

CHEMISCH WEEKBLAD.

Orgaan van de Nederlandsche Chemische Vereeniging.

ONDER REDACTIE VAN

Dr. L. TH. REICHER (Amsterdam) en Dr. W. P. JORISSEN (Helder).

Uitgever: D. B. CENTEN, Amsterdam.

Het auteursrecht van den inhoud van dit Blad wordt verzekerd volgens de Wet van 28 Juni 1881, Staatsblad No. 124.

Nr. 7. Amsterdam, 15 Februari 1908. 5^e Jaargang.

INHOUD: Dr. J. J. BLANKSMA, Over de intramoleculaire atoomverschuiving bij de kalismelting. — Dr. S. TIJMSMA Bz., Over de intramoleculaire atoomverschuiving bij de kalismelting. — Boekaankondigingen. — Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Personalialia, vacatures, industrieële mededeelingen, enz. — Correspondentie.

Over de intramoleculaire atoomverschuiving bij de kalismelting

DOOR

J. J. BLANKSMA.

Inwerking van smeltende kali op hydrochinon en pyrocatechine.

Men weet, dat bij smelting van de o- en p-halogeëphenolen, halogeë- en oxybenzolsulfozuren met kali niet altijd de overeenkomstige dioxybenzolen ontstaan, maar dat hierbij dikwijls tevens resorcine gevormd wordt. Het onderzoek naar deze intramoleculaire atoomverspringsing is door de vroegere onderzoekers niet geheel systematisch uitgevoerd, zoodat men in de literatuur hieromtrent tegenstrijdige opgaven vindt. Om nu een beter inzicht in het verloop van deze eigenaardige reactie te verkrijgen, werden op verzoek van wijlen Prof. LOBRY DE BRUYN deze proeven meer systematisch herhaald.

Beschouwen we deze atoomverspringsing nader en nemen we bijv. als type de omzetting van o-chloorphenol met kali, dan ziet men dat drie gevallen mogelijk zijn:

1^e. het o-chloorphenol ondergaat door inwerking van smeltende kali eene omzetting in m-chloorphenol, dit geeft daarna door vervanging van Cl door OH het resorcine;

- 2^e. gelijktijdig met de substitutie van Cl door OH heeft ook de transformatie van de o.- in de m.-verbinding plaats;
- 3^e. het uit het o.-chlorphenol gevormde o.-dioxybenzol ondergaat, na zijne vorming door de smeltende kali, een omzetting in m.-dioxybenzol.

Er werd nu eerst onderzocht of pyrocatechine en hydrochinon onder verschillende omstandigheden in resorcine konden worden omgezet.

De reacties, die hierbij gediend hebben, om o., m.- en p.-dioxybenzol van elkaar te onderscheiden, zijn de volgende:

Pyrocatechine geeft met loodacetaat een wit neerslag, zelfs in verdunde oplossing. Hydrochinon en resorcine storen deze reactie niet.

Resorcine geeft, met phtaalzuuranhydride en enkele druppels geconcentreerd zwavelzuur verhit, na uitgieten in loog, de bekende groene fluorescentie.

Hydrochinon geeft op dezelfde wijze behandeld een blauw-violette fluorescentie. Verhit men $\frac{1}{2}$ gr. hydrochinon met 1 gr. phtaalzuuranhydride en 10 druppels geconcentreerd zwavelzuur, totdat alles gesmolten is en eenigszins roodbruin is geworden en giet men daarna de massa in een waterige natronoplossing uit, dan ontstaat een violette oplossing. Bij staan bezinken vlokken en blijft een blauw-violette fluorescentie. Ook zonder phtaalzuuranhydride geeft hydrochinon met zwavelzuur deze fluorescentie. ¹⁾

Bevat hydrochinon 1 à $\frac{1}{2}$ % resorcine, dan krijgt men op dezelfde wijze handelend ook bij uitgieten in verdunde loog eerst een violette fluorescentie, maar na bezinken (gedurende een nacht) houdt men een fluoresceerende vloeistof over, die behalve de blauwe ook een groene tint vertoont en duidelijk te onderscheiden is van die van zuiver hydrochinon. Vooral in een molglas is dit, wanneer men boven op de vloeistof ziet, duidelijk zichtbaar. Hierin had men dus een middel om hydrochinon en ook resorcine naast hydrochinon aan te toonen. Pyrocatechine geeft met phtaalzuuranhydride en zwavelzuur verhit en daarna in loog uitgegoten geen fluorescentie. ²⁾

Met behulp van deze reacties werd nu nagegaan of pyrocatechine en hydrochinon door smeltende kali in resorcine werden omgezet. 5 gram hydrochinon werden met 20 gram kali (pijpjes bevattende $\pm 10\%$ H₂O) gedurende 15 minuten in een nikkelen kroes op

¹⁾ Over de oorzaak hiervan zie men KAUFFMANN, Ber. 40, 838, 2338 en HANTZSCH, Ber. 40, 1574.

²⁾ ADOLF BAEYER, Ber. 4, 663, P. GRIMM, Ber. 6, 506.

130°--140° verhit. De kroes was voorzien van een ijzeren deksel, waarin twee openingen, waardoor een thermometer in de smeltende massa kon worden gestoken en een stikstofstroom over de massa kon worden gevoerd, om oxydatie door de lucht te voorkomen. Na bekoeling werd het reactieprodukt in verdund zwavelzuur opgelost. Er ontstond een lichtbruine vloeistof, die met ether werd uitgetrokken. Na verdamping van den ether werden kristallen van hydrochinon verkregen, die geen resorcine of pyrocatechine bevatten. Deze proef werd nu achtereenvolgens bij 170°, 200°, 230° en 260° herhaald. In de laatste twee gevallen werd een opzwellling van de massa waargenomen, terwijl deze tevens donker gekleurd werd. In alle gevallen werd echter afwezigheid van resorcine en pyrocatechine geconstateerd.

Op dezelfde wijze als met hydrochinon werd nu met pyrocatechine gehandeld. Ook hier kon bij alle proeven de afwezigheid van resorcine en hydrochine geconstateerd worden. Vervolgens werden nog hydrochinon en pyrocatechine in toegesmolten buizen verhit bij verschillende temperaturen tot 300°, zonder dat omzetting in resorcine kon worden aangetoond. ¹⁾

Ten slotte werd nog aangetoond, dat p.-dibroombenzol door smelten met kali resorcine geeft.

10 gr. p.-dibroombenzol sp. 89° werden met 20 gr. KOH gedurende 1/2 uur op 170° verhit. De massa smolt volkomen zonder opbruising. Na bekoeling werd de vaste bruine massa in water opgelost en van onveranderd p.-dibroombenzol afgefiltreerd. Het filtraat werd met zwavelzuur aangezuurd en met ether uitgetrokken, die zich donkerbruin kleurde. Nadat de ether was afgedestilleerd, werd in het residu op resorcine gereageerd. Er werd een sterk groene fluorescentie verkregen, zoodat dus uit p.-dibroombenzol resorcine was gevormd.

Als resultaat van de genomen proeven mogen we dus met zekerheid concludeeren dat pyrocatechine en hydrochinon door smeltende kali niet in resorcine worden omgezet, zoodat de intramoleculaire omzetting bij de kalismelting niet na de substitutie optreedt. Om aan te toonen of de atoomverspringing vóór of gelijktijdig met de substitutie plaats vindt, werd dit onderzoek door den Heer TIJMSTRA voortgezet. Het resultaat van zijne proeven vindt men in de volgende mededeeling.

¹⁾ Wel gelukt het resorcine door smelten met natron (voor een klein gedeelte, 2 à 3%) in pyrocatechine en phloroglucine (60 à 70%) om te zetten (BARTH en SCHREDER, Ber. 12, 503).

Over de intramoleculaire atoomverschuiving bij de kalismelting

DOOR

S. TIJMSTRA Bz.

*De chloor- en broomphenolen in hun gedrag ten opzichte van
KOH, ZnCl₂, ZnBr₂, H₂SO₄, K₂CO₃ en KC₂H₃O₃.*

Vóór 1870 was er tusschen verschillende chemici een strijd over de kwestie of resorcine een para- of een meta-dioxybenzol was. Toen men na 1868 de constitutie dezer stof wilde ophelderen door het gedrag na te gaan van de halogeenphenolen ten opzichte van smeltende kali, werd de verwarring in het eerst nog grooter, daar men geheel strijdige uitkomsten verkreeg. Zoo gaf

o-Chloorphenol,		volgens FAUST en MÜLLER: pyrocatechine.
" " "		NÖLTING: resorcine + "
p-Chloorphenol,		PETERSEN en BAEHR-PREDARI: hydrochinon + " een weinig resorcine.
p-Chloorphenol,		FAUST: alleen resorcine.
" " "		FITTIG: " "
o-Broomphenol,		" en MAGER: resorcine + pyrocatechine (10 : 1).
m-Broomphenol,		" " " " : resorcine + pyrocatechine (zeer weinig).
" " "		WURSTER en NÖLTING: alleen resorcine.
p-Broomphenol,		FITTIG en MAGER: " "

Men ziet uit deze lijst, dat er wel aanleiding tot verwarring was.

PETERSEN houdt 't eerst resorcine voor metadioxybenzol; hij, FITTIG en MAGER spreken het eerst duidelijk uit, dat de kalismelting geen zeker middel is om de constitutie te bepalen.

Daar nergens in de literatuur opgaven werden gevonden, bij welke temperatuur en bij welke concentratie van de kali de omzettingen plaats grepen, en daar bovendien een goed inzicht in het chemisme dezer reacties ontbrak, werden op verzoek van wijlen Prof. LOBRY DE BRUYN deze kalismeltingen aan een nader onderzoek onderworpen.

In het door den heer BLANKSMA ¹⁾ uitgevoerde deel van dat onderzoek bleek, dat pyrocatechine en hydrochinon zich niet door smelten met kali in resorcine laten overvoeren.

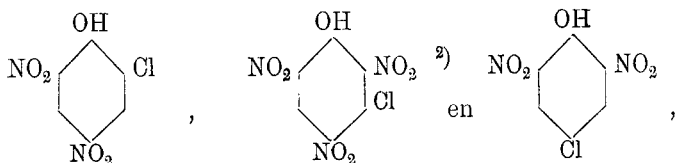
¹⁾ Zie het voorgaande bericht.

Wanneer men nu opmerkt, dat de ortho- en para-verbindingen steeds resorcine leveren, dan kan de intramoleculaire atoomverschuiving niet nà, maar alleen vóór of gedurende de substitutie plaats vinden ¹⁾. In het eerste geval zou dus intermediair meta-halogeenphenol ontstaan door atoomverschuiving, en eerst daarna de substitutie daarvan tot meta-dioxybenzol.

Als eerste doel hebben we dus, vast te stellen het al of niet ontstaan van metahalogeenphenol. Daar het nu mogelijk zou zijn, dat het meta-halogeenphenol zich sneller in resorcine omzet dan de ortho- of para-verbindingen, zoodat het, hoewel eerst gevormd, toch niet aangetoond zou kunnen worden, daar het reeds in de dioxyverbinding is overgegaan, werden vergelijkende proeven genomen.

Zooals men uit achterstaande tabel (Proeven 1—13) ziet, zet het meta-chloorphenol zich niet sneller om dan de ortho- of para-verbindingen. Tevens is nergens het ontstaan van meta-halogeenphenol kunnen aangetoond worden.

Daar de kookpunten der meta- en para-verbindingen dicht bij elkaar liggen, en het op dezen weg niet mogelijk was, ze naast elkaar aan te toonen, werd de volgende scherpe reactie gebruikt. Hebben we een mengsel van ortho-, meta- en parachloorphenol b.v., en nitreren we dit onder afkoeling met salpeterzuur (S. G. = 1.5), dan ontstaan naast elkaar :



van welke drie stoffen alleen de tweede, ontstaan uit meta-chloorphenol, in staat is, zijn chloor-atoom, onder den invloed van de ortho- en parastandige nitrogroepen, uit te wisselen tegen — OCH₃ b.v., met KOCH₃. Bij 't mengsel der nitroproducten werd dus KOCH₃ gevoegd en 't ontstane KCl kon dan door zilvernitraat worden aangetoond.

In proef 5, waar uit het kookpunt nauwelijks met zekerheid nog 't bestaan van onomgezet ortho-chloorphenol kon geconstateerd worden, is dit op de volgende manier aangetoond: het vloeibare mengsel van ortho-chloorphenol, pyrocatechine en resorcine werd herhaalde malen met eene half verzadigde keukenzoutoplossing uitgeschud, waarin

¹⁾ Zie het voorgaande bericht.

²⁾ Rec. 21, 292.

R E S U L T A A T.						
Proef.	H ₂ O	KOH	Tijd.	Tempe- ratuur.		
1.	13 gram	9 gr.	3 uur	190°		o-Cl-phenol onveranderd terug; spoor pyrocatechine; geen resorcine of m-Cl-phenol.
2.	"	12 "	"	"		o-Cl-phenol onveranderd terug; spoor pyrocatechine; spoor resorcine; geen m-Cl-phenol.
3.	"	15 "	"	"		o-Cl-phenol onveranderd terug; spoor pyrocatechine; duidelijk resorcine; geen m-Cl-phenol.
4.	"	18 "	"	"		o-Cl-phenol onveranderd terug; spoor pyrocatechine; zeer duidelijk resorcine; geen m-Cl-phenol.
5.	"	25 "	2 uur	250°		o-Cl-phenol onveranderd terug; pyrocatechine + resorcine, alle 3 ± 1/2; geen m-Cl-phenol.
6.	"	25 "	1/4 uur	"		o-Cl-phenol onveranderd terug; geen m-Cl-phenol.
7.	1.3 gr.	0.9 gr.	3 uur	190°		m-Cl-phenol onveranderd terug; slechts spoor resorcine.
8.	"	1.8 "	"	"		m-Cl-phenol onveranderd terug; slechts spoor resorcine.
9.	"	2.5 "	2 uur	250°		m-Cl-phenol onveranderd terug; vrij veel resorcine.
10.	13 gr.	9 gr.	2 uur	200°		p-Cl-phenol onveranderd terug; geen pyrocatechine of resorcine; spoor hydrochinon.
11.	"	25 "	"	"		p-Cl-phenol onveranderd terug; geen pyrocatechine of resorcine; meer hydrochinon.
12.	1.3 gr.	0.9 gr.	2 uur	200°		p-Br-phenol onveranderd terug; zeer veel hydrochinon; geen pyrocatechine of resorcine.
13.	"	2.5 "	"	"		p-Br-phenol onveranderd terug; zeer veel hydrochinon; geen pyrocatechine; spoor resorcine.

het pyrocatechine en resorcine vrij gemakkelijk oplossen, het orthochloorphenol echter niet. Zodoende verkreeg ik deze stof, vrij van hare bijmengsels, in zuiveren toestand; het ging bij destillatie tot den laatsten druppel met goed kookpunt (172–173°) over. ¹⁾

¹⁾ Voor de bepaling van het kookpunt van geringe hoeveelheden stof (1/2 à 1 gr.) worden kleine fractioneerkolfjes van 1 cm³ inhoud gebruikt, met ANSCHÜTZ-thermometers. Bij eenige oefening geeft deze methode voldoende nauwkeurige uitkomsten.

Proef.		Verhit met	Tijd.	Tempe- ratuur.	R E S U L T A A T.
14.	ortho-chloorphenol	ZnCl ₂	3 u.	172°	o-Cl-phenol onveranderd terug; zuiver K.P. 172°-173°.
15.		"	4 "	250°	o-Cl-phenol onveranderd terug; zuiver K.P. 172°-173°.
16.		H ₂ SO ₄ 700/0 K.P. 172°	24 "	172°	o-Cl-phenol onveranderd terug; zuiver K.P. 172°-173°.
17.		"	5 "	200°	o-Cl-phenol onveranderd terug.
18.	m-Cl-phenol	ZnCl ₂	4 u.	250°	m-Cl-phenol onveranderd terug; goed K.P. 212°.
19.	para-chloorphenol	ZnCl ₂	2 u.	195°	p-Cl-phenol onveranderd terug; geen druk; niet verkoold.
20.		"	5 "	"	p-Cl-phenol onveranderd terug; geen druk; niet verkoold.
21.		"	24 "	218°	p-Cl-phenol onveranderd terug; geen druk; niet verkoold.
22.		ZnCl ₂ + H ₂ O	4 "	195°	p-Cl-phenol onveranderd terug; geen druk; geen m-Cl-phenol.
23.		"	24 "	"	p-Cl-phenol onveranderd terug; geen druk; geen m-Cl-phenol.
24.		H ₂ SO ₄ 820/0 K.P. 218°	24 "	218°	p-Cl-phenol onveranderd terug; druk; geen m-Cl-phenol.
25.	para-Br-phenol	ZnCl ₂	4 u.	250°	druk in de buis aanwezig; verkoold.
26.		"	2 "	195°	" " " " " " ; "
27.		"	1 "	150°	geen druk; niet verkoold; p-Br-phenol terug.
28.		ZnBr ₂	1 "	"	geen druk; niet verkoold; p-Br-phenol terug.

Het pyrocatechine werd steeds door loodacetaat, resorcine door de fluoresceïne-reactie (die gemakkelijk voor 0.1 % gevoelig is) aangetoond; hydrochinon werd kenbaar gemaakt door de blauwe fluorescentie. 1)

Hoewel ik nu dus heb aangetoond,

1°. dat bij de kalismelting meta-halogeëenphenol niet blijvend ontstaat, en

2°. dat meta-chloorphenol zich niet sneller dan de ortho- of para-verbindingen omzet, zoodat men geneigd zou zijn, direct aan te nemen, dat geen metachloorphenol gevormd werd, blijft evenwel nog de mogelijkheid bestaan, dat het meta-halogeëenphenol, eenmaal ontstaan zijnde (zij het dan ook in geringe hoeveelheid), zich sneller in resorcine zou omzetten dan het zelf gevormd wordt, waardoor het zich

Proef.	10 gram.	H ₂ O		Tijd.	Tempe- ratuur.	R E S U L T A A T.	
29.	o-Cl-ph.	10 gr.	K ₂ CO ₃ 20 gr.	4 u.	250°	o-Cl-phenol + veel pyrocatechine; <i>geen</i> resorcine of m-Cl-phenol.	
30.	p-Cl-ph.	"	"	"	"	p-Cl-phenol + veel hydrochinon; <i>geen</i> resorcine of m-Cl-phenol.	
31.	o-Br-ph.	"	"	3 u.	225°	o-Br-phenol + veel hydrochinon; <i>geen</i> resorcine of m-Br-phenol.	
32.	p-Br-ph.	"	"	"	"	geen resorcine.	
			KOH	K-ace- taat	Tijd.	T.	
33.	10 gr.	2 gr.	5 gr.	18 gr.	12 u.	250°	Sterk verkoold; o-Cl-ph. + pyr. + res.; geen m-Cl-ph.
34.	ortho- chloor- phenol	0 gr.	"	15 gr.	4 u.	200°	o-Cl-ph. + pyr. + res.; geen m-Cl-ph.
35.	"	"	0	"	12 u.	"	
36.	10 gr.	2 gr.	5 gr.	18 gr.	12 u.	250°	Sterk verkoold; p-Cl-ph. + hydr. + res.; geen m-Cl-ph.
37.	para- chloor	0	"	15 gr.	4 u.	200°	p-Cl-ph. + hydr. + res.; geen m-Cl-ph.
38.	phenol	0	0	"	5 u.	250°	p-Cl-ph. + hydr.; geen res.; geen m-Cl-ph.

dus ook aan de waarneming zou onttrekken. Om omtrent dit punt eenig licht te verschaffen, werd getracht, om door andere katalysatoren dan kali, n.l. door zinkchloride en bromide en door sterk zwavelzuur, de ortho- en para-halogeëenphenolen in de meta-halogeëenverbindingen over te voeren. Een analoog gedrag van verschillende katalysatoren toch was zeer aannemelijk.

Zooals uit de proeven 14—28 blijkt, is het niet gelukt, de ortho- of para-halogeëenphenolen in de meta-verbinding over te voeren.

Ten slotte ware het nog mogelijk, dat het de invloed der sterke kali was, die het meta-halogeëenphenol (zoo dit ontstond), in resorcine zou overgevoerd hebben, terwijl b.v. in een minder sterk alkalisch milieu wel het meta-halogeëenphenol zou worden verkregen, doch de omzetting in meta-dioxybenzol niet. Om ook dit punt tot zekerheid te brengen, werden nog de voorgaande proeven (29—38) met kaliumcarbonaat en acetaat genomen.

Ook hier is geen spoor van een vorming van meta-halogeëenphenol waar te nemen. Opmerkelijk is evenwel, dat hier uit het ortho-

1) Zie voorgaande bericht van BLANKSMA.

en para-halogeenphenol alléén pyrocatechine resp. hydrochinon verkregen wordt en *absoluut geen* resorcine. Dit is dus juist het omgekeerde van wat we boven nog als mogelijk veronderstelden, n.l. wél het optreden van de omzetting in meta-halogeén, doch niet de omzetting in dioxybenzol.

Uit het bovenstaande besluiten wij dus, ook in verband met de door den heer BLANKSMA uitgevoerde proeven, waaruit blijkt, dat pyrocatechine en hydrochinon niet door kali in resorcine kunnen worden overgevoerd, dat bij de boven beschreven reacties de intramoleculaire atoomverschuiving, *gelijktijdig* met de omzetting in metadioxybenzol, optreedt onder den invloed der sterke kali bij hooge temperatuur, en dat kaliumcarbonaat wél de omzetting in het *correspondeerende* dioxybenzol kan bewerkstelligen, doch niet de atoomverschuiving. ¹⁾

Haarlem.

Boekaankondigingen.

Physikalische Chemie und Medizin. Ein Handbuch. Herausgegeben von A. VON KORÁNYI und P. F. RICHTER. Erster Band. VII und 575 Seiten. Mit 27 Abbildungen. Leipzig 1907. Verlag von GEORG THIEME.

Dertien jaar geleden gaf HAMBURGER in de vergadering der natuurkundige sectie van het „Genootschap ter bevordering der Natuur, Genees- en Heelkunde” te Amsterdam een overzicht over eenige „Toepassingen van de leer der osmotische spanning in de geneeskundige Wetenschappen”, een overzicht, dat in druk verscheen in het „Maandblad voor Natuurwetenschappen”. Het ware uilen naar Athene zenden wilde ik er hier op wijzen welke vlucht deze tak der algemeene chemie sinds heeft genomen. HAMBURGER zelf, dien men als een der grondleggers dezer richting heeft te beschouwen, gaf ons enkele jaren geleden een historisch-kritisch werk in drie deelen, dat niet slechts een handboek der physisch chemische physiologie en pathologie vormt, maar waarin tevens de voornaamste onderzoekingsmethoden worden behandeld.

Het werk, dat voor ons ligt, is niet uit de pen van een enkelen geleerde; talrijke medewerkers behandelen ieder hun speciaal gebied. Zoo levert in dit eerste deel MAX ROLOFF het hoofdstuk „Physikalisch-chemische Einleitung und Methodik” (226 paginaas); A. LOEWY behandelt de „Respiratie”, MAX OKER-BLOM „das Blut in physikalisch chemischer Beziehung”. Van RUDOLF HÖBER is het hoofdstuk „die Physikalische Chemie in der Physiologie der Resorption, der Lymphbildung und der Sekretion”. BORUTTAU schrijft over „Muskel- und Nervenphysiologie”, terwijl dit eerste deel besloten wordt

¹⁾ Deze proeven werden uitgevoerd in den herfst van 1901.

met een hoofdstuk over „die Regulation des osmotischen Druckes im tierischen Organismus door BORTAZZI”.

Over het medisch gedeelte een oordeel uit te spreken, ligt niet op den weg van referent.

Het door ROLOFF geschreven eerste hoofdstuk „Physikalisch-chemische Einleitung und Methodik” is als afzonderlijk leerboek der algemeene chemie bij denzelfden uitgever verschenen onder den titel „Grundriss der physikalischen Chemie”.

Als inleidend hoofdstuk voor het geheele werk lijkt het mij niet geslaagd. De medicus (ik denk hier meer speciaal aan den physioloog en patholoog) zal door de wijze van behandeling zonder twijfel worden afgeschrikt, daar het geheel te zeer abstrakt is gehouden en er te veel bijzonderheden behandeld worden, die den medicus minder kunnen interesseeren.

Op blz. 116 spreekt schrijver van de verschillende allotrope vormen van het zilver, die BERTHELOT gevonden zou hebben. Het bestaan daarvan is reeds enkele jaren geleden weerlegd.

De onderzoekingen van SCHOCH (blz. 116) over het roode en gele kwikoxyd zijn niet van dien aard, dat de kwestie isomeer of identiek reeds als opgelost kan worden beschouwd. Ik kan dus niet met den schrijver meegaan, waar hij blijk geeft mijne oorspronkelijke opvatting te deelen.

Hinderlijk is het, dat bij de literatuurcitaten de jaartallen niet zijn opgegeven. Nu deze gewoonte in aansluiting aan den internationalen katalogus eens voor al is aangenomen, zijn afwijkingen daarvan te betreuren. De naam VAN 'T HOFF is ettelijke malen foutief afgedrukt: de apostrophe staat *achter* de t. E. C.

R. ABEGG, Handbuch der anorganischen Chemie in vier Bänden; zweiter Band, zweite Abteilung (699 p.p., 1905, M. 22), dritter Band, erste Abteilung (466 p.p., 1906, M. 15.—), dritter Band, dritte Abteilung (876 p.p., 1907, M. 24.—); Leipzig, S. HIRZEL.

In de tot nu toe verschenen stukken treft men het volgende aan, waarbij wij tevens de namen der bewerkers vermelden:

Overzicht over de elementen der 2^{de} groep (ABEGG), beryllium en magnesium (DAWSON), calcium, strontium en barium (SACKUR), mortel (ROHLAND), radium (MARCKWALD), zink en cadmium (DRUCKER), kwik (LEY), overzicht over de elementen der 3^{de} groep (ABEGG), borium en zijne verbindingen (HERZ), aluminium (ROHLAND en RUSS), aluminiumverbindingen (ROHLAND en ABEGG), klei enz., ultramarijn (ROHLAND), elementen der cerium- en yttriumaarden (R. J. MEYER), gallium en indium (RUDORF), thallium (R. J. MEYER), overzicht van de elementen der 5^{de} groep (ABEGG), stikstof en verbindingen (VON BRAUN), ammoniumzouten (PICK), phosphor, arseen en antimoon en hunne verbindingen (SCHENCK), bismuth en zijne verbindingen (HERZ), vanadium, niobium en tantalium en hunne verbindingen (CHILESOTTI); alle atoomgewichten zijn door BRAUNER bewerkt.

Zooals men reeds kan vermoeden uit de namen van verscheidene der

medewerkers, is aan de resultaten van physisch-chemische onderzoekingen veel plaats afgestaan en daardoor vooral onderscheidt zich dit handboek van zijn voorgangers. De behandeling is bovendien meer kritisch, hetgeen een groot voordeel is, daar men in vroegere handboeken vaak rijp en groen dooreen vindt.

De literatuur is telkens aan het einde der hoofdstukken bijeengebracht; de wijze, waarop deze is ingedeeld of gerangschikt, is echter bij de verschillende medewerkers verschillend.

Jammer is het ook, dat niettegenstaande de verdeling van arbeid de uitgave nu reeds drie jaren heeft gekost en van de 4 deelen in 't geheel slechts ruim één deel gereed is. Wellicht was dit door uitbreiding van het medewerkersaantal te ondervangen geweest.

Vermeld zij nog, dat ERNST COHEN en HORTSEMA de Nederlandsche medewerkers zijn.

Met belangstelling zal zeker door velen de verdere verschijning van deze zeer belangrijke uitgave worden tegemoet gezien.

Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Aangenomen als Leden:

Prof. Dr. E. C. VAN LEERSUM te Leiden.

Dr. C. J. ENKLAAR, Leeraar a/d. H. B. S. en het Gymn. te 's-Hertogenbosch.

Candidaat-Leden:

J. C. BOOT, Technoloog, Privaat-docent aan de Techn. Hoogeschool te Delft, voorgesteld door: Prof. Dr. S. HOOGWERFF en Prof. Dr. L. ARONSTEIN.

Dr. P. HAJONIDES VAN DER MEULEN, Technoloog, Directeur der Amsterdamsche Chininefabriek, De Wittenkade 48, Amsterdam, voorgesteld door: Dr. W. P. JORISSEN, Helder en H. BAUCKE, T., Amsterdam.

Adresverandering:

Dr. G. L. VOERMAN, 102 Rapenburg, Leiden.

H. BAUCKE, *Secretaris*,
Amsterdam, Da. Costakade 104.

Personalia, vacatures, industriële mededeelingen, enz.

Bij Kon. besluit van 6 Februari is benoemd tot ridder in de orde van den Nederlandschen Leeuw Dr. A. J. SWAVING, te 's-Gravenhage, alg. secr. van het in 1907 te 's-Gravenhage gehouden 3de Internationale Zuivelcongres.

De aan den Heer J. RUTTEN verleende toelating, als privaat-docent in de afdeeling der scheikundige technologie en mijnbouwkunde aan de Technische Hoogeschool te Delft, is op zijn verzoek ingetrokken.

Van 17 tot 24 Februari 1908 vindt te Leiden eene belangrijke boekverkoop plaats bij de firma BURGERSDIJK en NIERMANS (Templum Salomonis). Deze betreft o.a. de boeken en tijdschriften, nagelaten door Dr. D. DE LOOS, in leven oud-dir. van de H. B. S. te Leiden, Dr. H. A. MEYER, oud-leeraar van de H. B. S. te Groningen, H. JONKER Cz., scheik. ing. en anderen. De

afdeeling chemie, chem. technologie, pharmacie en pharmacognosie (welke 20 Februari verkocht wordt) omvat ruim 400 nummers.

Onder de tijdschriften treft men aan: Ber. deutsch. chem. Ges. 1900—1903, 1903, 1906; Bull. soc. chim. Paris 1869—'77, 1875—'77; Bull. soc. industr. de Mulhouse 1868—'97; Chem. Centralblatt 1901—'03; Chem. Ztg. 1880—1905, 1883—'94; Fortschr. anorg. Chem. 1892—1902; Journ. f. prakt. Chem. 1854—'72; Journ. Chem. Soc. 1880—1905; Journ. Soc. Chem. Ind. 1903—'05; Rec. trav. chim. Pays-Bas 1882—1906, 1900—'03, Zeitschr. f. anal. Chem. 1901—'03; Z. f. angew. Chem. 1898, 1903, 1904, 1905.

De Minister van Binnenlandsche Zaken heeft bepaald, dat aan de Technische Hoogeschool te Delft, behalve vóór de zomervacantie van het jaar 1908 tot het afleggen van het candidaats-examen in zijn geheel voor alle groepen van aanstaande ingenieurs of van een gedeelte daarvan voor die groepen, voor wie het candidaats-examen in gedeelten is of zal worden gesplitst, gelegenheid zal worden gegeven:

a. voor de aanstaande civiel-ingenieurs, de aanstaande bouwkundig ingenieurs of architecten, de aanstaande werktuigkundig ingenieurs, de aanstaande scheepsbouwkundig ingenieurs en de aanstaande electro-technisch ingenieurs: in den loop der maand September 1908;

b. voor de aanstaande scheikundig ingenieurs of technologen en de aanstaande mijn-ingenieurs: in den loop der maand Januari 1909.

Rijksbureau tot onderzoek van handelswaren. Aan het verslag over de werkzaamheid van het bureau gedurende het dienstjaar 1907, dat door Prof. Dr. H. P. WIJSMAN, die door den Minister van Landbouw, Nijverheid en Handel belast is met de inrichting van en het toezicht op genoemde instelling aan dezen Minister werd uitgebracht, is het volgende ontleend:

Doel en werkwijze van het bureau zijn voorgeschreven in het reglement, vastgesteld bij beschikking van den Minister, waarbij toen werd beslist, dat het bureau 15 Juli 1907 geopend zou worden.

Overeenkomstig de bepalingen van dit reglement is het bureau werkzaam tot het onderzoek van handelswaren *ten bate van winkeliers en in het algemeen van hen, die rechtstreeks in het klein aan de verbruikers hunne waren verkoopen, onverschillig of die personen al of niet tevens een ambacht of een tak van kleine nijverheid uitoefenen*, mits hunne zaken niet van zoodanigen grooten omvang zijn, dat, naar het oordeel van den Minister van Landbouw, Nijverheid en Handel, bemoeiing van het bureau ten hunnen behoeve is uitgesloten.

Voor zoover de tot nu toe opgedane ondervinding strekt, is deze omschrijving voldoende gebleken om de categorie van personen te bepalen, voor wie het bureau bestemd is. Opgericht op aandrang van den Middenstand, beoogt het bureau een middenstandsbelang te dienen. In de meerderheid der gevallen kon gemakkelijk worden ingezien, dat de aanvragers niet behoorden tot die personen, welke zich zonder bezwaar kunnen wenden tot particuliere onderzoeksbureaux. In enkele twijfelachtige gevallen werd de beslissing van den Minister ingeroepen, tevens om daardoor ook voor het vervolg principieel uit te maken, of zekere categorieën van aanvragers zullen worden toegelaten of niet. Met zekerheid mag evenwel worden aangenomen, dat de tot nog toe door het bureau gedane onderzoekingen, had het bureau niet bestaan, door de aanvragers niet aan anderen zouden zijn opgedragen, zoodat de aanvankelijk geuite vrees, dat het bureau concurrentie zou aandoen aan particuliere onderzoeksbureaux, te eenenmale ongegrond moet worden geacht.

Ingevolge overeenkomst met curatoren der Rijks-Universiteit te Leiden, is het bureau, zoolang het zich nog bevindt in het proefstadium, gehuisvest in een der lokalen van het Pharmaceutisch Laboratorium der Rijks-Universiteit aldaar.

Overeenkomstig den geheelen opzet van het bureau, zooals deze in het reglement tot uitdrukking komt, wordt getracht de behandeling der ingekomen vragen zoo eenvoudig mogelijk te doen zijn. Aanvragers richten zich per gewonen brief tot het bureau met vermelding van de vraag, die

zij wenschen te stellen; daarna wordt hun een verklaring ter onderteekening toegezonden, inhoudende, dat de aanvrager winkelier is, althans zijn waren rechtstreeks in het klein aan de verbruikers verkoopt, dat de aanvraag uitsluitend geschiedt tot zijn persoonlijke voorlichting en dat de mededeelingen van het bureau niet door hem zullen worden gebezigd tot reclame in welken vorm ook. Hierbij wordt den aanvrager tevens medegedeeld, hoeveel hij van het te onderzoeken artikel als monster moet inzenden, terwijl hem zoo noodig nog eenige vragen gesteld worden. Onder deze vragen behoort regelmatig die, van welken leverancier de waar is betrokken. De gegevens van het onderzoek worden door het bureau stelselmatig geboekt; van de namen der leveranciers wordt een kaart-catalogus aangelegd, waarop aard en uitkomsten van het onderzoek worden aangeteekend. De ervaring leert wel, dat vervalschingen en knoeierijen minder plaats hebben in den kleinhandel dan wel door de fabrikanten en leveranciers, en dat de winkelier, die ondeugdelijke waar verkoopt, in den regel zelf dupe is. Waar de aanvragers van het bureau zelf kleinhandelaars zijn, mag vrijwel worden aangenomen, dat vervalschingen, welke het bureau onder de oogen krijgt, alle door de leveranciers worden gepleegd; a fortiori geldt dit voor artikelen, die in originele verpakking worden verkocht. Het bureau is dus bezig, geleidelijk aan, een uitgebreid materiaal te verzamelen ter beoordeeling van de betrouwbaarheid der verschillende leveranciers. Wanneer dit punt door den kleinhandel eenmaal goed wordt begrepen, wanneer de winkeliers inzien, dat ieder monster, hetwelk zij inzenden, niet alleen door hen wordt aangeboden in hun persoonlijk belang, maar tevens een bijdrage levert voor deze statistiek, mag worden aangenomen, dat de belangstelling in het bureau zeer zal toenemen.

De beide bepalingen van het reglement, dat de mededeelingen van het Bureau uitsluitend geschieden tot persoonlijke voorlichting van den aanvrager en niet tot reclame mogen worden gebezigd, werden niet altijd juist verstaan. De bedoeling van de eerste is uit te sluiten, dat door personen, voor welke het Bureau niet bestemd is, misbruik gemaakt zou worden van de gelegenheid tot kosteloos onderzoek, door een winkelier als tusschenpersoon te bezigen, terwijl de tweede wil uitsluiten het gebruik van het bureau als middel tot aanprijzing van eenig artikel aan kooplustigen. Soms werden de bepalingen echter ten onrechte aldus opgevat, dat het den winkelier volstrekt ongeoorloofd zou zijn mededeeling van de inlichtingen, door het bureau verstrekt, te doen aan derden, dus noch aan zijn leverancier, noch aan een kooper.

Talrijk werden ter onderzoek aangeboden meelsoorten, jams, honig, besensap, chocolade, limonade en bestanddeelen, gebruikt bij het maken van limonade, oliesoorten, kruidnagelen, peper, brandewijn. Van andere artikelen vallen te noemen zeep, tērpentijn, lijnolie, steenkool, machineolie, wol, tinnen lepels, verfwaren, caoutchouc.

Herhaalde malen werd gebruik gemaakt van de gelegenheid om aan het bureau vragen in te zenden, ook al gaven deze geen aanleiding tot het onderzoek van monsters.

Door het bureau werd uit eigen beweging een enquête ingesteld over de samenstelling van de in den handel voorkomende soda, welke soms op schromelijke wijze wordt vervalscht. Deze enquête, welke voorloopig een honderdtal monsters omvat, is nog niet afgelopen, doch heeft toch reeds interessante bijzonderheden aan het licht gebracht, waarover te zijner tijd verslag zal worden uitgebracht.

Het reglement voor genoemd bureau, vastgesteld bij beschikking d.d. 10 Juli 1907 van den Minister van Landbouw, Nijverheid en Handel luidt als volgt:

Art. 1. Het Rijksbureau tot onderzoek van handelswaren heeft ten doel het onderzoeken van handelswaren ten bate van winkeliers en in het algemeen van hen, die rechtstreeks in het klein aan de verbruikers hunne waren verkoopen, onverschillig of die personen al of niet tevens een ambacht of een tak van kleine nijverheid uitoefenen, mits hunne zaken niet van zoodanigen grooten omvang zijn, dat naar het oordeel van den Minister van Landbouw, Nijverheid en Handel bemoeijing van het bureau te hunnen behoeve is uitgesloten.

Art. 2. Het bureau is gevestigd te Leiden, in het Pharmaceutisch Laboratorium van de Rijksuniversiteit aldaar.

Art. 3. De onderzoeken geschieden kosteloos, tenzij door den Minister van Landbouw, Nijverheid en Handel anders wordt bepaald.

Art. 4. Zij, die een onderzoek wenschen, zenden franco aan het bureau (adres: aan *het Rijksbureau tot onderzoek van handelswaren te Leiden*) een brief, vermeldende hun naam, adres en beroep, alsmede de vraag, die zij wenschen te stellen, zonder daarbij alsnog het te onderzoeken monster te voegen.

Art. 5. Het bureau zal den aanvrager daarop toezenden eene verklaring, inhoudende:

1. dat de aanvrager winkelier is, althans zijne waren rechtstreeks in het klein aan de verbruikers verkoopt;

2. dat de aanvraag uitsluitend geschiedt tot zijne persoonlijke voorlichting;

3. dat de mededeelingen van het bureau door hem niet zullen worden gebezigd tot reclame, in welken vorm ook;

en bevattende voorts zoodanige vragen, als het bureau nuttig acht den aanvrager te stellen.

Tevens zal het bureau den aanvrager voor zooveel noodig aangeven, in welke hoeveelheid en in welken vorm een monster van de te onderzoeken waar moet worden ingezonden.

Art. 6. Nadat bedoelde verklaring behoorlijk ingevuld en ondertekend aan het bureau franco is ingezonden en de te onderzoeken waar op de door het bureau aangegeven wijze vrachtvrij is verstrekt, zal de aanvraag verder in behandeling worden genomen.

Art. 7. Het bureau is bevoegd te weigeren eene aanvraag verder in behandeling te nemen — met inachtneming van de op dit stuk door of vanwege den Minister van Landbouw, Nijverheid en Handel te geven aanwijzingen — hetzij omdat de gestelde vraag niet voor beantwoording vatbaar is met de beschikbare hulpmiddelen of in den beschikbaren tijd, hetzij omdat de aanvrager niet behoort tot hen, te wier behoefte blijkens art. 1 het bureau is ingesteld, hetzij omdat de aanvrager bij eene vroegere aanvraag eene verklaring heeft afgelegd, die gebleken is onjuist te zijn, of aan welke hij zich niet heeft gehouden, hetzij om welke andere reden ook, zonder dat het bureau gehouden is aan den aanvrager mededeeling te doen van de redenen der weigering.

Art. 8. De mededeelingen van het bureau aan den aanvrager zullen uitsluitend betrekking hebben op het ter onderzoek ingezonden monster of op de gestelde vraag.

Attesten omtrent een met name genoemd artikel zullen niet worden afgegeven. Het bureau verstrekt zijne mededeelingen slechts onder het voorbehoud, dat het deswege geenerlei verantwoordelijkheid op zich neemt.

Art. 9. Aan onderzoeken, door het bureau gedaan, en aan antwoorden van hetzelfde op gedane vragen, wordt slechts openbaarheid gegeven, voorzover daartoe door of vanwege den Minister van Landbouw, Nijverheid en Handel machtiging wordt verstrekt en in elk geval zonder vermelding van de namen der aanvragers.

Correspondentie.

Chemisch Jaarboekje 1908—'09.

Daar de Redactie gaarne zooveel mogelijk rekening wil houden met de wenschen van de gebruikers, verzoekt zij *dringend* op- of aanmerkingen betreffende de Tabellen zoo spoedig mogelijk te willen inzenden.

J. te S. Het adres voor *autan* is: M. B. NEUMANN & Co., Brouwersgracht 53, Amsterdam.