

# CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING

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

Verantwoordelijk Redacteur: Dr. T. VAN DER LINDEN, 's-Gravenhage, tel. 721636.  
Redactie-bureau: 's-Gravenhage, van Alkemadelaan 9, telefoon 776480.

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. — Stichting „Gilles Holst Fonds”. — Aangeboden betrekkingen, werk, subsidies, enz. — Dr. E. J. W. Verwey, Geleidingsvermogen en overgangspunt van  $Fe_3O_4$ . — Prof. Dr. Ernst Cohen, Chemisch-historische aantekeningen XXI. Het ontstaan der Substitutietheorie. — Boekaankondigingen. — Chemische Kringen. — Personalialia. — Ter bespreking ontvangen boeken. — Nederlandsche bibliographie. — Gevraagde betrekkingen. — Vraag en Aanbod. — Economische berichten.

## MEDEDEELINGEN VAN HET SECRETARIAAT DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING

(Van Alkemadelaan 9, 's-Gravenhage, telefoon 776480, postrekening 7680).

### Nieuwe leden.

De in het Chemisch Weekblad van 15 November 1941 onder 54 t/m 61 genoemde candidaat-leden zijn thans aangenomen als gewone of buitengewone leden.

### Candidaat-leden.

- 98: Post (Ir. J.), Oss, Kromstraat 19, scheik. b. d. N.V. Organon; voorgesteld door Dr. P. F. Prinsen Geerligts en Dr. M. M. de Monchy Jr., beiden te Oss.  
99: Stark (J.), chem. cand., Leiden, Lage Rijndijk 96b, voorgesteld door Prof. Dr. J. A. A. Ketelaar en Dr. H. Gerding, beiden te Amsterdam.  
100: Kwak (A. J.), chem. cand., Wassenaar, Hyacinthstraat 15; voorgesteld door Prof. Dr. J. A. A. Ketelaar en Dr. H. Gerding, beiden te Amsterdam.  
101: Houtgraaf (H. J.), Rotterdam, Willem Buytewechstraat 142, chem. bij N.V. Chemische Fabriek „Rotterdam”; voorgesteld door Ir. J. G. Blitz te Rotterdam en Dr. G. Hallie te Geleen.

## VERBETERINGEN EN AANVULLINGEN VAN DE LEDENLIJST 1941.

- Blz. 39: Dorp (Dr. D. A. van), Oss (N.Br.), Heescheweg 80, p.a. Mevr. E. Geerling, chem. b. d. N.V. Organon.  
„ 46: Greiner (B.), chem. cand., Amsterdam-Z., Michelangelostraat 95b.  
„ 62: Lebbink (drs. F. J.), Delft, Hugo de Grootstraat 115.  
„ 69: Moltzer (drs. F.), Utrecht, Nieuwe Gracht 125.  
„ 85: Smit (Dr. E.), Dordrecht, Vest 96, p.a. Dammermann, scheik. b. d. N.V. Vereenigde oliefabrieken te Zwijndrecht.  
„ 93: Visser (A. Th.), chem. stud., Amsterdam-C., Heerengracht 249.  
„ 94: Voogt (W.), chem. cand., Delft, v. d. Spiegelstraat 24.  
„ 98: Westendorp (Ir. G.), Maarssen, Heerengracht 18.

De Secretaris is in den regel dagelijks op het Secretariaat na gemaakte afspraak, zoowel over Verenigingszaken als over die, de Commissie T. en C. betreffende, te spreken. Het Bureau is in den regel geopend iederen werkdag van 9.30—12 en van 2—4.30, des Zaterdags van 9.30—12 uur.

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

## Agenda van Vergaderingen.

- 17 Januari. Haarlemsche Chemische Kring (Overveen): Dr. J. van Alphen, Nieuwere theorieën in de organische chemie. Zie Chem. Weekblad, pg. 27.  
21 „ Delftsche Chemische Kring (Delft): J. D. Fast, Diffusieverschijnselen bij metalen. Zie Chem. Weekblad, pg. 39.  
23 „ Amsterdamsche Chemische Kring en 1e afd. v. h. Genootschap t. Bevordering der Natuur-, Genees- en Heelkunde (Amsterdam): Prof. Dr. G. J. Sizoo,  $\beta$ -Radioactiviteit. Zie Chem. Weekblad, pg. 39.  
27 „ Haagsche Chemische Kring (Den Haag): Prof. Dr. B. C. P. Jansen, De nieuwste ontwikkeling van de voedingsleer. Zie Chem. Weekblad, pg. 27.  
29 „ Haagsche Chemische Kring (Kring den Haag van de Nederl. Nat. Ver.) (den Haag): Dr. H. A. C. Denier van der Gon, De natuurkunde in het M.O. Zie Chem. Weekblad, pg. 39.

## Stichting „Gilles Holst Fonds”.

Volgens art. 2 der Statuten heeft bovenvermelde Stichting ten doel de bevordering van de beoefening der natuur- en scheikunde, door aan daartoe naar het oordeel van het Bestuur in aanmerking komende beoefenaren dezer wetenschappen, van Nederlandsche nationaliteit en den leeftijd van dertig jaren niet te boven gaande, bijdragen te verstrekken. Voor de eerste maal zal thans een bijdrage ter beschikking worden gesteld, zoowel f 425.— aan een *chemicus*, die in een *physisch laboratorium* als f 425.— aan een *physicus*, die in een *chemisch laboratorium* een of ander onderzoek verricht of wenscht te verrichten.

Zij, die voor deze bijdrage in aanmerking wenschen te komen, worden hierbij opgeroepen vóór 14 Februari 1942 een desbetreffende aanvraag, vergezeld van gegevens betreffende den levensloop van den aanvrager, het onderwerp van het onderzoek en eventuele nadere bijzonderheden, in te dienen bij het Bestuur van de Stichting „Gilles Holst Fonds”, Nederlandsche Akademie van Wetenschappen, Kloveniersburgwal 29, Amsterdam.

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

De Algemeene Kunstzijde Industrie Unie N.V. te Arnhem zoekt voor haar bedrijven eenige scheikundigen. Zie verder de advertentie in No. 52 (1941).

\* \* \*

Tweede apotheker gevraagd in drukke apotheek. Zie verder de advertentie in No. 2.

\* \* \*

Chemische fabriek van middelgrootten omvang zoekt een bedrijfsingenieur, in staat de leiding van het bedrijf geheel zelfstandig te voeren. Zie verder de advertentie in No. 2.

\* \* \*

Rubberinstituut T.N.O. (voormalige Rijksrubberdienst), Poortlandlaan 67, Delft, zoekt jong scheikundig of fysisch ingenieur of Dr.(s) chemie. Zie verder de advertentie in No. 2.

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

546.723.722 : 537.311.3 : 548.74  
 GELEIDINGSVERMOGEN EN OVERGANGS-  
 PUNT VAN  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  \*)

door

E. J. W. VERWEY.

§ 1. Kristalstructuur en rangschikking van de positieve ionen.

Magnetiet of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  is in verschillende opzichten een merkwaardige stof. Bekend is, dat  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  een sterk ferromagnetisch materiaal is. Daarnaast vertoont het een zeer hoog elektrisch geleidingsvermogen, dat niet veel lager is dan van de meeste metalen. En wel is dit een geleidingsvermogen, veroorzaakt door electronen, daar bij kamertemperatuur natuurlijk de ionen bij dit hoogsmeltende oxyde geen merkbare bewegingsmogelijkheid door het rooster bezitten. Dit electronen-geleidingsvermogen is des te merkwaardiger, daar  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (zowel in den haematiet- of  $\alpha$ -vorm als in den onstabiele, kristallografisch met  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  verwanten,  $\gamma$ -vorm) een  $10^{12} \times$  zoo hoog weerstand bezit, en ook de isomorfe of nauw verwante oxyden  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  den elektrischen stroom practisch niet geleiden.

Dit opvallende verschil tusschen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  en bijv.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  kan verklaard worden in verband met hun kristalstructuur. Deze oxyden kristalliseeren in de z.g. spinelstructuur. Deze structuur bevat, per elementaire cel van 32  $\text{O}^{2-}$  ionen, in de tusschenruimten 24 positieve ionen (fig. 1); deze laatste be-

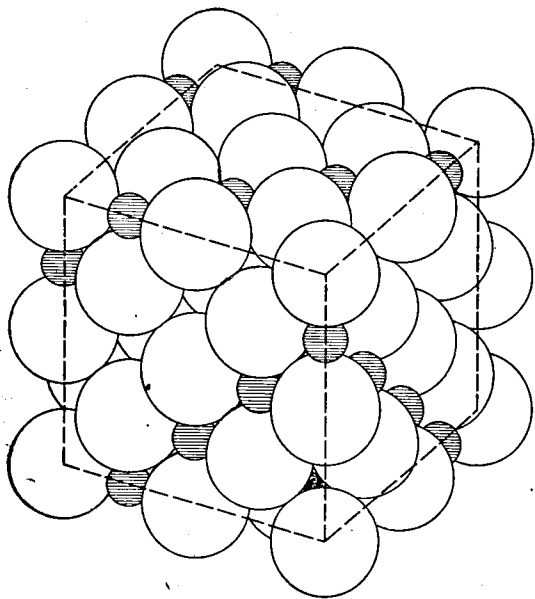


Fig. 1. Kristalstructuur van  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Grote cirkels geven zuurstofionen aan (geidealiseerd tot kubische dichtste bolstapeling); één  $\text{Fe}^{3+}$  ion van de 8-tallige plaats is zichtbaar (donker gearceerd); de licht gearceerde cirkels geven de 8  $\text{Fe}^{2+} + 8 \text{Fe}^{3+}$  van de 16-tallige plaats, verantwoordelijk voor de electronengeleiding.

vinden zich op 24 roosterpunten, waarvan er onderling telkens 8 en 16 gelijkwaardig zijn. De groep van 16 onderling equivalente roosterpunten bevindt zich in tusschenruimten tusschen 6  $\text{O}^{2-}$  ionen

\*) Voordracht, gehouden op de gecombineerde vergadering van de Secties voor Physische Chemie en Kolloidchemie der Ned. Chemische Vereeniging te Wageningen op 24 Juli 1941. Figuren verstrekt door den schrijver.

(octaederholten), en bezet, kristallografisch gesproken, een 16-tallige plaats, terwijl de op de 8-tallige plaats gevonden ionen omringd zijn door 4  $\text{O}^{2-}$ , dus zich in tetraederholten bevinden.

Men kan nu aannemelijk maken <sup>1)</sup>, dat  $\text{Co}_3\text{O}_4$  is opgebouwd uit twee- en vierwaardige cobaltionen (in verouderden formule-vorm  $\text{Co}_3\text{O}_4 = 2 \text{CoO} \cdot \text{CoO}_2$ ) en dat deze ionen over de 16-tallige en 8-tallige plaats in de spinelstructuur zoodanig geplaatst zijn, dat 8  $\text{Co}^{4+}$  ionen over de 8 onderling equivalente roosterpunten in tetraederholten, 16  $\text{Co}^{2+}$  over de 16 onderling equivalente roosterpunten in octaederholten verdeeld zijn. Dit is in dit geval ook in overeenstemming met geometrische overwegingen (de ionen gedacht als harde bolletjes), daar aldus de kleinste ionen ( $\text{Co}^{4+}$ ) in de kleinste tusschenruimten zitten. Voor  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , daarentegen, moeten we aannemen, dat het is opgebouwd uit twee- en driewaardige ionen ( $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ); en wel wederom zoo, dat de kleinste ionen in de kleinste holten zitten; dientengevolge bevat in  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  de 8-tallige plaats de helft van de  $\text{Fe}^{3+}$  ionen, de 16-tallige plaats dus per elementaircel 8  $\text{Fe}^{2+} + 8 \text{Fe}^{3+}$ ; tevens veronderstellen wij, dat deze laatste ferro- en ferri-ionen statistisch over de desbetreffende roosterpunten verdeeld zijn <sup>1)</sup>, althans bij kamertemperatuur.

Een ferro-ion kan in een ferri-ion veranderen door afgifte van een electron, en omgekeerd. In een statistische verdeling kan een dergelijke overgang met zeer geringe energie gebeuren, en de statistische verdeling zal ook omgekeerd een gevolg zijn van een min of meer ongeordend verspringen van de electronen van het eene metaalion naar het andere, en wanneer de gemiddelde verblijftijd van het electron bij een metaalion slechts kort is, zal men ook een aanmerkelijk elektrisch geleidingsvermogen mogen verwachten <sup>1) 2)</sup>.

Het hier gegeven beeld, volgens hetwelk het electronisch geleidingsvermogen van  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  onmiddellijk samenhangt met de verdeling van de positieve ionen over de 8 + 16 kationenplaatsen, en wel met een statistische verdeling van gelijke hoeveelheden  $\text{Fe}^{2+}$  en  $\text{Fe}^{3+}$  over de octaederholten van het spinelrooster, kan men op verschillende wijzen toetsen. De veronderstelde kationenverdeling blijkt bijv. in overeenstemming te zijn met röntgenografisch te verkrijgen gegevens <sup>1)</sup>. Daarnaast leek het ons gewenscht, het elektrisch geleidingsvermogen als functie van de stoichiometrische samenstelling en bij verschillende temperaturen, in het bijzonder lage temperaturen, te onderzoeken. De resultaten van deze metingen bleken eveneens in overeenstemming met het zoojuist gegeven beeld van de kristalstructuur van  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , en van physisch chemisch gezichtspunt uit in meer dan één opzicht interessant <sup>3) 4) \*\*)</sup>.

<sup>1)</sup> E. J. W. Verwey en J. H. de Boer, Rec. trav. chim. 55, 531 (1936).

<sup>2)</sup> J. H. de Boer en E. J. W. Verwey, Proc. Phys. Soc. 49 A, 59 (1937).

<sup>3)</sup> E. J. W. Verwey, Nature 144, 327 (1939).

<sup>4)</sup> E. J. W. Verwey en P. W. Haayman, Physica 8, 979 (1941).

\*\* Het onderzoek geschiedde grootendeels in samenwerking met Dr. P. W. Haayman. De Röntgenfoto's en de berekende roosterconstanten vermeld in tabel I (volgens de precisie-methode van Straumanis) danken wij aan den heer C. G. J. Jansen.

### § 2. Orde-wanorde overgang in stoëchiometrisch $Fe_3O_4$ .

Een ongeordende verdeling van electronen over de tweevoudige hoeveelheid roosterpunten, zoals in § 1 verondersteld, is in het algemeen niet de toestand van laagste energie. Aangezien voorts de ongeordende toestand niet „ingevroren” is, maar blijkbaar van moment tot moment door electronenovergang ( $Fe^{2+} + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{3+} + Fe^{2+}$ ) wisselt, is deze ongeordende toestand „vloeibaar” en niet „amorf”<sup>5)</sup>. Evenals de vaste toestand een lagere energie bezit dan de vloeibare, zou er dus alle reden zijn om te verwachten, dat bij afkoeling de ongeordende toestand in een geordende overgaat („kristalliseert”). Een dergelijke overgang zou natuurlijk niet zonder invloed blijven op den electrischen weerstand van het materiaal.

Inderdaad vindt men voor  $Fe_3O_4$ , dat zoo goed mogelijk stoëchiometrisch is, bij verlaging van de temperatuur een plotselinge stijging van den electrischen weerstand, bij ongeveer  $120^\circ K$ , van  $\log \rho = -1.5$  tot ongeveer  $\log \rho = 0.5$ , dus van  $\rho = 0.03 \Omega \text{ cm}$  tot  $3 \Omega \text{ cm}$  (curven I, II en III in fig. 2).

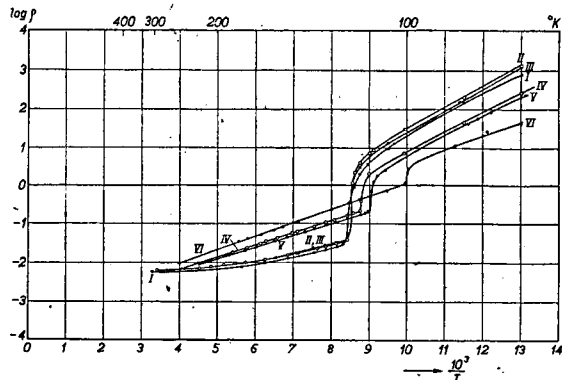


Fig. 2.  $\log \rho$  ( $\rho =$  soortelijke weerstand) van gesinterde staafjes  $Fe_3O_4$  van practisch stoëchiometrische samenstelling (I) en met geringe hoeveelheden (toenemend van II  $\rightarrow$  VI, vgl. Tabel I)  $Fe_2O_3$  in overmaat opgelost in het rooster, als functie van de temperatuur ( $^\circ K$ ).

Deze metingen werden verricht aan gesinterde staafjes van  $Fe_3O_4$ , die bereid waren door reductie bij ongeveer  $1300^\circ C$  van een geperst staafje van zuiver  $Fe_2O_3$ , gevolgd door een vrij snelle afkoeling. Het is vrij lastig, een staafje van homogene samenstelling te verkrijgen, daar bij deze temperatuur van  $1300^\circ$   $Fe_3O_4$  een breed homogeniteitsgebied bezit<sup>6)</sup>. Dit strekt zich uit van de ongeveer stoëchiometrische samenstelling  $Fe_3O_4$ , of  $\frac{Fe_2O_3}{FeO} = 1.00$ ,

tot een samenstelling  $\frac{Fe_2O_3}{FeO} = 1.5$ . Anders gezegd, de oplosbaarheid van „FeO” is zeer gering, maar het  $Fe_3O_4$  kan bij die temperatuur wel een groote overmaat  $Fe_2O_3$  in vaste oplossing opnemen. Staafje I werd verkregen door voorzichtig te reduceeren tot juist de lijnen van „FeO” zwak begonnen op te treden in het röntgenogram; we hebben hier dus te maken met ongeveer stoëchiometrisch  $Fe_3O_4$ , zwak „verontreinigd” met een tweede phase van aan-

merkelijk geringer electrisch geleidingsvermogen. Staafjes II en III bevatten een zeer geringe overmaat van  $Fe_2O_3$  (1.3 resp. 2.1 %) in vaste oplossing, de temperatuur van het overgangspunt is binnen een graad gelijk en de verschillen zijn van dezelfde orde als de te verwachten proeffout door geringe inhomogeniteiten, enz.

De gevonden spronggewijze vermeerdering van den weerstand wijst er op, dat inderdaad een gedeeltelijke ordening optreedt in de verdeling van de 8 geleidingselectronen over de 16-tallige plaats bij temperaturen beneden  $120^\circ K$ . Electronengeleiding kan nu alleen optreden, wanneer tengevolge van de temperatuurbeweging de ordening plaatselijk verstoord is; we moeten hiertoe ook nog de energie verrichten, noodig om de electronen uit den geordenden toestand los te scheuren. Dit komt niet alleen tot uiting in de plotselinge stijging van den weerstand met een factor van ongeveer 100, maar eveneens in de steilere helling van de  $\log \rho$  curve. De helling van de curven is een maat voor de „activeringsenergie”  $\epsilon$  in

$$\rho = \rho_0 \cdot e^{\epsilon/kT} \quad (1)$$

en men ziet, dat beneden het sprongpunt deze „activeringsenergie” aanmerkelijk grooter is dan daarboven.

De hier gevonden orde-wanorde overgang is geheel te vergelijken met gevallen, waar atomen of ionen zich beneden een bepaalde temperatuur volgens een of ander patroon ordenen (super lattice, Ueberstruktur), terwijl daarboven dezelfde atomen op ongeordende wijze over de betreffende roosterpunten verdeeld zijn. Een directe analogie bestaat bijv. bij het  $Ag_2HgJ_4$ <sup>7)</sup>, waar boven het overgangspunt de beide  $Ag^+$  ionen en het  $Hg^{++}$  ion ongeordend verdeeld zijn over 4 roosterpunten, en ook het electrische geleidingsvermogen boven het overgangspunt zeer aanzienlijk is toegenomen (hier natuurlijk een electrolytisch geleidingsvermogen). Het bijzondere van den overgang in  $Fe_3O_4$  is echter, dat het hier gaat om een ordening, waarbij uitsluitend electronen een rol spelen, en de atomen afgezien van zeer geringe atoomverschuivingen op hun plaats blijven.

Een andere, bij lage temperaturen optredende, overgang, waarin geleidingselectronen een rol spelen, wordt gevonden bij sommige metalen, nl., die, waarbij beneden een sprongpunt suprageleiding is waargenomen. Het bij  $Fe_3O_4$  gevondene kan, met eenige overdrijving, als het tegenovergestelde van suprageleiding gekenschetst worden.

Op de vraag, volgens welk patroon de 8 electronen van de daarmee tot ferro-ionen bestempelde ionen zich over de roosterpunten van de 16-tallige plaats geordend verdeelen, willen wij hier niet ingaan, aangezien hierover nog niet voldoende zekerheid bestaat.

### § 3. De invloed van geringe afwijkingen der stoëchiometrische verhouding.

Tenslotte willen wij nog kort vermelden de verschijnselen, optredend bij  $Fe_3O_4$ , waarin iets  $Fe_2O_3$  in overmaat is opgelost. Daar bij lage temperaturen dergelijke vaste oplossingen instabiel zijn, worden

<sup>5)</sup> Vgl. E. J. W. Verwey, Chem. Weekblad 32, 721 (1935).

<sup>6)</sup> A. E. van Arkel, E. J. W. Verwey en M. G. van Bruggen, Rec. trav. chim. 55, 337 (1936).

<sup>7)</sup> J. A. A. Ketelaar, Chem. Weekblad 32, 58 (1935).

deze verkregen door snelle afkoeling van de door verhitting op 1300° C verkregen staafjes van de desbetreffende samenstelling. Tabel I geeft een overzicht van de onderzochte staafjes, waarbij de verhouding  $\frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{FeO}}$  tot 1.07 oploopt.

Tabel I.

	bruto samenstelling $\left(\frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{FeO}}\right)$	roosterconstante	fasen
I	0.967	8 385 <sub>8</sub>	„Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> “ + „FeO“
II	1.013	8.379 <sub>0</sub>	één phase
III	1.021	8.381 <sub>8</sub>	„ „
IV	1.042	8.381 <sub>1</sub>	„ „
V	1.049	8.379 <sub>7</sub>	„ „
VI	1.070	8.375 <sub>7</sub>	„ „

Zoals in fig. 2 te zien is, heeft deze betrekkelijk geringe afwijking van de stoechiometrie ten gevolge, dat het overgangspunt naar lagere temperaturen verhuist en de sprong in het geleidingsvermogen steeds kleiner wordt. Bij een samenstelling  $\frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{FeO}} = 1.08$  en hoger is de sprong geheel verdwenen.

Ter verklaring van dit verschijnsel is het noodig, te bedenken, dat een dergelijke afwijking van de stoechiometrie beteekent, dat de verhouding Fe:O afwijkt van 3:4. Er zijn dus O-atomen te veel of Fe-atomen te weinig. Zoals uit bovenstaande tabel, kolom roosterconstante, blijkt, en op grond van de kristalstructuur van  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ <sup>8)</sup> valt te verwachten, moeten wij aannemen, dat de afwijking tot stand komt door ontbrekende Fe-atomen in het rooster (en wel waarschijnlijk in de 16-tallige plaats). De bovengenoemde samenstelling  $\frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{FeO}} = 1.08$  komt bijv. overeen met Fe<sub>2,98</sub>O<sub>4</sub>, dus met een gatenconcentratie van 1 % in de 16-tallige plaats.

Deze gaten zijn ongeordend over het kristal verdeeld, daar zij bij de hoge vormingstemperatuur ontstaan, en bij kamertemperatuur „ingevroren“ zijn. Deze ongeordende kristalfouten werken een ordening van de electronen natuurlijk tegen (bovendien is ook de verhouding Fe<sup>2+</sup>:Fe<sup>3+</sup> verschoven ten gunste van de laatste), zoodat de ordeningsgraad door afwijkingen van de stoechiometrie zal afnemen. In het onderhavige geval geschiedt dit zoo snel, dat, indien men niet in het bijzonder let op de stoechiometrische samenstelling, het geheele ordeningsverschijnsel gemakkelijk over het hoofd kan worden gezien<sup>9)</sup>.

Het is voorts nog interessant op te merken, dat ook details van de curven van fig. 2 in overeenstemming zijn met ons beeld van de geleiding in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Wij zien bijv. bij vergelijking van de curven I—VI, dat, bij geleidelijke toeneming van de ver-

houding  $\frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{FeO}}$ , boven het overgangspunt de weerstand toeneemt, beneden de overgangstemperatuur daarentegen daalt. Dit is begrijpelijk, daar in den ongeordenden toestand de gaten in het rooster als strooicentra werken, maar in den geordenden toestand als verstoorders van de electronenorde.

Het geleidelijk verdwijnen van het verschil tusschen geordenden en ongeordenden toestand bij toenemend aantal stoorplaatsen is gemakkelijker te begrijpen dan de omstandigheid, dat de overgangstemperatuur naar lagere temperaturen verschuift, al ligt het eenigszins voor de hand, dat bij meer stoorplaatsen de ongeordende toestand ook in dit opzicht de overhand verkrijgt, dat de geordende in een kleiner temperatuurgebied wordt samengedrongen<sup>10)</sup>.

Concludeerend kunnen wij zeggen, dat ook de verschijnselen, optredend bij kleine afwijkingen van de stoechiometrische verhouding, erop wijzen, dat bij het overgangspunt een ordening optreedt in de electronenverdeling van Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

#### Discussie.

Dr. W i e b e n g a vraagt:

1. Is er bij lage temperatuur ook geen verandering van de roosterconstante waargenomen?
2. Hoe is in te zien, dat de „activeeringsenergie“ (hoogte van den potentiaalberg) verandert bij den overgang?

Dr. V e r w e y antwoordt, dat inderdaad een verandering van de roosterconstante wordt gevonden, doch dat deze zeer gering is.

Wat de „activeeringsenergie“ betreft (energie, die formeel voor  $\epsilon$  in verg. (1) gevonden wordt), deze is in de best geleidende staafjes, waarvan het Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> rooster natuurlijk ook nog allerlei fouten bezit, zeer gering (weinig grooter dan kT). Deze energie kan men dus waarschijnlijk niet zien als de hoogte van een potentiaalberg tusschen de atomen; de electronen zijn bijna „vrije electronen“. De vergroting van  $\epsilon$  beneden het sprongpunt is een gevolg van de wisselwerking tusschen de electronen in den geordenden toestand.

Dr. S t a v e r m a n merkt op:

Blijkbaar wordt bij het overgangspunt niet de activeeringsenergie grooter, maar de overgangsenergie; hoe moeten we ons voorstellen, dat die overgangsenergie zooveel grooter wordt als gevolg van de orde in de rest van het kristal; hoe kan die plaatselijke sprong zoozeer beïnvloed worden door de lange-afstand-orde?

Antwoord:

We moeten ons waarschijnlijk voorstellen, dat alleen die electronen beweeglijkheid bezitten, die zich door de temperatuurbeweging aan de lange-

<sup>8)</sup> E. J. W. Verwey, Z. Krist. (A) 91, 65 (1935).

<sup>9)</sup> Men kan het zich op dit punt gemakkelijker maken, door niet snel, maar langzaam af te koelen bij de bereiding van het „Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>“. Hierdoor krijgt de overmaat Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> opgelost in het rooster gelegenheid naast het Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> als tweede phase uit te kristalliseeren (de oplosbaarheid van Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> neemt bij lagere temperaturen dan 1300° C snel af) en verkrijgt men vrij goed stoechiometrisch Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, weliswaar „verontreinigd“ door het langs grensvlakken etc. uitgescheiden Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

<sup>10)</sup> Men kan thermodynamisch bewijzen, dat een dergelijke afwijking van de „ordeningsconcentratie“, vergelijkbaar met de aanwezigheid van deeltjes van een vreemde stof, altijd een verlaging van het overgangspunt meebrengt. Er is dus eenige analogie met bijv. het verschijnsel der vriespuntsdaling, waarbij hier de overmaat zuurstof of beter nog de gaten in het patroon van de kationen als de vreemde opgeloste stof fungeren.

afstand-orde kunnen onttrekken (wellicht zijn groote gebieden in de kristallen vastgelegd, en heeft geleiding alleen plaats langs de randen); de fractie electronen, die hierin slaagt, wordt bij lage temperatuur steeds geringer.

Prof. E d e l m a n vraagt:

Zijn er ook reeds onderzoekingen verricht aan natuurlijke magnetiet? In de natuur komen zoowel magnetieten voor, die direct uit het magma zijn uitgekristalliseerd, als magnetieten, die uit  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ontstaan.

Dr. Verwey antwoordt, dat metingen aan groote natuurlijke kristallen op het program staan.

Drs. v a n R i j vraagt:

Vertoont het  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  bij  $-160^\circ$  ook een verandering in magnetische eigenschappen?

Antwoord:

Ja. Deze zullen samen met de elektrische nader bestudeerd worden. Tegenstrijdigheden in de literatuur kan men echter reeds geheel verklaren, door aan te nemen, dat met praeparaten of magnetietkristallen van geheel uiteenlopende stoichiometrische samenstelling is gewerkt.

Summary.

At low temperatures  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  shows an order-disorder transition of electronic nature. The transition is only found with  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  crystals of a sufficiently exact stoichiometrical composition. The phenomena are illustrated by measurements of the electrical (electronic) conductivity in the neighbourhood of the transition temperature, as the transition is accompanied by a sudden change of the resistivity.

Eindhoven (Holland), Natuurkundig Laboratorium der N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken, October 1941.

54:92

## CHEMISCH-HISTORISCHE AANTEKENINGEN XXI\*).

*Het ontstaan der Substitutietheorie.*

door

ERNST COHEN.

Eene allesbehalve aangename gewaarwording was het voor de gasten van K a r e l X, die van 1824 tot 1830 in Frankrijk den scepter zwaaide, toen zij, bij gelegenheid van eene feestelijke ontvangst in de schitterende zalen der Tuileriën te Parijs, eene sterke prikkeling van hunne ademhalingsorganen ondervonden, ten gevolge van hoestwekkende dampen, verspreid door de tallooze waskaarsen, welke het gebouw verlichtten, zoodat zij genoopt werden, een goed heenkomen te zoeken.

Onder de genoodigden bevond zich ook de beroemde geoloog A l e x a n d r e B r o n g n i a r t (1770—1847), die, in zijne hoedanigheid van directeur der ook heden nog vermaarde porseleinfabrieken te

\*) Figuren verstrekt door den schrijver.

Sèvres, nauwe betrekkingen met het Koninklijk Huis onderhield. Wat lag meer voor de hand, dan dat de Koning zich tot hem wendde met het verzoek, een onderzoek naar de oorzaak van dit ongeval in te stellen, dat op zoo spijtige wijze de feestvreugde had verstoord.

B r o n g n i a r t stelde zijnen schoonzoon, J e a n B a p t i s t e D u m a s (1800—1884) voor, het bedoelde onderzoek uit te voeren. Door bemiddeling van F r a n ç o i s A r a g o was D u m a s kort te voren



Jean Baptiste Dumas  
(1800—1884).

assistent van T h é n a r d aan de École Polytechnique te Parijs geworden, terwijl hij tevens, op voorspraak van A m p è r e, tot R o b i q u e t's opvolger was benoemd als "Lector der Vereeniging „Le Lycée Républicain" (in 1781 gesticht door den bekenden luchtreiziger J e a n F r a n ç o i s P i l à t r e d e R o z i e r s), welke in 1803 den naam „L'Athénée" aannam. Zij beoogde ongeveer hetzelfde doel, als de „Royal Institution" te Londen, de stichting van graaf R u m f o r d, nl. het doen houden van voordrachten op natuurwetenschappelijk en literarisch gebied<sup>1)</sup>. Van de lange reeks van functies, welke D u m a s in zijn rijk leven heeft vervuld, noem ik hier nog slechts die van hoogleeraar aan het Collège de France (1835), hoogleeraar aan de Sorbonne, Minister van Landbouw en Handel (1849—1851), Lid van den Senaat (1852—1870), Voorzitter van den Gemeenteraad van Parijs (1850—1870) en Rijks-Muntmeester.

De hier gereproduceerde karikatuur van D u m a s, met het opschrift:

Nos représentants représentés

en het onderschrift:

„D u m a s

Nouveau prodige de la chimie. D u m a s est arrivé à faire sortir de sa cornue un portefeuille! Depuis qu'il est au ministère, le chimiste D u m a s a toujours eu soin d'éviter la tribune, il donne pour prétexte qu'il est toujours occupé à analyser les discours des autres orateurs", heeft betrekking op het feit, dat hij als Minister slechts zelden redevoeringen in het publiek hield, maar zich veelal tot commissarialen arbeid beperkte.

<sup>1)</sup> Zie Ernst Cohen, Das Lachgas, Eine chemisch-kulturhistorische Studie. Mit 31 Autotypen und einer farbigen Karikatur. Leipzig 1907.

Dumas toog aanstonds aan het werk, en het duurde niet lang, of hij had het raadsel opgelost: de was, waaruit de kaarsen waren vervaardigd, was met



chloor gebleekt. Dit was in de gebleekte kaarsen achtergebleven, en had bij het branden aanleiding gegeven tot ontwikkeling van zoutzuurgas.

Dat deze vondst, van technisch standpunt bezien, ook heden nog van groot belang is, ligt voor de hand, men denke slechts aan het gebruik van waskaarsen in de kerken.

Nieuw was die vondst echter niet. Immers, reeds al eer Dumas zijn onderzoek ondernam, had Joseph Louis Gay-Lussac (1778—1850) er op zijne kolleges met nadruk op gewezen, dat was, met chloor gebleekt, bij verbranding zoutzuurdampen doet ontstaan. In het werk „Cours de Chimie, professé à la Faculté des Sciences par M. Gay-Lussac”, dat in 1833 bij de uitgevers de Just Rouvier et E. le Bouvier te Parijs was verschenen, en waarin Gay-Lussac's kolleges, in 1828 gegeven, door eenen op winstbejag belusten uitgever buiten zijn weten waren samengevat naar stenogrammen, door eenen der toehoorders opgenomen<sup>2)</sup>, leest men: „On blanchit la cire par le chlore; mais il se combine avec la cire, et en la brûlant, elle répand dans les appartemens des vapeurs épaisses d'acide hydrochlorique. Il faut renoncer à ce moyen de blanchir.”

Was Dumas' onderzoek voor de nijverheid van groote beteekenis geweest, van eminent belang was het voor de Chemie in het algemeen. Immers, voortgezette studie leidde hem tot het opstellen van zijne, later zoo vermaard geworden, substitutietheorie, welke op de ontwikkeling der organische chemie in het bijzonder zulk eenen diepgaanden invloed heeft geoefend. Ten opzichte van deze theorie, welke aan Berzelius' elektrochemische theorie den dood-

steek toebracht, bewaarheidde zich wederom het verschijnsel, ook in de natuurwetenschappen zoo vaak waargenomen, dat revolutionnaire ideeën in den beginne op sterken tegenstand stuiten, of wel, hetgeen ernstiger is, geheel worden geïgnoreerd. Men denke slechts aan het lot, dat den theorieën van Avogadro, Waterston, Robert Mayer, Hittorf, zoomede aan die van Buys Ballot; van 't Hoff en Arrhenius beschoren is geweest.

Het is hier niet de plaats, uit te weiden over den hevigen strijd, in de periode, 1834—1845 tegen Dumas' opvattingen gevoerd. Men vindt dien beschreven in de werken, die ons de ontwikkeling der organische chemie voor oogen stellen. Slechts eene enkele episode, de „note gaie” in dien kamp, die de gemoederen van vele der uitnemendste chemici van dien tijd (ik noem hier slechts de namen Berzelius, Laurent en Liebig) zoo hevig in beroering heeft gebracht, worde hier besproken.

In eene gloedvolle verhandeling resumeerde Dumas (zijne verhandelingen waren altijd vol vuur geschreven!) in 1840 den stand van zaken ten aanzien van zijne substitutietheorie: <sup>3)</sup> “Il faut borner la loi des substitutions à l'expression suivante: Quand on traite une substance organique hydrogénée par le chlore, le brome, l'iode etc., ces corps lui enlèvent généralement de l'hydrogène, et pour un équivalent d'hydrogène enlevé, il se fixe un équivalent de chlore, de brome, d'iode ou d'oxigène dans le composé”, en na de noodige experimenteele bewijzen daarvoor in herinnering te hebben gebracht, gaat hij voort: „Jusqu'ici j'ai raisonné comme si la loi des substitutions ne s'appliquait réellement qu'au remplacement de l'hydrogène qui en a fourni les premiers exemples. Mais, les chimistes savent que dans une substance organique, non seulement on peut remplacer l'hydrogène, mais aussi l'oxigène, l'azote comme il est facile d'en citer de nombreux exemples. Bien plus, on peut faire subir de véritables substitutions au carbone, ce qui montre assez combien serait artificielle cette classification des substances organiques qui reposerait uniquement sur la permanence du nombre des équivalents de carbone dans tous les composés de la même famille. Dans un composé organique, tous les éléments peuvent donc être successivement déplacés et remplacés par d'autres . . . .”

La loi des substitutions est donc une source presque inépuisable de découvertes. Elle guide la main du chimiste qui s'y confie; elle redresse ses fautes en lui en montrant la cause; et parmi une multitude de réactions possibles mais incertaines, elle en désigne quelques-unes qui sont prochaines, faciles à produire et du plus haut intérêt.

Cet avenir si riche de faits réalisables, si plein de découvertes accessibles, que la loi des substitutions dévoile aux yeux du chimiste, justifie un mot de M. Ampère, cet ami si cher, au coeur si bienveillant et à l'esprit si riche en aperçus délicats. Comme je lui parlais de la loi des substitutions, il voulut tout d'abord, lui aussi, la confondre avec les réactions équivalentes ordinaires; mais quand j'eus développé les vues bien incomplètes encore que j'essayais déjà d'y rattacher, Ah! mon ami, me dit-il, que je vous

<sup>3)</sup> Compt. rend. Paris, 10, 156 (1840). Ook, in ietwat bekorten vorm. Lieb. Ann. (2) 33, 259 (1840).

<sup>2)</sup> Tome 2, 28e Leçon, pag. 22. „Ook Gay-Lussac's „Cours de Physique” werd op deze wijze gepubliceerd, en onderging dus hetzelfde lot als Boerhaave's „Elementa Chemiae”, welke, behept met tallooze fouten, in verschillende talen, buiten weten van hem, die ze had voorgedragen, openbaar waren gemaakt. Evenals Boerhaave (Zie Ernst Cohen en Margaretha Renkema, Herman Boerhaave en zijne beteekenis voor de Chemie, met eene vertaling van Boerhaave's Natuurwetenschappelijke Redevoeringen en Verhandelingen. Amsterdam 1918. Blz. 18 vv.) heeft Gay-Lussac zich tegen dit schandelijk bedrijf verzet. Men leze daaromtrent zijne „Observations de M. Gay-Lussac sur la publication de ses Leçons de physique et de chimie par des sténographes” in Ann. de chim. et de phys. (2) 37, 441 (1828).

plains, vous venez de trouver du travail pour toute votre vie! Prédiction qui se serait réalisée, si tant d'esprits élevés s'emparant de la loi des substitutions, ne lui eussent donné un essor qui rend ma part de travail bien peu nécessaire."

Het was Dumas' uitlating in de voorafgaande regels: „Dans un composé organique, tous les éléments peuvent donc successivement être déplacés et rem-



Friedrich Wöhler  
(1800—1882).

placés par d'autres", die den anders zoo bedachtzamen en evenwichtigen Friedrich Wöhler te Göttingen aan zijn vriend Jac. Berzelius te Stockholm deed schrijven (10 Febr. 1840):" ... 4)

Das chemische Getreibe und Geschwätze der Franzosen, das ewige Lied von den Substitutionen, wird einem ganz zum Ekel. Und wieviel wird von ihren Angaben gelogen, blos errathen, blos vermuthet und doch als Thatsache hingestellt sein. J'ai découvert un des faits les plus éclatants de la chimie organique. J'ai vérifié la théorie des substitutions d'une manière extrêmement remarquable, et parfaitement inattendue....."

Hier volgt in het Fransch eene allergeestigste parodie op Dumas' publikaties, waarvan wij zoo aanstonds meer zullen vernemen. Zij eindigt met de woorden:

„Doch genug des dummen Zeugens. Mein Papier geht zu Ende....."

Het begin van Berzelius' antwoord (dd. 10 Maart 1840) op dezen brief luidt:

„Vielen Dank, bester Freund, für Deine beiden Briefe und für den Wechsel auf 50 Friedrichsd'or, die mir richtig eingehändigt worden sind, und fast noch mehr danke ich für Deine Parodie auf Dumas' Art Entdeckungen zu annonciieren. Sie ist so meisterhaft, dass sie es wohl verdiente, allgemein gelesen zu werden. Sie gibt noch mehr zu lachen als die über die Fermentationstheorie..... 5)."

Gelijk zoo aanstonds zal blijken, is Wöhler's parodie, zij het dan ook in ietwat gewijzigden vorm, oorspronkelijk geheel tegen zijne bedoeling, de wereld ingegaan. Oorzaak daarvan was de volgende: Terwijl het oorspronkelijke stuk deel uitmaakte van zijn brief aan Berzelius, zond Wöhler een afschrift van die persiflage, in den vorm van eenen brief

4) Briefwechsel zwischen J. Berzelius und F. Wöhler, herausgegeben von O. Wallach, Leipzig 1901. Bd. 2, 164 ff.

5) Zie Ernst Cohen, Chem. Weekblad 19, 502 (1922), speciaal aldaar blz. 505 vv.

uit Parijs, aan Liebig, die hem den 16den Maart 1840 bericht: 6)

„Dein Brief über die Substitutionstheorie wird gedruckt; ich habe ihn noch etwas zugestutzt, und halte ihn für die kräftigste Entgegnung."

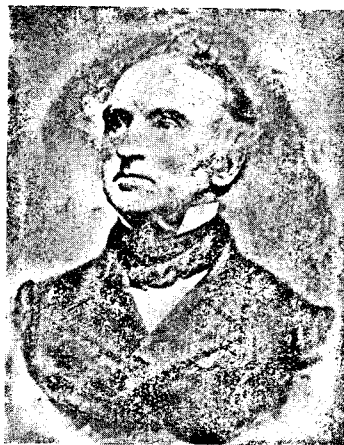


Jöns Jacob Berzelius  
(1779—1848).

Wöhler beantwoordt dit schrijven den 29sten Maart 1840 uit Osnabrück, en eindigt met de woorden 7):

„Ich habe nicht im entferntesten daran gedacht, dass der Spass über die Substitutionstheorie gedruckt werden sollte; er war eigentlich nur für Berzelius bestimmt, dem dergleichen Allotria in Briefen Vergnügen machen."

Merkwaardiger wijze vond ik in „Berzelius und Liebig. Ihre Briefe von 1831—1845", door Liebig's kleinzoon, Justus Carrière, uitgegeven<sup>8)</sup>, eenen tweeden brief van Wöhler aan Liebig, eveneens gedateerd uit Osnabrück op 29 Maart 1840, van den volgende inhoud:



Justus Liebig  
(1803—1873).

„Mein Herz hat nicht daran gedacht, dass Du den Spass von der Substitutionstheorie solltest drucken lassen. Auch wird die Sache sehr verlieren, wenn sie nicht französisch gelesen wird. Auch müsstest Du für den Verfasser einen

6) Aus Justus Liebig's und Friedrich Wöhler's Briefwechsel in den Jahren 1829—1873. Unter Mitwirkung von Fräulein Emilie Wöhler herausgegeben von A. W. Hofmann, Braunschweig 1888. Bd. 2, S. 156.

7) Blz. 157 van het in noot 6 aangehaalde werk.

8) München und Leipzig, 1893. Blz. 210 vv.

françaises Namen, und nicht Schwindler, wählen, welche Bezeichnung mir überhaupt nicht ganz die richtige zu sein scheint. Denn ein Schwindler glaubt selbst an seine Theorien und Schwindeleien, nicht aber einer, dem es darum zu thun ist, *eclat* zu machen. Man könnte den Verfasser eher z.B. Charlatan, also Professor Ch. Arlatan, nennen, aber es ist zu plump und grob. Jedenfalls müsste es aber ein Franzose sein."

Uit deze beide brieven uit Osnabrück moet men, in verband met hetgeen volgt, wel afleiden, dat Liebig Wöhler's toestemming tot publikatie had gevraagd, ja, dat hij hem het concept van den brief, dien hij van plan was in gemodificeerden vorm in zijne Annalen te doen afdrukken, ter beoordeeling had gezonden.

Reeds in het Maartnummer van de „Annalen der Chemie und Pharmacie”<sup>9)</sup> van 1840 verscheen in den loopenden tekst de volgende openbare brief:

*Ueber das Substitutionsgesetz und die Theorie der Typen*<sup>10)</sup>.

Paris, le 1. Mars 1840.

Monsieur!<sup>11)</sup>.

Je m'empresse de vous communiquer un des faits les plus éclatants de la chimie organique. J'ai vérifié la théorie des substitutions d'une manière extrêmement remarquable et parfaitement inattendue. C'est seulement dès à présent qu'on pourra apprécier la haute valeur de cette théorie ingénieuse et qu'on pourra entrevoir les découvertes immenses, qu'elle nous promet de réaliser. La découverte de l'acide chloracétique et la constance des types dans les composés chlorés, dérivés de l'éther et du chlorure d'éthyle m'ont conduit aux expériences que je vais maintenant décrire. J'ai fait passer un courant de chlore à travers une dissolution d'acétate de manganèse, sous l'influence directe de la lumière solaire. Après 24 heures j'ai trouvé dans le liquide une superbe cristallisation d'un sel jaune violacé. La dissolution ne contenait que le même sel et de l'acide hydrochlorique. J'ai analysé ce sel: c'était du chloracétate de protoxide de manganèse. Jusqu'ici rien d'extraordinaire, simple substitution de l'hydrogène de l'acide acétique par un nombre d'équivalens égaux de chlore, déjà connu par les belles recherches sur l'acide chloracétique. Ce sel chauffé à 110° dans un courant de chlore sec fut converti avec dégagement de gas d'oxigène en un nouveau composé jaune d'or, dont l'analyse conduisait pour sa composition à la formule  $MnCl_2 + C_4Cl_6O_3$ . Il y avait donc substitution de l'oxigène de la base par du chlore, ce qu'on à observé dans une foule de circonstances. La nouvelle matière se dissolvait dans du chloral bien pur à l'aide de la chaleur, et je me servis de ce liquide, inalterable par le chlore, pour pouvoir continuer le traitement par cet agent. J'y fis passer du chlore sec, pendant 4 jours., en tenant le liquide toujours très près de son point d'ébullition.

Durant ce temps il se déposa constamment une matière blanche, qui dans un examen attentif, fut reconnu pour du protochlorure de manganèse. Je fis refroidir le liquide quelque temps après, ou il n'y avait plus de précipité et j'obtins un troisième corps en

petites aiguilles, soyeux jaunes verdâtres. C'était  $C_4Cl_{10}O_3$ , ou en d'autres termes c'était l'acétate de manganèse dans lequel tout l'hydrogène et l'oxide de manganèse étaient remplacé par du chlore. Sa formule devra être écrite  $Cl_2Cl_2 + C_4Cl_6O_3$ . Il y avait donc 6 atomes de chlore dans l'acide, les quatre autres atomes représentaient l'oxide de manganèse. Comme l'hydrogène, le manganèse, et l'oxigène peuvent être remplacés par le chlore, on ne verra dans cette substitution rien de surprenant.

Mais ce n'était pas encore la fin de cette série remarquable de substitutions. En faisant agir de nouveau le chlore sur une dissolution de cette matière dans l'eau, il y avait dégagement d'acide carbonique et en refroidissant le liquide à + 2° il se déposa une masse jaunâtre formée de petites paillettes, ressemblant extrêmement à l'hydrate de chlore. Aussi ne contenait elle que du chlore et de l'eau. Mais en prenant la densité de sa vapeur j'ai trouvé qu'elle était formée de 24 atomes de chlore et de 1 at. d'eau. Voila donc la substitution la plus parfaite de tous les élémens de l'acétate de manganèse. La formule de la matière devra être exprimée par  $Cl_2Cl_2 + Cl_3Cl_6Cl_6 + aq$ .

Quoique je sache, que dans l'action décolorante du chlore il y a remplacement de l'hydrogène par le chlore et que les étoffes, qu'on blanchit maintenant en Angleterre d'après les lois de substitutions, conservent leur types<sup>12)</sup>, je crois néanmoins que la substitution du carbone par le chlore atome pour atome, est une découverte qui m'appartient. — Veuillez bien en prendre note dans votre journal et recevez etc.

S. C. H. Windler.

Meer dan eene maand nadat de geheele chemische wereld van dezen brief van S. C. H. Windler heeft kunnen kennis nemen, schrijft Wöhler (25 April 1840), ter opheldering van den gang van zaken, aan Berzelius:

„Dass Dir der Einfall über die Substitutionstheorie nicht missfallen hat und dass Du bemerkst, er verdiene allgemeiner gelesen zu werden, ist mir eine wahre Beruhigung gewesen, da Liebig ihn, ohne mein Wissen und Willen, aber versteht sich ohne meinen Nahmen, wirklich hat drucken lassen, indem er ihn in dem einen und anderen Punkt etwas abgeändert und einige neue Witze hinzugefügt hat. Ehe ich nämlich den Brief, worin ich Dir den Spass geschrieben hatte, zumachte, kam ich auf den Einfall, denselben auch, weil er mir selbst gefiel, Liebig mitzuthellen und für ihn in Form eines aus Paris datirten Briefes abzuschreiben, ohne dass ich aber im Entferntesten daran dachte, dass er so toll sein würde, ihn in den Annalen abdrucken zu lassen. Er ist mit S. C. H. Windler (Schwindler) unterzeichnet. Dies zur Explication.”

Berzelius antwoordt hem hierop (4 Mei 1840):

„Liebig hat mir einen Abdruck von Windlers Brief aus Paris geschickt. Er ist meisterhaft, obwohl ich den Inhalt vorher kannte, war es doch unmöglich nicht aus vollem Halse zu lachen.”

In welke stemming Liebig, ook na zijnen aanval op Dumas van den eersten Maart, nog verkeerde, blijkt uit den brief<sup>13)</sup> aan zijnen vriend te Stockholm, gedateerd 25 April 1840:

<sup>12)</sup> Je viens d'apprendre qu'il y a déjà dans les magasins à Londres des étoffes en chlore filé, très recherchés dans les hopitaux et préférés à tout autres pour bonnets de nuits, caleçons etc.

<sup>13)</sup> In het in noot 8 aangehaalde werk. Blz. 210 vv.

<sup>9)</sup> Lieb. Ann. 33, 308 (1840).

<sup>10)</sup> Briefliche Mittheilung an J. L.

<sup>11)</sup> Ik kopieer letterlijk (Cohen).



„Ich lege Dir von vorne herein ein Bekenntnis<sup>14)</sup> ab, diess ist der Ausdruck eines unüberwindlichen Eckels und Widerwillens gegen das Treiben in der Chemie in der gegenwärtigen Zeit, es ist auf die Spitze gestellt durch den Streit über die Substitutionstheorie, alles was wir gethan und gearbeitet haben, es wird dazu benutzt, um die Persönlichkeit mit Goldpapier zu überziehen. Ich bin ganz und gar nüchtern geworden, kälter und vernünftiger, als Du Dir denken kannst, nachdem ich P e r s o z dickeres Buch über unsere Theorien und D u m a s' und der Andern Geschwätz gelesen hatte, war ich kurirt, es war ein Vomitiv, alles ist ausgebrochen und entleert, so viel an mir ist, wird in meinem Journal nie mehr die Rede davon sein.

Ich habe mich ernstlich gefragt, zu was alle diese Erörterungen dienen können, weder für Medizin, noch für Physiologie oder Industrie gehen nützliche Anwendungen daraus hervor, und Alles was wir haben ist zu neu und jung, um hoffen zu können, schon jetzt Gesetze daraus zu entwickeln, welche länger als einen Monat sich zu halten vermögen. Ist es in der That recht, anstatt die organische Natur zu studieren, ihre Metamorphosen kennen zu lernen, dass wir Substitutionen durch Chlor hervorzubringen suchen, diese unglückliche Chloralarbeit ist die Mutter dieser elenden und nutzlosen Untersuchungen. Ich kann Dir nicht sagen, wie müde und krank ich geistig durch das blosses Lesen wurde, aber Du selbst bist an Allem Schuld, sei mir nicht böse, dass ich es ausspreche, hättest Du von vorne herein dagegen gesprochen, so würde jetzt kein Mensch mehr daran denken noch davon reden, so aber bekam die ganze Geschichte Wichtigkeit, Du allein legtest diese Wichtigkeit hinein, denn in sich selbst war ja keine innere Wahrheit darin, dieses Gebäude ohne Fundament musste ja zusammenfallen. W ö h l e r hat mir Veranlassung gegeben, mich darüber auszusprechen, ich habe gedacht es wäre besser, die ganze Sache lächerlich zu machen, anstatt ernsthaft darüber zu reden, Du hast wohl das Ding gelesen, ich habe es Dir wenigstens zugesandt."

Deze geheele substitutie-episode vindt hare afsluiting in den brief van W ö h l e r aan B e r z e l i u s (dd. 22 Mei 1840), waarin men leest:

„Das Märzheft der Annalen ist ebenfalls schon herausgegeben, es stehen darin fast lauter Substitutionsgeschichten, von D u m a s an bis P e l o u z e und W i n d l e r, und Du kannst daraus ersehen, wie L i e b i g darüber denkt, der Dir wohl unterdessen geschrieben haben wird."

Gelijk bekend, heeft de ontwikkelingsgang der organische Chemie geleerd, dat het driemanschap W ö h l e r, L i e b i g en B e r z e l i u s in dezen te haastig in zijn oordeel is geweest. Dat is in later jaren door L i e b i g zelf op pregnante wijze tot uitdrukking gebracht. Toen nl. in 1867, op den 22sten April, bij gelegenheid van de Internationale Tentoonstelling te Parijs, de Fransche chemici hunnen buitenlandschen collega's een schitterend feestmaal in het vermaarde Restaurant „Les trois Frères Provinciaux" aanboden, waar ook D u m a s en L i e b i g aanzaten, stelde D u m a s zijnen voormaligen tegenstander de vraag<sup>15)</sup>, waarom hij zich sinds jaren uitsluitend aan de landbouwchemie wijdde. „Ich habe aufgehört", aldus luidde L i e b i g's antwoord, „mich der organischen Chemie zu widmen, denn seit der Aufstellung der Substitutionstheorie bedurfte es keines Meisters mehr, um den Bau zu vollenden."

v a n ' t H o f f-Laboratorium.

U t r e c h t, November 1941.

## BOEKAANKONDIGINGEN.

636.085(022)

O. Kellner, Grundzüge der Fütterungslehre, 9e völlig neu bearbeitete Auflage von Dr. phil. et agr. h. c. G. Fingerling, Professor, Direktor der Versuchs- und Forschungsanstalt für Tierernährung Leipzig-Möckern. Verlag Paul Parey Berlin, 1940, VIII + 268 pp., 15 × 23 cm, geb. RM. 7,50.

Nadat in 1905 de eerste uitgave was verschenen van het bekende handboek van Kellner „Die Ernährung der landwirtschaftlichen Nutztiere" heeft de schrijver in 1907 onder den titel „Grundzüge der Fütterungslehre" een uitgave van zijn boek, die tot minder dan de helft verkort was, doen verschijnen. Blijkens de voorrede was deze verkorte uitgave bedoeld voor hen, aan wie de tijd ontbrak het meer uitvoerige handboek te bestudeeren en voor het onderwijs aan toekomstige landbouwers.

De chemicus, wiens werkkring hem aanleiding geeft, studie te maken van de veevoeding, zal wel kennis willen nemen van Kellner's standaardwerk in zijn onverkorten vorm. De hoofdzaken van Kellner's boek worden echter in de verkorte uitgave zeer goed uiteengezet. Literatuur wordt in de verkorte uitgave niet opgegeven; de veel gebruikte tabellen, die van verscheidene voederstoffen de samenstelling, de verteerbaarheid en de zetmeelwaarde vermelden en die voederingsnormen voor verschillende diersoorten aangeven, komen er volledig in voor.

De opvolger van Kellner als directeur van het proefstation te Möckern, Prof. Fingerling, heeft de noodige veranderingen aangebracht om het boek in overeenstemming te houden met de vorderingen der kennis van de veevoeding. Bij dezen 9den druk is in het bijzonder aandacht besteed aan de chemie der eiwitstoffen en ook aan die der koolhydraten, aan de conserveering van groenvoer door ensileering en aan het mesten van varkens met in het eigen bedrijf gewonnen voeder (aardappelen en bieten).

B. R. de Bruijn.

\* \* \*

547 : 92(021)

Paul Walden, Geschichte der organischen Chemie seit 1880. Zweiter Band zu C. Graebe: Geschichte der organischen Chemie. Julius Springer, Berlin, 1941, 17 × 25 cm, 946 pp., RM. 63.—, geb. RM. 69.60 (—25%).

Het lijkt haast een onbegonnen werk een geschiedenis der organische chemie van de laatste halve eeuw te schrijven. Welk een groote hoeveelheid feitenmateriaal moet hiervoor gekend en geordend worden! Deze enorme taak heeft een der grootmeesters van de organische scheikunde, de Rostocksche oud-hoogleraar Prof. P. Walden, op zich genomen. Niemand was er meer toe bevoegd: gedurende deze periode droeg hij zelf daadwerkelijk in belangrijke mate bij tot de ontwikkeling der scheikunde en daarnaast gaf hij eenige uitnemende studies van historischen aard. Het spreekt daarom wel vanzelf, dat hetgeen ons hier geboden wordt, haast boven kritiek verheven is. Achtereenvolgens worden behandeld: algemeene karakteristiek der org. chemie uit dit tijdperk; phys. chemie en org. chemie; hulpstoffen der org. synthese; chem. typologie der org. verbindingen (dus ook de theorieën); onderzoek van organische natuurproducten; kunstmatige kleurstoffen, geneesmiddelen, enz. en syntheses onder physiologische voorwaarden. De zorgvuldige literatuuropgaven gaan tot 1941.

Het gevaar van een droge opsomming der feiten is vermeden. Eigenlijk krijgen we een behandeling der organische chemie volgens de historisch-kritische, genetische methode. Meer dan in een gewoon leerboek gaat de stof voor ons leven, want we zien hier nu niet alleen welke de resultaten der org. chemie zijn, maar ook hoe men tot die resultaten gekomen is. Uit alles blijkt, dat de schr. niet in een „geleerd" isolement leeft. Als de meesten der groote schei-

<sup>14)</sup> Ik kopieer letterlijk (C o h e n).

<sup>15)</sup> Zie A. W. v o n H o f m a n n, Zur Erinnerung an vorangegangene Freunde, Braunschweig 1888. Bd. 2, S. 270.

kundigen heeft hij oog voor wat Liebig noemde „die Poesie des Naturforschers“; het aesthetische, sociale, wijsgeerige element ontbreekt in deze geschiedschrijving niet. Voor de kentheorie is de organisch-chemische wetenschap een rijke bron en de schr. laat dan ook niet na steeds weer uit te doen komen, dat alle kanten van den menschelijken geest (niet alleen de zuiver rationeele) hun aandeel hebben in de groote ontdekkingen. Op deze wijze is dit werk, dat door den aard der stof groot gevaar liep zuiver compilatorisch te worden, tot een levend, boeiend relaas uitgegroeid. Evenals Hückel's „Theoretische Grundlagen der org. Chemie“ is het van een wijsgeerigen geest doortrokken.

Enkele opmerkingen mogen ons echter vergund zijn. We stemmen met den schr. in als hij de Duitsche chemici de leidende plaats in de org. chemie van de laatste halve eeuw toekent. Wil hij dit echter ook voor de physische chemie doen, dan komen de landgenooten van Van 't Hoff en Bakhuis Roozeboom in verzet. Ostwald is niet zoo'n op zichzelf staande figuur als schr. op p. 14 doet vermoeden. Het bekende driemanschap is Arrhenius, Ostwald, Van 't Hoff. Verder leze men de inleiding van Tammann's „Heterogene Gleichgewichte“.

De nieuwe organische nomenclatuur der „Union internationale“ wordt door den schr. met één zin afgedaan en geen bestrijding of instemming waardig gekeurd.

Als in deel 4, hoofdstuk 8 de macromoleculaire chemie behandeld wordt, noemt schr. wel de tegenstelling tusschen de opvatting van colloïde deeltjes als micellen en als cromoleculen, maar spreekt verder slechts over de laatsten. Hadden de micellen door Staudinger's optreden zonder meer afgedaan?

Met groote bewondering voor de werkkraft en den historischen blik van den auteur hebben we dit boek gelezen. Het zal ongetwijfeld jaren lang alleen staan als het werk over dit onderwerp. Zonder eenig voorbehoud bevelen wij het aan.

R. Hooykaas.

\* \* \*

53(022)

Dr. J. A. Prins (Hoogleraar aan de Rijks-Landbouw-Hoogeschool te Wageningen, Oud-Lector aan de Rijks-universiteit te Groningen), Grondbeginselen van de hedendaagsche Natuurkunde, derde druk. J. B. Wolters' Uitg. Mij. Groningen—Batavia, 1941. 295 pp. + 10 pp. reg. + 7 losse tab., 196 fig., 19 × 12,5 cm, f 6.20 (geb.).

Eenige kennis van de moderne physica is in klimmende mate noodzakelijk voor den chemicus, die de ontwikkeling van zijn wetenschap moet of wil volgen. Het verschil in opleiding van chemici en physici was (en is nog vaak) zoo groot, dat het in het algemeen niet meevalt zich deze kennis alsnog eigen te maken.

Dikwijls hebben de moeilijkheden, die de chemicus bij het verwerken van moderne physische literatuur ontmoet, niet in de eerste plaats betrekking op de gebruikte wiskundige methode, maar vloeien zij vooral voort uit een gebrek aan kennis van allerlei gebieden uit de klassieke physica, die voor de physici gemeengoed zijn.

Ik zou de „Grondbeginselen“ van prof. Prins aan alle chemici willen aanbevelen, die in bovengenoemd geval verkeer. Het boekje (dit verklein-woord slaat meer op de afmetingen dan op den inhoud) geeft in zijn nieuwen druk (de derde in weinige jaren) een zeer beknopte samenvatting van vooral die gebieden der physica, die den laatsten tijd in levendige ontwikkeling waren. Voorts geeft het van de grondslagen zooveel, als voor een juist begrip van het geheel noodzakelijk is. De schrijver behoort bovendien tot de natuurkundigen, die zowel belangstelling voor de ontwikkeling van de scheikunde, als begrip van de chemische problematiek bezitten, en geeft daarvan ook blijk door zijn voorkeur bij de keuze van stof en voorbeelden.

Het boekje schijnt vooral bedoeld voor eerste-jaars studenten, die de natuurkunde niet tot hoofdvak willen maken. Voor zulke lezers lijkt het mij evenwel vaak te moeilijk.

De opzet van het boekje is boeiend en oorspronkelijk. Na mechanica en trillingen, worden geluid en licht als golfbeweging in één hoofdstuk behandeld. De electriciteit wordt als electricische stroom geïntroduceerd en samen met het magnetisme gegeven; eerst later komt de electrostatica, gedeeltelijk ook in verband met de tweede helft van het boekje, waarin de verschijnselen in atomistische taal worden verteld: de bouw der vaste stoffen, kinetische theorie, bewegende electriciteit, atoombouw en chemische binding, spectra en kernphysica. Deze volgorde leidt (als elke andere) soms tot logische moeilijkheden, maar het resultaat moet zeer geslaagd heeten. De uiterste bondigheid komt hier en daar in strijd met de duidelijkheid, maar dit wordt ruimschoots gecompenseerd door de talrijke plaatsen, waar de schrijver er in slaagt in weinig, zorgvuldig verantwoorde, woorden het essentiële er uit te halen en door de vele vindingrijke proeven en nuchtere opmerkingen, die het een genoegen maken dit boekje te raadplegen.

Het ware te wenschen, dat wij over een dergelijk samenvattend werkje van „de hedendaagsche scheikunde“, in al zijn schakeeringen, beschikten (waarin natuurlijk ook een deel van de hier behandelde stof weer zou voorkomen)!

E. J. W. Verwey.

\* \* \*

664.62 : 539.217.1 (024)

Dipl.-Br.-Ing. H. Dallmann, Porentabelle. Verlag Moritz Schäfer, Leipzig, 1941, 5 pp., 8 fig., 17 × 21 cm, RM. 1.—

Deze brochure bevat een 8-tal broodkruimfoto's, gearangschikt naar opklimmende fijnheid der poriën en genummerd 1 tot en met 8. Deze serie foto's vormt de basis van een nieuwe poriën-schaal, niet geheel gelijk aan die van Mohs, maar hiermede toch zeer veel overeenkomend.

Behalve de afbeeldingen, vindt men in deze brochure nog een korte weergave van de verschillende methoden tot het uitdrukken van de broodkwaliteit in een getal. De schrijver voert een nieuw waardegetal in, gebaseerd op het bekende „Backzahl“ van Neumann, waaraan ter complettering een kruimwaardegetal is toegevoegd. Hoewel het streven om de geartheid van de broodkruim mede in de uiteindelijke beoordeling te betrekken zeker waardering verdient, is hieraan toch het nadeel verbonden, dat voor de beoordeling van de kruimkwaliteit uiteraard geen nauwkeurig meetbare grootheden beschikbaar zijn, zodat men dus op een schatting op punten is aangewezen. De willekeur is hierdoor vrij groot, hetgeen bijv. wel blijkt uit de zeer grote betekenis, die aan de elasticiteit van de kruim wordt toegeschreven en hetgeen min of meer een kwestie van persoonlijke appreciatie is.

De vakman dient van dit werkje kennis te nemen.

P. Maltha.

\* \* \*

51(024) : 62

R. Doerfling, Mathematik für Ingenieure und Techniker. Ein Lehrbuch, 2. verbesserte Auflage. R. Oldenbourg, München—Berlin, 1940, 17 × 24 cm, 533 pp., 290 Abb., geb. RM. 9.60.

Diegenen, die uit hoofde van hun studierichting vertrouwd moeten zijn met die gedeelten van de hogere wiskunde, die praktische toepassingen vinden in de natuurwetenschappen, hebben tegenwoordig een behoorlijke keus van boeken, die daartoe een inleiding geven; naast de klassieke werken van Lorentz, van Nernst-Schönflies en van Mellor hebben we tegenwoordig nog Fueter, Scheffers, Walther, Beth, Brillouin e.a. Toch verdient ook het boek, dat wij nu bespreken, een goede plaats in de reeks. Het onderscheidt zich van de bovengenoemde werken, doordat het in de eerste hoofdstukken met elementaire zaken begint, die voor een groot deel op onze M.S. reeds besproken worden. Deze hoofdstukken, A. Arithmetiek und Algebra, B. Elementargeometrie, C. Trigonometrie, (tezamen 159 blz.) worden dan gevolgd door een zeer goede

behandeling van de analytische meetkunde, zoowel van het platte vlak als van de ruimte (102 blz.).

Daarop komt de hoofdschotel van het boek, E. Differential- und Integralrechnung, (234 blz.), F. Differentialgleichungen (73 blz., waarbij ook de partieele vergelijkingen behoorlijk besproken worden) en tenslotte G. Vektoranalysis (23 blz.), welk laatste hoofdstuk het minst bevredigend is, omdat het uiteraard niet wel mogelijk is in zulk een gering aantal bladzijden een behoorlijk inzicht te geven in begrippen als divergentie en rotatie, div. grad, rot.grad, div. rot., in de behandeling van vector-differentiaalquotienten van hoogere orde, in het theorema van Stokes, enz.

Het is duidelijk merkbaar, dat het boek geschreven is door een man van de practijk: het bevat talrijke voorbeelden uit de techniek (die uit de natuurkunde zijn betrekkelijk gering in aantal, die uit de scheikunde en biologie ontbreken geheel), maar op de mathematische strengheid is wel het een en ander aan te merken. Een opmerkelijk nadeel van het boek is, dat oefenmateriaal geheel ontbreekt, evenals een register.

De uitvoering van het boek is zeer goed, de prijs zeer laag.

J. Selman.

\* \* \*

543 : 66(021)

Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, Ergänzungswerk zur achten Auflage, Herausgegeben von Dr. Ing. Jean d'Ans. Dritter Teil, Untersuchungsmethoden der organisch-chemischen Technologie. Bearbeitet von A. Berthmann, F. Burgstaller, G. Dorfmueller, W. Esch, S. Funke, J. Groszfeld, H. v. Haasy, W. Halden, G. Hamann, E. von Hulle, G. Jayme, H. P. Kaufmann, R. Korn, A. Kuntzel, H. Leonhardt, H. Mendrzyk, E. Messmer, Ph. Naoüm, P. Rabe, S. Reissinger, E. Ristenpart, E. Sauer, H. Sommer, H. Thomas, W. Toeldte, W. Weltzien, K. Windeck-Schulze, R. Wurzschnitt. Mit einem Gesamtsachverzeichnis für das Haupt- und Ergänzungswerk. Berlin, Julius Springer, 1940, 23 × 17 cm, 972 pp., geb. RM. 96 (Buitenland —25%).

Dit boek is het laatste deel der suppletore banden<sup>1)</sup>. Wegens de geweldige ontwikkeling der organisch-chemische industrie moest veel nieuws toegevoegd worden, terwijl verschillende hoofdstukken geheel omgewerkt werden. d'Ans memoreert, dat vooral door de medewerking der heeren W. Esch (kunstharsen en andere door polymerisatie en condensatie verkregen producten), J. Groszfeld, S. Reissinger en W. Toeldte (lakken en verfstoffen) dit deel tijdig gereed kon komen, terwijl ook de I.G. medewerking verleende door de hoofdstukken „wäschen- en reinigungsmitteln (B. Wurzschnitt) en rubber (Reissinger) te laten bewerken. Groszfeld behandelde de hoofdstukken alcohol, brandewijn en likeuren, wijn, azijn, wijnsteenzuur, citroenzuur en melkzuur, Naoüm en Berthmann de explosiestoffen, Jayme de papierindustrie, Korn en Burgstaller het papier. Het mechanisch-technische onderzoek van textielproducten werd door Sommer en Mendrzyk besproken, de kunstvezels door Weltzien en Windeck-Schulze, apprêtemiddelen door Ristenpart, lijn en gelatine door Sauer, looistoffen en leder door Kuntzel. De vetten en wassen werden door Kaufmann en Funke behandeld, de lipoiden door Halden, de organische kleurstoffen door een drietal schrijvers, het laatste hoofdstuk „chemische preparaten" door Leonhardt en Hamann.

Men krijgt door deze nog niet volledige opsomming wel een indruk van den grooten omvang van dit werk. Het is dan ook begrijpelijk, dat de hierin verzamelde hoeveelheid analytisch materiaal zeer groot is. Een belangrijk voordeel is het ook, dat de I.G. hare medewerking verleende. Vele voorschriften zijn dan ook uit de I.G. laboratoria afkom-

<sup>1)</sup> De bespreking van den eersten supplementband vindt men in Chem. Weekblad 38, 205 (1941).

stig. Aan de voorschriften van E. Merck (Reagenzienverzeichnis, Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit) zijn verschillende bepalingen en reacties ontleend, evenals trouwens aan de pharmaceutische eischen en genormaliseerde voorschriften in de verschillende landen.

Het behoeft wel geen betoog, dat een dergelijk werk van zoo'n groote verscheidenheid door de scheikundigen veel nageslagen zal worden. Het register der onderwerpen, bewerkt door Mevr. Erdmann, neemt ruim 260 blz. in beslag. Het loopt over Bd I t/m V van het hoofdwerk en deelen I t/m III van de suppletore banden.

H. I. Waterman.

\* \* \*

669.268.1(022)

R. Bilfinger, Das Hartverchromungsverfahren. Die elektrolytische Abscheidung von Hartchrom. Arbeitstechnik und Anwendungsgebiete. Herm. Beyer Verlag. Leipzig O 5, 1939, 17 × 24 cm, 148 pp., geb. RM. 9.—.

Daar er nog betrekkelijk weinig boeken over verchromen zijn geschreven en de toepassingen in iedere industrie overal te vinden zijn, is dit werk zeer aan te bevelen.

Na een kort overzicht van de ontwikkeling van de verchromingstechniek gegeven te hebben, worden de eigenschappen van de neergeslagen chroomlaag besproken. Vervolgens wordt het gehele verchromingsproces behandeld, waarbij op elk onderdeel behoorlijk wordt ingegaan. Een leerzaam hoofdstuk wordt gewijd aan de fouten, die gedurende het proces kunnen ontstaan. Tenslotte worden de toepassingen afzonderlijk behandeld, waarbij vooral de moeilijkheden, die zich hierbij kunnen voordoen, worden besproken. De voornaamste toepassingen zijn het verchromen van meetwerktuigen en mallen, van machineonderdelen, van cilindervormen en cilindervoeringen, van persvormen en persplaten, van buizen, van snijwerktuigen en van walsen.

J. M. G. Henrar.

## CHEMISCHE KRINGEN.

*Amsterdamsche Chemische Kring.* Op Vrijdag 23 Januari 1942 zal te 19.30 uur in het gebouw van den Amsterdamschen Keuringsdienst van Waren, Keizersgracht 732—734, te Amsterdam-C. een gemeenschappelijke bijeenkomst plaats vinden van den Amsterdamschen Chemischen Kring en de 1e afdeling van het Genootschap ter bevordering der Natuur-, Genees- en Heelkunde. Op deze bijeenkomst zal Prof. Dr. G. J. Sizoo, Olympiaplein 19, te Amsterdam, spreken over: „*β-Radioactiviteit*”.

Daarna vindt de jaarlijksche algemeene vergadering van den Amsterdamschen Chemischen Kring plaats.

\* \* \*

*Delftsche Chemische Kring.* Op Woensdag 21 Januari zal de heer J. D. Fast (Eindhoven) een lezing houden over: „*Diffusieverschijnselen bij metalen*”. Plaats van samenkomst: „*Ons Gebouw*”, Koornmarkt 75. Aanvang 19.30 uur.

\* \* \*

*Haagsche Chemische Kring.* Op Donderdag 29 Januari 1942 vindt in Café „den Hout”, Bezuidenhout 11—13, een vergadering plaats van den Kring den Haag van de Nederlandsche Natuurkundige Vereeniging. Op de vergadering, die om 7.30 uur begint, zal Dr. H. A. C. Denier van der Gon spreken over: „*De natuurkunde in het M.O.*”. Leden van den Haagschen Chemischen Kring kunnen introductie tot deze bijeenkomst verkrijgen bij Dr. B. Baars, Bildersstraat 72, 's-Gravenhage.

## PERSONALIA. ENZ.

Prof. Dr. Carl Oppenheimer. † Op 69-jarigen leeftijd is hier te lande op 25 December 1941 overleden Prof. Dr. Carl Oppenheimer, de schrijver van het bekende standaardwerk „*Die Fermente und ihre Wirkungen*”. Zie Chem. Weekblad 37, 246 (1940). De wetenschap lijdt door zijn heengaan een groot verlies.

\* \* \*

Dr. H. J. den Hertog, leeraar in de scheikunde aan de Rijks-H.B.S., het gymnasium en de Middelbare Meisjesschool te Deventer, is door den burgemeester van Amsterdam tot conservator van het organisch-chemisch laboratorium der universiteit van Amsterdam (Dir. Prof. Dr. J. P. Wibaut), benoemd voor de propaedeutische opleiding in de organische scheikunde.

\* \* \*

Dr. R. Houwink, toegelaten als privaats-docent aan de Technische Hoogeschool te Delft, ten einde onderwijs te geven in de chemie en technologie der macromoleculaire stoffen, zal op Maandag 19 Januari a.s. zijn colleges aanvangen met het houden van een openbare les over het onderwerp: „Macromoleculaire stoffen in natuur en techniek“.

#### TER BESPREKING ONTVANGEN BOEKEN.

(aanvragen te richten tot de redactie).

- W. Gerlach und Else Riedl, Die chemische Emissions-Spektralanalyse. III. Teil: Tabellen zur qualitativen Analyse, 2. Auflage. J. A. Barth, Leipzig, 1942, 15 × 23 cm, IX + 154 pp., RM. 6.—.
- Arne Holmberg, Jac. Berzelius Lettres, éditées au nom de l'académie royale des sciences de Suède par H. G. Söderbaum. Supplément 2, Lettres de Berzelius à Alexandre Marcet, correspondance entre Berzelius et Th. J. Pelouze, et lettres de Berzelius à J. G. Gahn. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B., Uppsala, 1941, 15 × 23 cm, 160 pp., Kr. 6.—.
- B. Lange, Kolorimetrische Analyse mit besonderer Berücksichtigung der lichtelektrischen Kolorimetrie. Verlag Chemie, G.m.b.H., Berlin, 1941, 15 × 22 cm, XX + 448 pp., 76 Abb., 21 Tabellen, geb. RM. 14.—. (Ausland: RM. 10.50).
- C. F. van Oijen, Voedingsmiddelen van dierlijken oorsprong. Melk. Drukkerij J. van Boekhoven, Utrecht—Amsterdam, 1941, 19 × 26 cm, 377 pp., f 20.—.
- P. Schut, Een nieuwe vorm van het periodiek systeem der elementen. J. B. Wolters' Uitgevers-Mij. N.V., Groningen—Batavia, 1941, 25 × 35 cm, f 0.40.
- H. Truttwin, Die chemisch-pharmazeutische Fabrik. Ein Beispiel. W. Knapp, Halle (Saale), 1941, 16 × 23 cm, VIII + 130 pp., 102 Abb., 5 Plänen, RM. 6.15, geb. RM. 7.20.
- Zinktaschenbuch. Herausgegeben von der Zinkberatungsstelle G.m.b.H., Berlin. W. Knapp, Halle (Saale), 1941, 12 × 17 cm, VII + 373 pp., geb. RM. 8.50.

#### NEDERLANDSCHE BIBLIOGRAPHIE.

- D. A. van Dorp en W. T. B. Minis, Onderzoek naar de voeding van de polderwerkers bij den aanleg van den Noord-Oostpolder. Voeding 15 April 1941, no. 1.
- B. C. P. Jansen, De invloed van de voeding op den toestand van het gebit. Maandschr. Kindergeneeskunde 10, 295 (1941).
- J. Groen, Vitamine P. Ibid. 10, 339 (1941).
- B. C. P. Jansen, De plaats der scheikunde in de medische wetenschap. Nederland. Tijdschr. Geneeskunde 85, 2737 (1941).
- J. H. Schuringa, De localisatie van vitamines en eiwitten in de graankorrel. Proefschrift, van Campen, Amsterdam, 1941.
- J. P. Wibaut, Katalyse in de anorganische en in de organische natuur. Natuurwetenschappelijke voordrachten, Nijhoff, den Haag, 1941.
- W. Spoon en P. A. Rowaan, Sumatra-terpentijn en -colophonium in Nederland. Verfkroniek 14, 212 (1941).
- P. A. Rowaan, Strychnos Ligustrina Bl. (Slangenhout en zaden). Pharm. Weekblad 78, 1125 (1941).
- E. J. W. Verwey, Energieën in de colloïdchemie. Handelingen Ned. Natuur- en geneesk. Congres April 1941, p. 88.
- P. A. Rowaan, Surinaamsche honig als exportproduct. De West-Indische Gids 23, 289 (1941). Berichten van de afd. handelsmuseum van het Koloniaal Instituut no. 172.
- J. P. Bijleveld en H. M. Dekking, Pijnlooze oogdruppels. Pharm. Weekblad 78, 1213 (1941).
- L. C. Stoutjesdijk J.Wzn., Doel en werkzaamheden van de Subcommissie voor vervangende verfgroondstoffen. Verfkroniek 14, 229 (1941).

#### Gevraagde betrekkingen.<sup>1)</sup>

No. 533. Scheik. ingenieur, diploma Delft, chef-chemicus, oud 35 jaar, met ervaring op het gebied van de kunstzijde-industrie, fabricage van vetalkoholen en vetzuren, petroleum-industrie, synthetische waschmiddelen en corrosie, beschikkend over organisatietalent en zijnde goede verkoopkracht, zoekt wegens tijdsomstandigheden verandering van betrekking.

No. 557. Scheikundig ingenieur, 29 jaar, twee jaar gewerkt in chemische groot-industrie, uitstekende referenties, zoekt werkring.

No. 567. Chem. drs., 28 jaar, kolloïd- en physicochemicus, bekend met Röntgenanalyse van kristallen, zoekt betrekking.

No. 697. Chem. dra., organisch-chemisch en farmacologisch onderlegd, zoekt betrekking.

#### 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:

- J. W. Mellor, Higher mathem. for stud. of chem. and physics. Grimsehl, Lehrb. der Physik, deel I, II en III.
- Smart, A textbook of spherical astronomy.
- Kowalesky, Grundbegriffe u. Hauptsätze d. höheren Mathematik.
- J. Chem. Soc. Bull. soc. chim.
- Glasstone and Hickling, Electrolytic oxidation and reduction (Chapman & Hall Ltd., London).
- F. Feigl, Qual. Analyse von Tüpfelreaktionen; laatste uitg. (1938 of later); uitg. Akad. Verlags-Ges., Leipzig.

#### Economische Berichten.

Nederland.

Tweelanden-organisaties. In de Staatscourant van 5 dezer is opgenomen een besluit van den Secretaris-Generaal van het Departement van Handel, Nijverheid en Scheepvaart, waarbij het oprichten of in stand houden van tweelanden-organisaties verboden wordt, indien dit zonder schriftelijke vergunning van genoemde autoriteit geschiedt.

Onder tweelanden-organisaties verstaat dit besluit: de Nederlandsche Kamers van Koophandel voor het buitenland, alsmede particuliere vereenigingen, stichtingen en andere organisaties, welke zich ten doel stellen het handelsverkeer tusschen Nederland en een of meer andere landen te bevorderen.

Duitschland.

Radioactieve lichtgevende stoffen. In de „Deutscher Reichsanzeiger“ van 6 Januari 1942 No. 4 is een verordening gepubliceerd inzake de fabricage en het gebruik van radioactieve lichtgevende stoffen, welke in de plaats treedt van de Bekendmaking No. 13 van 1 December 1939. Bepaald is thans, dat bedoelde stoffen slechts een bepaald gehalte aan actieve substantie mogen bevatten en voorts dat zij alleen mogen worden gebruikt bij de fabricage van kompassen en meetinstrumenten voor technische, wetenschappelijke en militaire doeleinden. (De oorspronkelijke bekendmaking stond het gebruik ook toe bij de vervaardiging van heerenhorloges).

Italië.

Zinksulfide. Bij decreet van 14 December jl. is bepaald, dat voor de douanebehandeling het product zinksulfide met lichtgevende eigenschappen gelijkgesteld wordt met de zouten van thorium en cerium (Post 710 van het douanetarief).

Turkije.

Sponzen, grondnoten. Bij verordening van 10 November 1941 is met ingang van 17 November jl. de uitvoer o.a. van sponzen en aardnoten aan een vergunning onderworpen.

<sup>1)</sup> Plaatsing gratis voor leden.

Brieven te richten tot de Chem. Arbeidsbeurs, 's-Gravenhage, van Alkemadelaan 9 (met ingesloten porto voor doorzending).

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