenstelling xAX en $(1-x)BX$ bestaat nu uit een lineair deel, verminderd met den „mengterm“:

$$S_{AX, BX} = xS_{AX} + (1-x)S_{BX} - R \{ x \ln x + (1-x) \ln (1-x) \} \quad (1)$$

De energie is in eerste benadering additief:

$$U_{AX, BX} = xU_{AX} + (1-x)U_{BX} \quad (2)$$

Tengevolge van inwendige spanningen in het rooster is er echter nog een extra bijdrage. Hoewel uit het feit, dat we met Röntgenphoto's voor een mengkristal roosterconstanten vinden, die liggen tusschen die van de zuivere componenten, niet geconcludeerd mag worden, dat in het mengkristal de afstand A—X identiek is aan den afstand B—X, is het toch wel waarschijnlijk, dat beide bindingslengten in het mengkristal anders zijn dan in de stoffen AX en BX. Het schijnt aannemelijk te veronderstellen, dat deze variatie in bindingslengte bij overgang van de zuivere stof naar het mengkristal evenredig is met het verschil in roosterconstanten van zuivere stof en mengkristal. Nemen we bovendien nog aan, dat de energie voor beide soorten van bindingen (A—X)

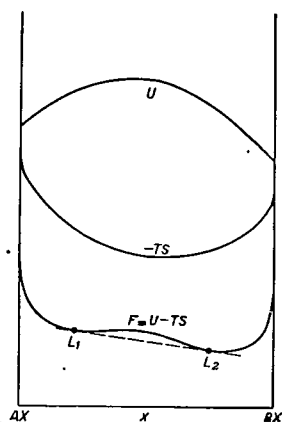


Fig. 3a. U , TS en $F = U - TS$ als functie van x voor geval, dat $\Delta U \cong \Delta TS$.

en (B—X) op dezelfde wijze, met het kwadraat ¹¹⁾ van de variatie der bindingslengte, verandert met een energie van ϵ per eenheid van uitwijking, dan vinden we als extra energie in het mengkristal voor de A—X bindingen

$$E_{AX} = x\epsilon(r_{AX} - r_{AX-BX})^2 \text{ of, daar}$$

$$r_{AX-BX} = xr_{AX} + (1-x)r_{BX}$$

$$E_{AX} = x\epsilon \{ r_{AX} - xr_{AX} - (1-x)r_{BX} \}^2 = x\epsilon(1-x)^2(r_{AX} - r_{BX})^2.$$

Analoog voor de B—X bindingen

$$E_{BX} = (1-x)\epsilon x^2(r_{AX} - r_{BX})^2.$$

Tezamen met de lineaire bijdrage (2) wordt de energie in een mengkristal nu:

$$U = xU_{AX} + (1-x)U_{BX} + x(1-x)(r_{AX} - r_{BX})^2\epsilon \quad (3)$$

In fig. 3 zijn $-TS$ en U als functies van x in tekening gebracht. De eerste kromme is bol naar onderen, de andere naar boven. Door differentiatie van de betrekkingen (1) en (3) vinden we voor de helling van de raaklijn aan deze krommen

$$\text{tg } \alpha_s = \left(\frac{dS}{dx} \right)_T = \text{const.} - R \ln \frac{x}{1-x} \quad (4)$$

$$\text{tg } \alpha_u = \left(\frac{dU}{dx} \right)_T = U_{AX} - U_{BX} + (1-2x)(r_{AX} - r_{BX})^2\epsilon \quad (5)$$

Voor $x=0$ en $x=1$ wordt (4) resp. $+$ en $-\infty$, (5) blijft echter eindig. D.w.z. de S -kromme raakt aan de verticale assen, de U -kromme snijdt deze assen onder een bepaalden hoek.

Daar de F — x kromme door additie van de U en $-TS$ krommen wordt verkregen, raakt de F — x kromme dus in ieder geval ook aan de verticale assen, hoe verder het verloop, dat afhangt van de constanten in de betrekkingen voor U en $-TS$, ook moge zijn. Als de niet lineaire termen in $-TS$ groot zijn dan die van U (hooge temperatuur, klein verschil in roosterconstanten tusschen AX en BX) dan heeft de F — x kromme een normaal, zakvormig verloop: mengkristallen over het geheele gebied (fig. 3b). Is echter het omgekeerde het geval (lage temperatuur, groot verschil $r_{AX}-r_{BX}$), dan vertoont de F — x kromme een instulping.

Hoewel, zooals we reeds opmerkten, de F — x kromme aan de assen steeds verticaal naar beneden loopend moet beginnen, kan hij spoedig omhoog buigen, waarbij de F waarden in het middengebied zelfs veel minder negatief kunnen worden dan die voor de componenten AX en BX.

Dit is het geval van de beperkte mengbaarheid (fig. 3c). Slechts bij het absolute nulpunt bepaalt de U alléén het gedrag der stoffen: Dan treedt volledige ontmenging op. In het overgangsgebied ($\Delta U \cong \Delta TS$) zal de F — x kromme in het midden sterk afgeplat worden of een zwakke instulping vertoonen (fig. 3a). De grenzen van het ontmenggebied (fig. 3a, L_1 en L_2) worden op de bekende wijze gevonden door het trekken van een gemeenschappelijke raaklijn aan de twee „bulten“ der F — x kromme ¹²⁾.

¹²⁾ Voorwaarde voor coëxisterende fasen is, dat de thermodynamische potentialen der componenten voor deze fasen dezelfde waarde hebben. Als μ_1 en μ_2 zijn de thermodynamische potentialen van AX en BX in een mengkristal AX—BX dan geldt dus, als I en II op de fasen slaan, bij coëxistentie

$$\mu_{1I} = \mu_{1II} \quad (a)$$

$$\mu_{2I} = \mu_{2II} \quad (b)$$

Bij verwaarloozing van de term pV (zie noot ¹⁰⁾) is

$$F = x\mu_2 + (1-x)\mu_1$$

$$\left(\frac{dF}{dx} \right)_T = \mu_1 - \mu_2$$

De raaklijn in een punt P_1 aan de F — x kromme getrokken, snijdt van de assen stukken af die gelijk zijn aan de thermodynamische potentialen der componenten in het mengkristal van de samenstelling P_1 . Immers het stuk, dat wordt afgesneden van de AX-as is:

$$F-x \left(\frac{dF}{dx} \right)_T = x\mu_{2P_1} + (1-x)\mu_{1P_1} - x(\mu_2 - \mu_1)_{P_1} = \mu_{1P_1}$$

analoog voor de BX-as: μ_{2P_1}

Wil nu een tweede mengkristal van de samenstelling P_2 met P_1 coëxisteren, dan moeten in verband met de voorwaarden (a) en (b) P_1 en P_2 op de F — x kromme zoodanig gelegen zijn, dat de raaklijnen in deze punten aan de F — x kromme getrokken, identieke stukken van de assen afsnijden, m.a.w. de raaklijnen moeten samenvallen. Men zal dadelijk inzien, dat punten van de F — x kromme tusschen P_1 en P_2 niet een minimale F bezitten: hier zijn mengkristallen derhalve niet stabiel.

Passen we dit nu toe op ons geval. Daar we weten, dat ZnS en CdS volkomen mengbaar zijn; zullen we ZnS, CdS en de mengkristallen ZnS—CdS als één component beschouwen, waarvan wij de mengbaarheid met MnS willen nagaan. De eigen-

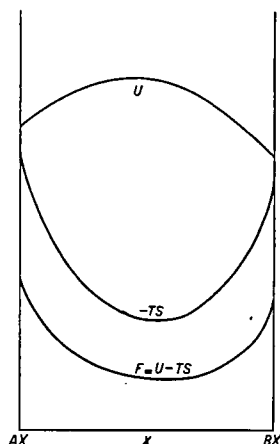


Fig. 3b. U , TS en $F = U - TS$ als functie van x voor het geval, dat $\Delta U < \Delta TS$ (voor de duidelijkheid zijn de ordinaten van F 3 x vergroot weergegeven).

schappen van dezen component laten zich continu wijzigen door variatie der verhouding ZnS:CdS. Daar de mengkristallen in de wurtzietmodificatie voorkomen zullen we de sfalerietmodificatie buiten beschouwing laten.

Indien in het systeem ZnS—MnS de energie van de mengkristallen niet, of vrijwel niet, afhankelijk

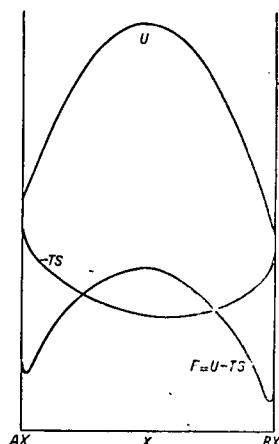


Fig. 3c. U , TS en $F = U - TS$ als functie van x voor het geval, dat $\Delta U > \Delta TS$.

is van de verschillen in roosterconstanten, dan zijn de componenten in de wurtziet-structuur compleet mengbaar.

De bijbehorende, normaal verlopende F — x kromme is in fig. 4 geschetst (F_w). Van een soortgelijke kromme voor de NaCl-structuur weten we bij benadering de posities van de punten voor de zuivere componenten. Voor MnS, dat stabiel is in deze structuur, geldt, dat $F_{NaCl} < F_w$; daar de wurtziet-structuur ook optreedt, zij het metastabiel, kan het verschil nooit groot zijn. Bij ZnS—CdS echter is de NaCl structuur zoo stabiel, dat zij niet gevonden wordt. Daar is dus $F_{NaCl} \gg F_w$. Nog afgezien van het feit of in dit systeem al dan niet ontmenging optreedt, mogen we al uitsluitend op grond van de

positie der aspunten verwachten, dat de F — x kromme een minimum heeft, dat bij een zeer hoog MnS-gehalte ligt (fig. 4, F_{NaCl}). Met de geschetste ligging der krommen t.o.v. elkaar krijgen we een homogene mengkristal-fase (wurtziet) van zuiver ZnS tot aan de samenstelling L_1 , een mengkristal-fase (NaCl-structuur) tusschen L_2 en zuiver MnS en tenslotte een coexistentiegebied tusschen L_1 en L_2 , waar de wurtzietfase van de samenstelling L_1 en de NaCl-fase van de samstelling L_2 naast elkaar bestaan.

Geleidelijke vervanging van ZnS door CdS heeft op den vorm der F — x kromme bijna geen invloed; hoogstens wordt de kromme aan de ZnS—CdS zijde

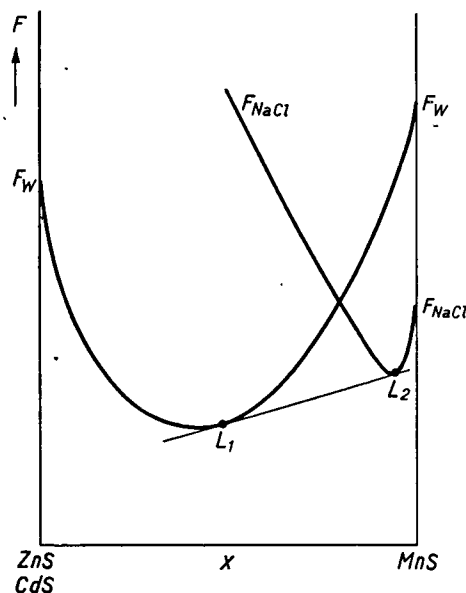


Fig. 4. Verloop van de vrije energie van mengkristallen (ZnS—CdS) — MnS met de samenstelling; volkomen mengbaarheid in de wurtzietstructuur.

wat opgelicht (groter rooster, dus ietwat slapper bindingen: F minder negatief). Op de ontmenggrenzen zal dit echter nauwelijks invloed uitoefenen. In dit geval verloopt de ontmenggrens L_1 dus monotoon tusschen ZnS—MnS en CdS—MnS (Verg. fig. 1, II).

Is in het systeem ZnS—CdS—MnS de energie sterk afhankelijk van de verschillen in roosterconstanten tusschen $(ZnS—CdS)_w$ en MnS_w , dan zal ontmenging in de wurtzietfase kunnen optreden: de F — x kromme voor ZnS—MnS heeft het in fig. 5 geschetste verloop (kromme I). Vervangen we ZnS geleidelijk door CdS, dan wordt de roosterconstante van ZnS—CdS steeds meer gelijk aan die van MnS tot het punt ZnS:CdS=1:1, waar het rooster van ZnS—CdS juist ongeveer even groot geworden is als dat van MnS. Dientengevolge wordt de instulping in de F — x kromme steeds kleiner om in de buurt van ZnS:CdS=1 geheel te verdwijnen (fig. 5), F_w — x kromme II). Vergroten we de verhouding CdS/ZnS nog meer, dan neemt het roosterconstante-verschil weer toe, met dien verstande, dat nu $r_{ZnS,CdS} > r_{MnS}$. Bijgevolg zal de instulping in F — x kromme opnieuw optreden. Bij CdS—MnS heeft de F — x kromme tenslotte weer ongeveer de gedaante van die voor ZnS—MnS.

Trekken we nu voor het vinden van de coexisterende fasen de gemeenschappelijke raaklijnen aan

de $F-x$ krommen voor de wurtziet en NaCl-structuren, dan blijkt ten eerste dat de raaklijn aan de $(F-x)_w$ kromme I ligt boven de raaklijn L_1L_2 aan $(F-x)_w$ en $(F-x)_{NaCl}$. In verband met de evenwichtsvoorwaarde $F = \text{minimaal}$ beteekent dit, dat we coexistentie W-NaCl krijgen, en niet W-W.

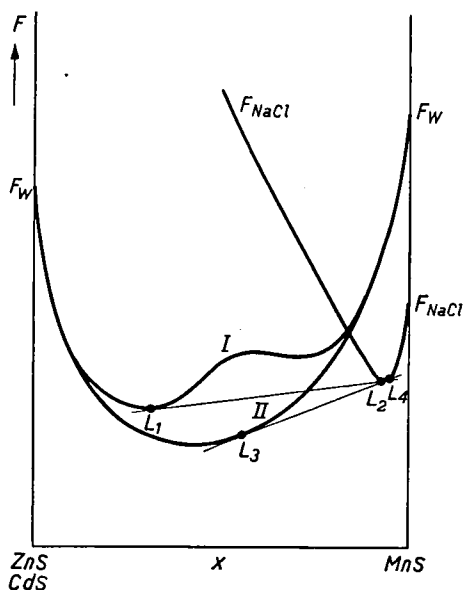


Fig. 5. Verloop van de vrije energie van mengkristallen (ZnS—CdS) — MnS met de samenstelling; beperkte mengbaarheid in de wurtzietstructuur.

Verder zien we, dat de ontmenggrenzen, die voor ZnS—MnS en CdS—MnS bij L_1 en L_2 liggen, (kromme I) met het verdwijnen van de instulping in $(F-x)_w$ in het tussenliggend samenstellingsgebied naar de MnS zijde verlopen, om bij ZnS : CdS = 1 : 1 bij zoo groot mogelijke MnS gehalten gevonden te worden (L_3L_4). De ontmenggrens is nu dus sterk afhankelijk van de ZnS : CdS verhouding (fig. 1, I). Zooals we reeds zagen, klopt de eerstgegeven voorstelling met de werkelijkheid.

Dat in de NaCl-fase geen mengkristalvorming kan worden aangetoond, beteekent, dat de punten L_2 van fig. 4 bij nog hoger MnS-gehalte liggen dan in deze figuur is aangegeven.

Eindhoven, Natuurkundig Laboratorium der N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken.

547.431.4 : 547.538.141.07 : 542.97

DE α -CHLOORAETHERS EN ENKELE HUNNER TOEPASSINGSMOGELIJKHEDEN.

IV.

Een nieuwe styreen-bereiding, gebaseerd op de katalytische ontleding van aromatische aethers.

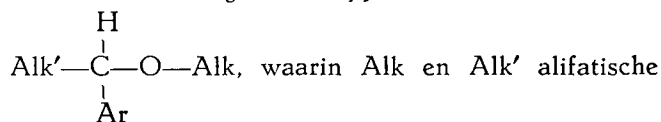
door

W. J. C. DE KOK, J. J. LEENDERTSE
en H. I. WATERMAN.

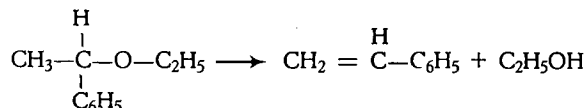
Inleiding. In het voorgaande artikel III, waarin meer in het bijzonder de bereiding van aromatische aethers door koppeling van α -chlooraethers met phenylmagnesiumhalogeniden werd beschreven, is

reeds op de mogelijkheid gewezen om verschillende dezer aethers als uitgangsstof voor de bereiding van styreen te gebruiken¹⁾. Deze omzetting zal in het volgende nader worden besproken.

De in het voorgaande artikel behandelde aethers waren van het algemeene type:



groepen voorstellen (CH_3 , C_2H_5 , enz). Ar duidt een aromatische groep aan; speciaal de phenylgroep werd in dit verband beschouwd. Indien het mogelijk zou zijn uit deze aethers de alcoholen ($\text{Alk}-\text{OH}$) af te splitsen zonder verdere veranderingen in de structuur van het overblijvende deel van het aethermolecuul, dan zou hierbij een verbinding gevormd worden, bestaande uit een aromatische kern met een alifatische onverzadigde zijketen. Een dergelijke ontleding, toegepast bijv. op phenyl-1-aethoxy-1-aethaan levert direct styreen:



Een andere aether, die volgens dit schema voor de styreensynthese kan dienen, is bijv. phenyl-1-methoxy-1-aethaan. In deze gevallen was Alk' een CH_3 -groep. Door wijzigingen in deze groep aan te brengen zouden volgens het gegeven schema ook hooger moleculaire derivaten van styreen zijn te bereiden. Inderdaad is het den schrijvers gelukt in een aantal gevallen het bovenvermelde algemeene reactieschema te verwezenlijken en hierbij styreen te verkrijgen in goede opbrengst. Dit resultaat werd bereikt door de aromatische aethers in dampphase te leiden over aluminiumoxyde bij 300—325° C en onder atmosferischen druk.

Beschrijving der proeven. De meeste experimenten werden verricht met phenyl-1-aethoxy-1-aethaan, hoewel daarnaast met goed gevolg ook enkele oriënteerende proeven werden uitgevoerd met andere aromatische aethers. Een onzer experimenten met het phenyl-1-aethoxy-1-aethaan moge hieronder als voorbeeld meer in detail worden behandeld²⁾.

De bij de alcoholafplitsing gebruikte katalysator is de gewone aluminiumoxyde-katalysator, die ook steeds bij de dehydrateering van alcoholen werd toegepast³⁾. Deze wordt verkregen door granuleeren van aluminiumhydroxyde uit den handel, gevolgd door drogen van de blokjes hydroxyde bij 300—350° C in een luchtstroom, totdat geen noemenswaardige hoeveelheden waterdamp meer ontwijken. Dit drogen der katalysatormassa geschiedt het gemakkelijkst in de buis, waarin hierna ook de alcoholafplitsing tot stand moet worden gebracht.

In het onderhavige geval werd het phenyl-1-aethoxy-1-aethaan bij 300—310° C door een zwak hellende uitwendig electrisch verhitte buis gevoerd, welke over een lengte van ca. 30 cm met aluminium-

¹⁾ W. J. C. de Kok, J. J. Leendertse en H. I. Waterman, Chem. Weekblad 37, (1940).

²⁾ Voorbeeld uit Ned. Octrooi 42581.

³⁾ Zie ook J. J. Leendertse, A. J. Tulleners en H. I. Waterman, Rec. trav. chim. 52, 515 (1933); 53, 715 (1934).

oxydekatalysator was gevuld ($\varnothing$ der buis ca. 3 cm). De aether werd aan het bovenende van de reactiebuis ingedruppeld met een snelheid van 10—15 druppels per minuut.

De uit den katalysator tredende gassen werden tot condensatie gebracht door koeling met ijs en zout. Een deel ervan liet zich echter onder die omstandigheden niet condenseeren, hetgeen volkomen begrijpelijk is, indien men bedenkt, dat de bij de reactie afgesplitste alcohol bij 300—310° C onder invloed van deze actieve dehydrateeringskatalysator ten deele zal overgaan in aetheen en water. Het aetheen werd aangetoond met behulp van broomwater.

Op deze wijze werd uit 50 g van den genoemden aether, na afscheiding van de waterlaag, 32 g reactieproduct verkregen, waaruit door gefractioneerde destillatie ca. 30 g styreenfractie werd afgezonderd, wat overeenkomt met een opbrengst van ca. 86 % op de uitgangsstof.

De constanten van deze styreenfractie kwamen die van zuiver styreen⁴⁾ zeer nabij: gevonden werd n_D^{20} : 1.5457 en kookpunt 48—50° C (22 mm). Bij het werken met grootere hoeveelheden, kan dit rendement worden opgevoerd.

Systematische proeven over de meest gunstige reactie-omstandigheden en over den levensduur van den katalysator werden nog niet verricht. Wel is het ons gebleken, dat de reactietemperatuur aan vrij nauwe grenzen is gebonden (300 à 325° C). Bij hogere temperatuur treden nevenreacties spoedig op den voorgrond en wel in het bijzonder de ontleding van styreen in toluen en koolstof.

Samenvatting en conclusie. Een nieuwe styreen-synthese, gebaseerd op katalytische ontleding van aethers van aromatische alcoholen werd beschreven. Als uitvoeringsvoorbeeld werd de styreenbereiding uit phenyl-1-aethoxy-1-aethaan behandeld, waarbij een ca. 86 %ige opbrengst werd bereikt door leiden van den genoemden aether over actief aluminiumoxyde bij 300—310° C.

Delft, Laboratorium voor Chemische Technologie der Technische Hoogeschool, Juli 1940.

BOEKAANKONDIGINGEN.

Leuchtfarben (Geschichte, Herstellung, Eigenschaften und Anwendung) von Dipl.-Ing. Felix Fritz. Umfassende Gesamtdarstellung der Geschichte der Phosphore, Herstellungsweisen für Lichtträger, Erklärung der Phosphoreszenzerscheinungen, Eigenschaften der Lichtträger und Bindemittel für Leuchtfarben sowie ihrer Anwendung in Wissenschaft und Technik; 224 Seiten mit zahlreichen Tabellen, Vorschriften und Literaturangaben. Chemisch-technischer Verlag Dr. Gustav Bodenbender, Berlin—Steglitz; 1940, 15 × 22 cm, geb. RM. 18.—.

De uitvoerige mededeeling op het titelblad geeft reeds een indruk van den inhoud van dit praktische boek. De verschijning is ook voor ons land van belang, daar lichtgevendende stoffen in den aanstaanden winter en ook thans reeds uitnemende diensten kunnen bewijzen. De talrijke gegevens, in den tekst opgenomen en bovendien te vinden in de aangehaalde uitgebreide literatuur, stellen den des-

kundige in staat de mengsels, voor bijzondere doeleinden in aanmerking komend, samen te stellen.

Onder de wetenschappelijke onderzoekingen op dit gebied worden ook die van wijlen onzen landgenoot de Visser genoemd¹⁾.

Aan de historische inleiding, waarvan veel reeds in Vanino's „Die künstlichen Leuchtsteine" (1906) gevonden wordt, kan nog worden toegevoegd hetgeen Wieten in zijn dissertatie²⁾ over de mysteriën van Bacchus in Zuid-Italië omstreeks het jaar 300 v. Chr. mededeelt. Daaruit kan nl. worden afgeleid, dat de fakkels, die er bij een rol speelden, hun licht aan phosphoresceerend zwavelcalcium hebben ontleend³⁾.

W. P. Jorissen.

* * *

66.023.2(021)

Handbuch der chemisch-technischen Apparate von A. J. Kieser, 16e stuk, blz. 1441—1536, 16 × 24 cm. J. Springer, Berlin, 1940, RM. 8.50.

Deze uitgave heb ik bij de vorige afleveringen reeds meermalen aan belanghebbenden kunnen aanbevelen. Deze aflevering behandelt vooral de centrifuges en de beschermende lagen, die men op metalen aanbrengt. Beide hoofdstukken zijn op de hoogte van den tijd en rijkelijk geïllustreerd.

H. A. J. Pieters.

* * *

544.6:669.017.9(062)

F. Twyman, Industrial application of spectrography in the non-ferrous metal industry. Institute of Metals, London, 38 pp., 14 × 22 cm, 1939, 2 s. 6 d.

Een uitgebreid overzicht van den stand van zaken, waarbij de Deutsche en de Amerikaansche onderzoekingen de waardeering krijgen, die haar toekomt; Russische worden, waarschijnlijk bij gebrek aan gegevens, nauwelijks genoemd. In de discussie een aantal, aan de practijk ontleende, belangrijke opmerkingen.

F. de Boer.

* * *

632(022)

Dr. H. W. Frickhinger, Leitfaden der Schädlingsbekämpfung für Apotheker, Drogisten, Biologen und Chemiker. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m.b.H. Stuttgart, 1939, 15 × 24 cm, 331 pp., 230 fig. in den tekst, 1 pagina met 4 gekleurde afbeeldingen, RM. 14.50.

De inhoud van dit boek wordt door den titel niet juist weergegeven. Het geeft een systematisch overzicht van een zeer groot aantal ziekten en plagen bij bouwland, weide-land, fruitteelt, wijnbouw e.d., benevens van schadelijke dieren in huizen en voorraden en van parasieten van den mensch en van nuttige dieren. Slechts ziekten en plagen in den boschbouw werden buiten beschouwing gelaten. Van elke ziekte of plaag wordt een uitvoerige beschrijving gegeven; de oorzaak, het ontstaan, het beeld van de ziekte of plaag, de bestrijding en ook het voorkómen worden behandeld. Aan de eigenlijke bestrijdingsmethoden en aan de hierbij te gebruiken middelen is echter weinig plaatsruimte gegeven in verhouding tot de beschrijvingen van de ziekten en plagen, terwijl de titel van het boek het omgekeerde zou doen vermoeden.

Het boek is ingedeeld volgens den aard van de ziekteverwekkers en de verwekkers van plagen, hetgeen door een

¹⁾ L. E. O. de Visser, Rec. trav. chim. 20, 388, 435 (1901), 22, 135 (1903); zie ook W. P. Jorissen en W. E. Ringer, Chem. Weekblad 1, 949 (1903—04), 4, 370 (1907), Ber. 37, 3983 (1904).

²⁾ J. H. Wieten, De tribus laminis aureis quae in sepulcris Thurinis sunt inventae; dissertatie Leiden, 1915.

³⁾ Nader uitgewerkt in: W. P. Jorissen en J. H. Wieten, Het gebruik van phosphoresceerend zwavelcalcium bij de Bacchantische ritus; Chem. Weekblad 12, 768 (1915). Zie ook de daar beschreven proeven.

⁴⁾ H. I. Waterman en W. J. C. de Kok, Rec. trav. chim. 53, 1134 (1934); n_D^{20} = 1.5463, kookpunt 48° C (20 mm).

goed inhoudsoverzicht wordt verduidelijkt. Daarnaast is echter een uitvoerige tabel met verwijzingen aanwezig, waarin de objecten van de verwekkers van de ziekten en plagen systematisch zijn gerangschikt. Een en ander, gecombineerd met een trefwoordenregister, vergemakkelijkt het zoeken in het, althans voor chemici, wel wat uitgebreide boek zeer. Enkele hoofdstukken achterin het boek behandelen de belangrijkste bestrijdingsmethoden als desinfecteren van zaden en van den bodem, bestuiven en bespuiten, behandeling met gas e.d. Het doel van het boek is hen, die bijv. te maken hebben met bestrijdingsmiddelen eenig inzicht te geven in het uitgebreide terrein van ziekten en plagen. Voor chemici, apothekers en drogisten achten wij het boek echter te uitvoerig, waardoor het doel eenigszins voorbijgestreefd wordt. Het is o.i. interessanter en belangrijker voor biologen, i.h.b. voor phytopathologen, entomologen e.d. Druk en uitvoering zijn goed, sommige foto's laten echter aan duidelijkheid te wensen over.

H. A. Leniger.

CHEMISCHE KRINGEN.

Haagsche Chemische Kring. In verband met de bijzondere omstandigheden heeft het Bestuur van den Haagschen Chemischen Kring gemeend de plannen, die reeds gemaakt waren om het twintigjarig bestaan (29 September 1940) van den kring te vieren, niet te moeten uitvoeren, maar het bedrag (f 150.—), dat daartoe was uitgetrokken, ter beschikking te stellen van door den oorlog getroffen Rotterdamse collega's. Op de vergadering van 19 October j.l. hebben alle aanwezige leden door spontane acclamatie hun instemming met dit voorstel betuigd.

Bij de bespreking over de vraag, wanneer de vergaderingen dit winterseizoen gehouden zullen worden, bleek dat verreweg de meesten de voorkeur gaven aan avondvergaderingen. In het vervolg zullen de vergaderingen dan ook weer op een avond van 7 tot 9 uur plaats vinden, en wel in de week van de volle maan.

Na deze huishoudelijke aangelegenheden verkreeg mej. Dr. Ir. A. E. Korvezee het woord voor het houden van haar lezing over: *Eenige toepassingen van de radioactiviteit in de chemie.*

Voor de toepassing in het laboratorium komen zoowel natuurlijk als kunstmatig radioactieve elementen in aanmerking. Van die uit de natuurlijke reeksen zijn het vooral de emanaties Rn en Th en verder ThB, die voor bepaalde metingen gebruikt worden. ThB, een loodisotoop, komt in het actieve beslag van de thoriumreeks voor. Men kan er de diffusieconstante van lood in lood mee bepalen, en tevens de adsorptie van loodionen uit oplossingen van minimale loodconcentraties aan allerlei soorten neerslagen. Rn en Th worden gebruikt bij de emanatiemethoden van Hahn, volgens welke men de verandering in de oppervlakte van bepaalde vaste stoffen, bijv. de hydroxyden van Th en Fe, gemakkelijk kan nagaan.

ThB en RaE worden ook als indicator gebruikt voor hun inactieve isotopen lood en bismuth, o.a. bij uitwisselingsreacties en bij biologische proefnemingen.

Bij het concentreren van actinium in een lanthaanfractie maakte Mme Curie met vrucht gebruik van de actiniumisotoop MsTh_2 . Zij ging nl. eerst in het klein de scheidingsmogelijkheden na tusschen La en MsTh_2 , en paste de beste scheidingsmethode daarna op het La-Act-mengsel toe. Dit hoort echter meer in de zuivere radiochemie thuis.

Van de kunstmatige radioactieve elementen zijn ook reeds een aantal voor verschillende doeleinden toegepast; uiteraard, in verband met hun bereiding, steeds als indicator. Bekend zijn, naast de biologische toepassing van de radioactieve phosphor, de uitwisselingsreacties tusschen organische broomverbindingen en AlBr_3 (Brejneva) en die tusschen arseniet en arsenaat in zwak zure oplossing, indien jodium en KJ aanwezig zijn en het evenwicht is ingesteld. Uit de snelheid van deze uitwisseling hebben Wilson en Dickinson zelfs, uitgaande van het principe van het bewegelijk evenwicht, de reactieconstanten van de beide deelreacties kunnen berekenen. Zij vinden daarbij een behoorlijke overeenstemming met de vroeger door anderen direct bepaalde reactieconstanten.

Utrechtse Chemische Kring. Op Donderdag 14 November a.s. zal Ir. G. A. M. Heim in de kleine collegezaal van het Pharmaceutisch laboratorium, Catharijnesingel 60, een lezing houden, getiteld: „Melkwoi”. Aanvang 19.30 uur precies.

PERSONALIA, ENZ.

Sinds 1 April 1940 vervult Dr. H. A. Bakels de functie van secretaris van het Centraal Instituut voor Materiaalonderzoek, als opvolger van den secretaris-penningmeester Ir. C. F. M. Duyzings, die met dien datum deze functie heeft neergelegd.

Het aantal ingeschrevenen aan de Technische Hoogeschool te Delft bedroeg op 15 October j.l. 2436 (vorig jaar 1159), waarvan voor de studie voor scheikundig ingenieur 403 (v. j. 227). Hiervan werden voor de eerste maal ingeschreven 887 studenten (v. j. 382), waarvan voor de studie voor scheikundig ingenieur 150 (v. j. 87).

Aan de Universiteit te Groningen is geslaagd voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak scheikunde, de heer J. Renema; idem, hoofdvak pharmacie, de heer A. Groen.

Aan de Universiteit te Leiden is geslaagd voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak pharmacie, de heer J. J. H. Witte; idem voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde, letter I, de heer H. Posthumus.

Aan de Universiteit van Amsterdam zijn geslaagd voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak scheikunde, de heeren M. P. Sillevius en J. F. Arens (cum laude).

Genootschap ter bevordering van Natuur-, Genees- en Heelkunde te Amsterdam. Op Woensdag 13 November a.s. des namiddags ten 2 u. 30 vindt in de Aula der Universiteit van Amsterdam een vergadering voor leden en genoodigden plaats ter herdenking van het 150-jarig bestaan van het Genootschap. De agenda dezer vergadering vermeldt:

1. Opening der vergadering door den Algemeenen Voorzitter Prof. Dr. G. C. Heringa.
2. Herdenkingsrede van Prof. Dr. G. C. Heringa: „150 jaar natuurwetenschap”.
3. Uitreiking van de Swammerdam-medaille 1940 aan Prof. G. Grijns (toespraak van Prof. Dr. N. H. Swellengrebel).

Na afloop van de vergadering zal door het Genootschap een receptie aangeboden worden in het American Hotel. Te 6 uur precies volgt een gemeenschappelijke maaltijd der leden.

Jaarvergadering Stichting „Fonds voor de Normalisatie in Nederland”. Te 's-Gravenhage heeft op 30 October 1940 de jaarlijksche vergadering van leden der Stichting „Fonds voor de Normalisatie” plaats gehad onder leiding van den heer C. J. P. Zaalberg, voorzitter der Hoofdc commissie voor de Normalisatie.

Spreeker gaf in zijn openingswoord een kort overzicht van den gedurende het afgelopen jaar door de verschillende normalisatiecommissies tot stand gebrachten arbeid, waarbij hij met voldoening vaststelde, dat deze vrijwel ongestoord voortgang heeft kunnen vinden, hetgeen ook blijkt uit het groote aantal op uiteenlopend gebied verschenen nieuwe normalen. Hierdoor is het aantal tot 835 gestegen. De drang tot de toepassing van genormaliseerde onderdeelen, keuringseisen en bouwvoorschriften wordt versterkt door de tijdsomstandigheden, waarin spaarzaamheid in het gebruik van de voorhanden materialen en grondstoffen geboden is. In enkele gevallen leidde de optredende schaarschte aan sommige grondstoffen tot tijdelijke wijziging van reeds bestaande normalen, hetzij door vervanging van die grondstoffen door andere, hetzij door een meer spaarzaam gebruik daarvan met behoud van de noodzakelijke veiligheid en doelmatigheid. Spreeker noemde voorts verschillende gevallen, waarmede het arbeidsveld der normalisatie gedurende het afgelopen jaar is uitgebreid en waarvoor nieuwe commissies zijn ingesteld, wier totale aantal thans 82 bedraagt.

Prof. Ir. J. G. Wattjes, Hoogleraar aan de Technische Hoogeschool te Delft, hield vervolgens een lezing over *Bouwkunde en normalisatie*.

TER BESPREKING ONTVANGEN BOEKEN.

(aanvragen te richten tot de redactie).

Aanvulling op Mededeeling No. 17 van de Commissie voor het onderzoek van gewapend metselwerk. Centraal Instituut voor Materiaalonderzoek, 's-Gravenhage, 1940, 15 X 21 cm, 7 pp., gratis.

- A.S.T.M. Standards (Index to) including tentative standards. Including list in sequence of serial designations. American Society for Testing Materials, Philadelphia, Pa., January 1940, 15 × 23 cm, 152 pp.
- S. et J. Chenais, Constantes physiques de l'eau. Dunod, Paris, 1939, 22 × 28 cm, IV + 167 pp., 100 fig., frs. 78.— (+ 3 %).
- D. van Duijn, Bijdrage tot de kennis van de wolframbronzen. N.V. W. D. Meinema, Delft, 1940, 16 × 25 cm, 83 pp., ing. f 2.25.
- C. C. Furnas, The storehouse of civilization. Bureau of publications, Teachers College, Columbia University, New York, 1939, 15 × 22 cm, 562 pp., \$ 3.25.
- Gedenkboek ter herinnering aan het vijftig-jarig bestaan der arbeidsinspectie. J. B. Wolters' Uitgevers-Mij. N.V., Groningen-Batavia, 1940, 15 × 24 cm, 192 pp.
- Geneeskundige onderzoeken en mededeelingen omtrent beroepsziekten. Overdruk uit het centraal verslag der Arbeidsinspectie over 1938. Algemeene Landsdrukkerij, 's-Gravenhage, 1939, 16 × 24 cm, 75 pp., f 0.50.
- F. C. Gerretsen en Nora Blumendal, Een onderzoek naar de bruikbaarheid van de aspergillus-methode voor de bepaling van phosphorzuur en kali in den grond. Verslagen van landbouwkundige onderzoeken No. 46 (4) A. Voor het Departement van Economische Zaken, Directie van den Landbouw, Algemeene Landsdrukkerij, 's-Gravenhage, 1940, 17 × 24 cm, 87 pp., f 0.85.
- B. S. Gidvani, Ethers & ether-esters of lac and their polymerisation. Technical paper No. 17. London Shellac Research Bureau. (Controlled by the Indian Lac Cess Committee, India), 1939, 14 × 22 cm, 23 pp.
- B. S. Gidvani and R. Bhattacharya, Iodine values of lac reaction between halogen and lac. Bulletin No. 3. London Shellac Research Bureau. (Controlled by the Indian Lac Cess Committee, India), 1939, 14 × 22 cm, 13 pp.
- J. W. Gonggrijp, De betekenis van de exploitatie van rozenhoutolie, afkomstig van Aniba rosaeodora Ducke. Berichten van de Afdeling Handelsmuseum van de Ver. Koloniaal Instituut, No. 138. De Bussy, Amsterdam, 1939, 14 × 21 cm, 12 pp., f 0.40.
- Handleiding voor het soldeeren van looden buizen en plaatmetaal. Publicatie No. 93 van de International Tin Research and Development Council, 1939, 20 × 27 cm, 27 pp.
- Inlichtingen en onderzoeken van de Afdeling Handelsmuseum in 1939. Voor de Kon. Ver. Koloniaal Instituut, De Bussy, Amsterdam, 1940, 16 × 23 cm, 111 pp., f 2.—.
- Negen en twintigste jaarverslag van de Kon. Ver. Koloniaal Instituut. De Bussy, Amsterdam, 1940, 20 × 26 cm, 129 pp.
- Th. B. van Itallie, De betekenis van het gewasonderzoek bij fosforzuur- en kaliproefvelden in Nederland. Verslagen van landbouwkundige onderzoeken, No. 45 (24) A. Voor het Departement van Economische Zaken, Directie van den Landbouw, Algemeene Landsdrukkerij, 's-Gravenhage, 1939, 17 × 24 cm, 84 pp., f 0.70.
- J. J. Lehr, Over de betekenis van borium voor de landbouw (Speciaal met betrekking tot de Nederlandsche landbouw). Kniphorst's Boekhandel, Wageningen, 1940, 15 × 24 cm, 82 pp., f 0.75.
- J. A. M. van Liempt en P. Leydens, Fotografie bij kunstlicht, Tweede herziene druk. N.V. Lecturis, Eindhoven, 15 × 21 cm, 129 pp., f 1.75.
- Mededeelingen van het Besoekisch Proefstation (Proefstation voor rubber, koffie en tabak) No. 65. Dr. H. J. de Fluiter, Proeven en waarnemingen in verband met de bestrijding van het bruinvlek, *Aternaria Longipes* (Ell. et Ev.) Mason. De invloed van het licht op den groei van tabaksbibit op de bedden. Centrale Ver. tot Beheer van Proefstations voor de overjarige cultures in Ned.-Indië, 1939, 20 × 27 cm, 48 pp.
- Mededeelingen van het Besoekisch Proefstation (proefstation voor rubber, koffie en tabak) No. 64. Dr. J. Schweizer, Jaarverslag tabak over Juli 1938 t/m Juni 1939. Centrale Ver. tot Beheer van Proefstations voor de overjarige cultures in Ned.-Indië, 1939, 20 × 27 cm, 64 pp.
- C. Meijer, Proeven en waarnemingen over aardappelschurft. Voor het Departement van Economische Zaken, Directie van den Landbouw, Algemeene Landsdrukkerij, 's-Gravenhage, 1940, 17 × 24 cm, 80 pp.
- Ongevallen in den landbouw. Overdruk uit het centraal verslag der Arbeidsinspectie over 1938. Algemeene Landsdrukkerij, 's-Gravenhage, 1939, 16 × 24 cm, 7 pp., f 0.10.
- F. van der Paauw, Vergelijkend onderzoek over de waarde van ammoniumfosfaten als fosforzuurmeststof. Verslagen van landbouwkundige onderzoeken, No. 46 (3) A. Voor het Departement van Economische Zaken, Directie van den Landbouw, Algemeene Landsdrukkerij, 's-Gravenhage, 1940, 17 × 24 cm, 107 pp., f 1.10.
- F. van der Paauw onder medewerking van Dr. M. P. Both, Stikstofbemesting van wintergranen in het najaar in verband met de bemesting met fosforzuur en de voorjaarsstikstofbemesting. Verslagen van landbouwkundige onderzoeken, No. 45 (26) A. Voor het Departement van Economische Zaken, Directie van den Landbouw, Algemeene Landsdrukkerij, 's-Gravenhage, 1939, 17 × 24 cm, 26 pp., f 0.30.
- The problem of accidents from falls of ground. Part I: Introduction. What every mining man should know. No. 6. For the Safety in Mines Research Board by H. M. Stationery Office, London, 1939, 18 × 24 cm, 29 pp., 25 illustr., 3 d. net.
- P. A. Rowaan en C. van de Koppel, Gambir en zijn toepassingen. Berichten van de Afdeling Handelsmuseum van de Kon. Ver. Koloniaal Instituut No. 147. De Bussy, Amsterdam, 1940, 14 × 21 cm, 12 pp., f 0.40.
- H. Ulich, Kurzes Lehrbuch der physikalische Chemie, 2. Auflage. Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig, 1940, 16 × 24 cm, 324 pp., 79 Abb., Ausland geb. RM. 9.—.
- W. Spoon, Palmkerndoppen en Agel- en bagorzakken. Berichten van de Afd. Handelsmuseum van de Ver. Koloniaal Instituut, No. 142 en 143. De Bussy, Amsterdam, 1940, 14 × 21 cm, 16 en 15 pp., elk f 0.40.
- W. Spoon en Wa. M. Sessler, Drijfvermogen van met paraffine geconserveerd balsa-hout en het begrip „Javakapok” van de Nederlandsche Warenwet. Berichten van de Afd. Handelsmuseum van de Ver. Koloniaal Instituut No. 135 en 136. De Bussy, Amsterdam, 1939, 14 × 21 cm, 18 en 12 pp., elk f 0.40.
- D. M. de Vries, De drooggewichtsanalytische methode van botanisch graslandonderzoek voor beweide land. Verslagen van landbouwkundige onderzoeken No. 46 (1) A. Voor het Departement van Economische Zaken, Directie van den Landbouw, Algemeene Landsdrukkerij, 's-Gravenhage, 1940, 17 × 24 cm, 19 pp., f 0.25.
- K. Zijlstra, Onderzoeken over de eerste ontwikkelingsperiode der jonge graanplant. Verslagen van landbouwkundige onderzoeken, No. 45 (17) A. Voor het Departement van Economische Zaken, Directie van den Landbouw, Algemeene Landsdrukkerij, 's-Gravenhage, 1939, 17 × 24 cm, 45 pp., f 0.60.

Gevraagde betrekkingen,

No. 565. Dr. in de scheikunde, binnenkort 35 jaar, org. en phys. chem. geörienteerd (bijvakken: wis- en natuurk.) tevens scheik. ingenieur (diploma Delft, 1938 met lof), 1 jaar practijk in ontwerpen van chemische installaties op petr. gebied, goed docent en scribent, zoekt verandering van positie.

No. 572. Chem. dipl. ing. (Ned.) bekend met fabr. kunstmest; salpeterind. nat. en synthetische hoogmol. stoffen; research-practijk; goede talenkennis, in 't bijz. Fransch, zoekt passende betrekking, event. ook in meer commerc. richting.

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:

Chem. Weekbl. 31, no. 13, 32, no. 36, 37, 38, 33, no. 3, 11, 37, 16, 17, 18.

The science of petroleum (4 dln.).

Jaargangen van: Cereal Chem.; Mehl u. Brot: Die Mühle; Z. ges. Getreide- u. Bäckereiw.; Food Manuf.

Ter overneming aangeboden:

Benecke—Jost, K. Lehrb. d. Pflanzenphysiologie, IV. Aufl., 1923—1924.

v. Euler, Chemie der Enzyme, 1925—1934.

P. Willstätter, Untersuchungen über Enzyme, 1928, 2 Bde.

Riecke, Lehrb. d. Physik, 2. Aufl., 1918—1919.

A. H. Hiorns, Mixed metals, 1912, 469 pp.

E. Oberg and F. D. Jones, Iron and steel, 1920, 328 pp.

F. Pollitzer, Die Berechnung chem. Affinitäten nach dem Nerntschens Wärmethorem, 1912, 170 pp.

F. Peters, Thermoelemente u. Thermosäulen, 1908, 184 pp.

H. Hiller, Thermophor; Haus- und Fabrikschornsteine, 1930, 34 pp.

Kolthoff, De bepaling der waterstofionenconc. met de waterstofelectr.

Cassuto, Der kolloide Zustand der Materie, 1913.
 Krut, Colloids, 1930.
 Ost, Chem. Technologie, 1920.
 Wolser-Dierbach, Betrieb Chemiker, 4e Aufl., 1929.
 Sluiter, Electronen en atomen.
 Müller, Electr. chem. Praktikum, 4e Aufl., 1924.
 Getman, Outlines of theor. chem., 1922.
 Ranke, Der Mensch, Bd. I u. II, 1920.
 Suringar, Zakflora, 10e dr.
 Hissink, De bodem.
 Henning, Einstein's Relativiteitslehre, 1922.
 Mohr, De grond v. Java.
 de Jong, De aeth. oliën leverende planten v. N. O.-I. en de bereiding v. hare oliën.
 Planck, Das Prinzip d. Erhaltung d. Energie, 3e Aufl.
 Freundlich, Kapillarchemie u. Physiol., 3e Aufl., 1914.
 Koch, Mikrobiol. Prakt., 1922.
 Raphael u. Liesegang, Kolloidchem., 1914—1922.
 Arndt, Bedeutung d. Koll. für die Technik, 1920.
 Freundlich, Fortschritte d. Kolloidchem., 1926.

De opgaaf van het aangeboden 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. ¹⁾

Nederland.

Prijsregeling voor ingevoerde goederen. De Secretaris-Generaal, waarnemend Hoofd van de Departementen van Handel, Nijverheid en Scheepvaart en van Landbouw en Visscherij maakt bekend, dat bij de „Prijzenbeschikking Invoergoederen No. 1”, welke heden in werking is getreden, een regeling is getroffen ten aanzien van de wijze, waarop prijzen van ingevoerde goederen, bij verhooging van den inkoop prijs, mogen worden verhoogd. Een bijzondere toestemming van of vanwege den Secretaris-Generaal voornoemd is dus niet meer vereischt. De voorschriften van deze beschikking zijn evenwel niet van toepassing op maximumprijsregelingen, welke reeds door den Secretaris-Generaal voornoemd zijn afgekondigd.

Ingevolge deze regeling zal de importeur ten hoogste een verkoopprijs mogen berekenen, welke gelijk is aan zijn werkelijk betaalden inkoop prijs, vermeerderd met het bedrag (dus niet het percentage) aan kosten en winst, dat hij in het eerste kwartaal van 1940 bij vergelijkbare transacties gemiddeld heeft berekend. Voorzover hij aannemelijk maakt, dat dit bedrag aan kosten en winst in een zeker geval niet kan worden bepaald, omdat een vergelijkbare transactie in het eerste kwartaal van 1940 ontbreekt, mag hij het bedrag aan kosten en winst in rekening brengen, dat ten aanzien van de te verrichten transactie gebruikelijk kan worden geacht. Voorts is de bepaling opgenomen, dat de importeur, voorzover in zijn voorraad goederen van gelijke soort en hoedanigheid aanwezig zijn, die tegen verschillende prijzen zijn ingekocht, bij de berekening van den verkoopprijs van deze goederen mag uitgaan van den gemiddelden inkoop prijs van bedoelde goederen, de onderscheiden hoeveelheden in aanmerking genomen. Daartegenover is hem echter de verplichting opgelegd om de juistheid van de berekende verkoopprijzen met bescheiden aan te toonen. Bovendien is de importeur verplicht op iedere offerte en verkoopfactuur met betrekking tot goederen, waarvan de verkoopprijzen op grond van bovenvermelde voorschriften zijn verhoogd, de aanduiding „Invoergegoed” benevens den datum, waarop de prijsverhoging is ingegaan, te vermelden. Deze verplichting bestaat niet, indien prijsbladen aan den afnemer zijn toegezonden, waarop de bovenbedoelde vermelding heeft plaats gevonden.

Ten aanzien van wederverkoopers is bepaald, dat zij het bedrag, waarmee hun inkoop prijzen, tengevolge van een prijsverhoging door den importeur, zijn gestegen, mogen doorberekenen. Procentuele marges mogen dus niet worden gehandhaafd. Op gelijke wijze als de importeur zal de wederverkooper (met uitzondering van den detaillist) op iedere offerte en verkoopfactuur de bovenaangegeven vermelding moeten plaatsen. De aandacht wordt er in het bijzonder op gevestigd, dat voor wederverkoopers, in wier voorraad zich goederen van gelijke soort en hoedanigheid bevinden, die tegen verschillende prijzen zijn ingekocht, niet geldt, dat zij bij het berekenen van hun verkoopprijzen van het gemiddelde hunner inkoop prijzen mogen uitgaan. Zonder

uitdrukkelijke toestemming van of namens den Secretaris-Generaal van de Departementen van Handel, Nijverheid en Scheepvaart en van Landbouw en Visscherij, mogen derhalve de verkoopprijzen van den ouden voorraad op geen enkele wijze worden verhoogd. Wanneer in bepaalde gevallen de bij deze beschikking toegestane prijzen volstrekt onvoldoende moeten worden geacht, kan een verhoging door den Secretaris-Generaal voornoemd, worden toegestaan. Verzoeken daartoe moeten bij het betrokken Rijksbureau voor de Nijverheid of het Rijksbureau voor de Voedselvoorziening in Oorlogstijd worden ingediend. Tenslotte wordt er op gewezen, dat de naleving dezer voorschriften nauwlettend zal worden gecontroleerd en dat tegen overtreding ten scherpste zal worden opgetreden. Bovendien zullen bij overtreding de in deze beschikking verleende faciliteiten ten aanzien van den overtreder kunnen worden ingetrokken.

Vernietigingsverbod voor oude materialen en afvalstoffen. De Secretaris-Generaal, waarnemend Hoofd van het Departement van Handel, Nijverheid en Scheepvaart, maakt het volgende bekend.

Op grond van een besluit, dat 19 October in het Verordeningenblad is verschenen („Oude materialen- en afvalstoffen-besluit No. 1/40”) is het verboden, oude materialen en afvalstoffen te vernietigen, weg te werpen (waaronder is begrepen het in den aschammer werpen, of aan den reinigingsdienst mede-geven van bedoelde stoffen), dan wel op zoodanige wijze te bewaren, dat zij hun waarde als grondstof voor de industrie geheel of ten deele verliezen.

Onder „Oude materialen en afvalstoffen” in den zin van genoemd besluit wordt verstaan:

a. Alle geheel of ten deele uit metaal, papier, karton, linnen, katoen, jute, wol, zijde, kunstzijde of andere vezelstoffen, huiden, vellen, leer, glas, rubber van elke soort, minerale oliën, celluloid, hoorn, been, kurk, dierlijk haar, borstels of veeren bestaande stoffen of voorwerpen, welke niet meer overeenkomstig hun oorspronkelijke bestemming gebruikt worden;

b. alle andere door den Secretaris-Generaal aan te wijzen stoffen of voorwerpen.

De genoemde voorschriften gelden voor alle afvalstoffen als bovenomschreven, welke uit de huishouding, alsmede uit industriële en andere bedrijven en instellingen afkomstig zijn.

Oude materialen en afvalstoffen in bovenbedoelden zin moeten op de gebruikelijke wijze worden afgeleverd aan den erkenden vakhandel, die daarvoor, naar gelang van de waarde, een zekere vergoeding zal geven. Voor wat betreft afvalstoffen, afkomstig uit de huishouding, zal de vergoeding in overeenstemming zijn met hetgeen tot nu toe gebruikelijk was.

Ingeval geen handelaar te vinden is, dient men zich voor nadere aanwijzingen te wenden tot het Rijksbureau voor oude Materialen en Afvalstoffen, Paleisstraat 7, 's-Gravenhage. Het Rijksbureau is op het oogenblik bezig een regeling te ontwerpen, welke beoogt den geheelen handel in afvalstoffen op nieuwe grondslagen te organiseren. In het kader van deze aanstaande regeling zal ook voor een regelmatige inzameling der afvalstoffen worden zorggedragen.

Zoodra bedoelde regeling gereed is, zullen nadere bijzonderheden, alsmede de datum, waarop zij zal ingaan, worden bekend gemaakt.

Voor bijzondere gevallen kan de Directeur van het Rijksbureau aan bedrijven of instellingen, voor een bepaalden termijn of tot wederopzegging toe, geheele of gedeeltelijke ontheffing van de voorschriften van het besluit verleenen. Verzoeken tot ontheffing moeten bij het Rijksbureau worden ingediend.

België.

Reglementeering van den handel. De besluiten van 30 Juli en 11 Augustus betreffende de reglementeering van den handel zijn opgeheven en vervangen door een nieuw besluit, dat op 20 October j.l. in werking is getreden.

Zwavelzuur. De Centrale Dienst voor Scheikundige Producten heeft bepaald, dat zwavelzuur — waaronder ook rookend zwavelzuur — niet mag worden gebruikt voor de vervaardiging van natriumsulfaat, kaliumsulfaat, superfosfaat en ammoniumfosfaat uit synthetische ammoniak. Genoemde Dienst kan van dit verbod dispensatie verleenen.

Italië.

Vrijstelling omzetbelasting. Het Italiaansche Ministerie van Financiën heeft bekend gemaakt, dat voor goederen, die vrij van rechten in Italië kunnen worden ingevoerd, ook geen omzetbelasting verschuldigd is.

¹⁾ Al deze berichten zijn ontleend aan gegevens verstrekt door den Economischen Voorlichtingsdienst van het Dep. v. Handel, Nijverheid en Scheepvaart.