

CHEMISCH WEEKBLAD.

Orgaan van de Nederlandsche Chemische Vereeniging.

ONDER REDACTIE VAN

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

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. 52. Amsterdam, 25 December 1909. 6^e Jaargang.

INHOUD: Dr. J. J. BLANKSMA, Over de constitutie van het oxymethylfurfurol. — Dr. W. P. JORISSEN en N. H. SIEWERTSZ VAN REESEMA, Iets over het uitgedoofd worden van vlammen. — Dr. CH. M. VAN DEVENTER, Rectificatie. — Boekaankondiging. — Nederlandsche Chemische Vereeniging (Buitengew. algemeene vergadering). — Personalia, vacatures, industriële mededeelingen, enz. — Correspondentie.

Over de constitutie van het oxymethylfurfurol.

DOOR

J. J. BLANKSMA.

In eene vorige verhandeling ¹⁾ werd medegedeeld, dat niet alleen ketohexosen doch ook aldohexosen onder afsplitsing van 3 mol. H₂O het oxymethylfurfurol opleveren. Terwijl echter uit fructose ongeveer 20% oxymethylfurfurol gevormd wordt, geven glucose en galactose slechts ongeveer 1% van deze verbinding.

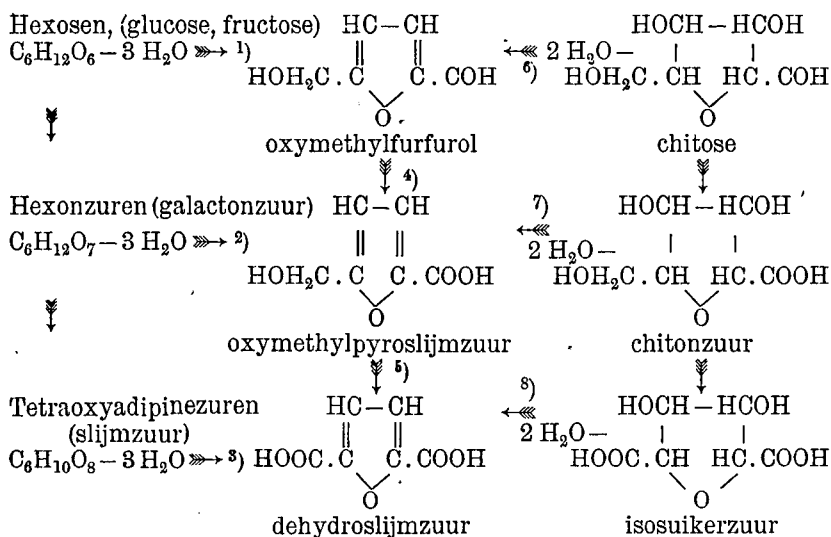
Nu wordt door E. FISCHER en ANDREAE ²⁾ de chitose als een anhydried van een hexose beschouwd. Indien deze opvatting juist is, dan moet zich ook uit de chitose door waterafplitsing oxymethylfurfurol vormen. Dit bleek mij inderdaad het geval te zijn. Uit het achterstaande schema ziet men nu duidelijk de volkomen overeenkomst in het gedrag van hexosen, hexonzuren en tetraoxyadipinezuren en ook van chitose, chitonzuur en isosuikerzuur. Al deze lichamen gaan door waterafplitsing over in furfuraanderivaten.

Beziet men dit schema, dan bemerkt men dat het oxymethylfurfurol, dat door waterafplitsing uit hexosen of uit chitose ontstaat, bij oxydatie het oxymethylpyroslijmzuur moet geven, dat ook uit

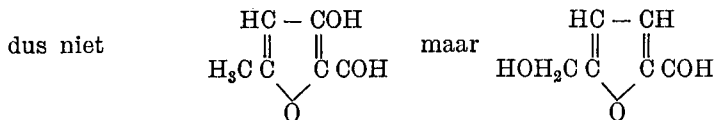
¹⁾ ALBERDA VAN EKENSTEIN en BLANKSMA, Chem. Weekblad 1909, 219.

²⁾ Ber. 36, 2587.

SCHEMA.



hexonzuren of uit chitonzuur kan worden verkregen. Nu heeft KIERMAYER door oxydatie van oxymethylfurfurol het oxymethylpyroslijmzuur bereid; als smeltpunt van het door hem verkregen zuur geeft hij aan 148° , terwijl het uit galactonzuur of uit chitonzuur bereide oxymethylpyroslijmzuur bij 165° smelt. Bij herhaling van het onderzoek van KIERMAYER is mij gebleken, dat het smeltpunt van genoemd zuur door hem te laag is gevonden; bij voldoende zuivering blijkt het smeltpunt 165° te zijn. Hieruit volgt, dat de constitutie van het oxymethylfurfurol niet is β -oxy- δ -methylfurfurol (aldehyd van 4. oxy-2. methylfuraan-5. carboonzuur), zooals door KIERMAYER wordt aangegeven, maar ω -oxymethylfurfurol (aldehyd van 2. oxymethylfuraan-5. carboonzuur)



¹⁾ KIERMAYER, Chem. Ztg. 1895, 1004. ALBERDA VAN EKENSTEIN en BLANKSMA, Chem. Weekblad 1909, 219.

²⁾ E. FISCHER, Ber. 27, 1526.

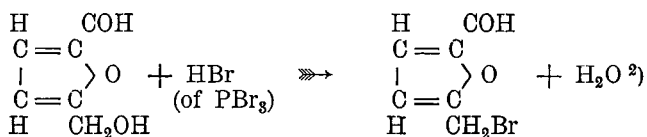
³⁾ BEILSTEIN, Handbuch III, 715. Ergänzungsbd. III, 512.

⁴⁾ ⁵⁾ ⁶⁾ Deze mededeeling.

⁷⁾ E. FISCHER en ANDREAE, Ber. 36, 2587.

⁸⁾ TIEMANN, Ber. 27, 1257.

Men ziet nu tevens in hoe door inwerking van HBr of PBr₃ op hexosen het door FENTON¹⁾ beschreven broommethylfurfurol ontstaan kan. Eerst vormt zich uit de suiker door waterafplitsing het oxymethylfurfurol, terwijl hierin daarna door inwerking van HBr of PBr₃ de groep CH₂OH in CH₂Br wordt omgezet:



. Ook blijkt nu, dat zoowel de reactie van SELIWANOFF³⁾ als de reactie van FENTON⁴⁾, die dienen voor het aantoonen en onderscheiden van ketohexosen en aldehexosen, beide berusten op het feit, dat de ketohexosen veel en de aldehexosen weinig oxymethylfurfurol geven. Het uit de hexosen gevormde oxymethylfurfurol wordt bij de reactie van SELIWANOFF aangetoond door de roodkleuring met resorcine en sterk zoutzuur; bij de reactie van FENTON wordt het oxymethylfurfurol, dat uit de suiker wordt gevormd, door HBr of PBr₃ omgezet in broommethylfurfurol, dat door behandeling met natriummalonester en uitgieten in water eene blauwe fluorescentie geeft. De ketohexosen geven derhalve een sterke, de aldehexosen een zwakke SELIWANOFFSche en FENTONSche reactie.

Dat men in de literatuur aangegeven vindt, dat hexosen bij ontleding of verhitting ook eene geringe hoeveelheid furfurol geven, moet waarschijnlijk worden toegeschreven aan het feit, dat het aanvankelijk gevormde oxymethylfurfurol bij verdere verhitting furfurol geeft, daar (volgens KIERMAYER l.c.) oxymethylfurfurol bij destillatie ontleed wordt, waarbij een weinig furfurol ontstaat.

Experimenteel gedeelte.

Oxymethylfurfurol uit chitose. Men lost 21.5 gr. zoutzure glucosamine onder verwarming op in 50 c.c. water; aan de heete vloeistof voegt men onder voortdurend schudden eene oplossing van 6.9 gr.

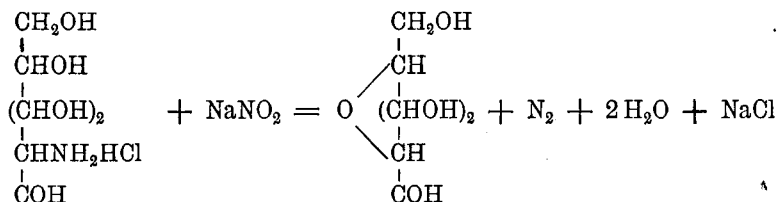
1) Journ. Chem. Soc. **73**, 554; **75**, 423; **79**, 361, 847.

2) Door inwerking van zilverbenzoaat op broommethylfurfurol is het benzoxymethylfurfurol sp. 57° door FENTON en GOSTLING bereid. Journ. Chem. Soc. **79**, 811 (1901); dezelfde verbinding wordt ook verkregen door benzoyleren van oxymethylfurfurol, KEISER, Chem. Centr. Bl. 1909, II, 68. KIERMAYER, l.c.

3) Ber. **20**, 181 (1887), Chem. Weekbl. 1909, 224.

4) Chem. Centr. Bl. 1907, II, 849.

NaNO_2 in 50 c.c. water toe. De vloeistof kleurt zich eerst lichtgeel, daarna oranjegeel; onder stikstofontwikkeling vormt zich de chitose, terwijl tevens een aangename geur van oxymethylfurfurol (dat volgens KIERMAYER naar overrijpe appelen riekt) optreedt:



Voegt men een druppel van de verkregen chitose-oplossing toe aan eene oplossing van resorcine in sterk zoutzuur, dan ontstaat na korten tijd een donkerroode kleur (reactie van SELIWANOFF).^{*} Het zoutzure glucosamine geeft deze reactie niet. Dampst men eene geringe hoeveelheid van de chitose-oplossing op een waterbad in, dan treedt eene gedeeltelijke ontleding (caramelvorming) op; het residu, dat na de indamping achterblijft, en dat uit NaCl , chitose en ontledingsproducten van chitose bestaat, vertoont zeer sterk de reactie van SELIWANOFF. Trekt men de zoo verkregen onzuivere chitose met ether uit, dan geeft het residu, dat na verdamping van den ether achterblijft, een sterke roode kleur met resorcine-zoutzuur (reactie van SELIWANOFF, gewijzigd volgens FIEHE). Hieruit bemerkt men reeds, dat zich uit chitose gemakkelijk oxymethylfurfurol vormt. Nog beter blijkt dit uit volgende proeven.

Aan de verkregen chitose-oplossing werden 300 mg. oxaalzuur toegevoegd. Daarna werd de vloeistof gedurende 3 uren in een kokend waterbad verwarmd; de oplossing kleurt zich daarbij donker, terwijl een sterke caramelseuk optreedt; humusstof scheidt zich hierbij niet af. Door extractie met azijnether op bekende wijze¹⁾ werd hieruit 2,4 gr. oxymethylfurfurol verkregen; de stof is identiek met de verbinding uit saccharose gevormd, wat blijkt uit het smeltpunt van het phenylhydrazon, 140° , en van het p. nitrophenylhydrazon, 185° .

De chitose heeft dus 12 % oxymethylfurfurol gegeven. Verhit men eene op dezelfde wijze bereide chitose-oplossing, in plaats van op 100° , gedurende drie uren bij 3 atmosferen in een stoomketel, dan vormt zich een vrij groote hoeveelheid humusstof, terwijl tevens ook 12 %

1) Chem. Weekbl. 1909, 218.

oxymethylfurfurol gevormd wordt. Wordt de chitose-oplossing, zonder toevoeging van oxaalzuur, gedurende 3 uren in een waterbad op 100° verhit, dan wordt slechts 5 % onzuiver oxymethylfurfurol verkregen.

Oxymethylpyroslijmzuur uit oxymethylfurfurol.

Door KIERMAYER is reeds aangetoond, dat oxymethylfurfurol door oxydatie met zilveroxyd wordt omgezet in oxymethylpyroslijmzuur. Daar het aldus door hem verkregen zuur een smeltpunt 148° vertoonde, terwijl hij 165° had moeten vinden, wordt hier deze omzetting nog iets uitvoeriger beschreven.

Men lost 6,8 gr. zilvernitraat op in water, voegt natronloog toe, wast het verkregen neerslag van zilveroxyd-hydraat uit met water en lost het daarna op in sterke ammonia. Aan de verkregen zilveroxyd-oplossing wordt eene waterige oplossing van 2,5 gr. oxymethylfurfurol toegevoegd. Nadat deze vloeistof een uur bij kamertemperatuur heeft gestaan, verwarmt men ze nog eenige minuten op het waterbad, filtreert, voegt daarna zooveel verdund zwavelzuur toe, totdat ze nog juist alcalisch reageert, en schudt nu tweemaal met azijnether uit om onveranderd oxymethylfurfurol en onzuiverheden te verwijderen. Daarna voegt men opnieuw zwavelzuur toe, totdat de vloeistof duidelijk zuur reageert, en schudt nog driemaal met azijnether uit. Na verdamping van den azijnether kristalliseert het oxymethylpyroslijmzuur uit, dat, na 2 of 3 maal uit water of azijnether te zijn omgekristalliseerd, bij 162°–163° begint te ontleiden en bij 165° smelt. De constitutie van dit zuur is met zekerheid vastgesteld door de onderzoekingen van HILL en JENNINGS ¹⁾, E. FISCHER ²⁾, en FENTON en GOSTLING ³⁾, zoodat hieruit tevens de boven aangegeven constitutie van het oxymethylfurfurol en zijn derivaten volgt.

Uit het verkregen zuur bereidt men gemakkelijk op de volgende wijze de acetylverbinding:

Men lost $\frac{1}{2}$ gr. oxymethylpyroslijmzuur onder verwarming op in 2 c.c. azijnzuuranhydried. Aan de weer afgekoelde vloeistof voegt men een druppeltje geconcentreerd zwavelzuur toe. De vloeistof kleurt zich donker en wordt warm; men verdunt nu met water en trekt de verkregen oplossing eenige malen met azijnether uit. Na verdamping van den azijnether houdt men kristallen van het acetyloxymethylpyroslijmzuur over, die na omkristallisatie uit azijnether bij 115°

1) Amer. Chem. Journ. 15, 181 (1893).

2) Ber. 27, 1526 (1894); 36, 2590 (1903).

3) Journ. Chem. Soc. 75, 429.

smelten. Deze verbinding is reeds door E. FISCHER en ANDREAE ¹⁾ door verhitting van chitonzuur met azijnzuuranhydried en natrium-acetaat verkregen.

Dehydroslimzuur uit oxymethylfurfurol.

Hoewel door FENTON en ROBINSON ²⁾ reeds het chloormethylfurfurol tot dehydroslimzuur is geoxydeerd, terwijl door HILL en SAWYER ³⁾ het ω -broommethylpyroslijmzuur, zij het ook langs een omweg, in dehydroslimzuur is omgezet, waardoor het verband tusschen oxymethylfurfurol oxymethylpyroslijmzuur en dehydroslimzuur is aangetoond, scheen het mij toch wenschelijk het oxymethylfurfurol zelf tot dehydroslimzuur te oxydeeren. Dit gelukt gemakkelijk op de volgende wijze:

Men lost een gram oxymethylfurfurol op in 20 c.c. salpeterzuur (s.g. ongeveer 1.3) en dampst deze oplossing op een waterbad in. Wanneer het salpeterzuur bijna verdampt is, zetten zich kristallen van dehydroslimzuur af. Indien het salpeterzuur te snel is verdampt, zoodat het oxymethylfurfurol nog niet volledig is geoxydeerd en als een stroop achterblijft, voegt men opnieuw salpeterzuur toe en herhaalt de bewerking. Het verkregen zuur wordt afgezogen, goed met water gewasschen en gedroogd; het smelt nog niet bij 300°. Bij voorzichtig verwarmen op een platinablikje, waarover een horlogeglas is gelegd, sublimeert het zuur onveranderd tegen het horlogeglas; bij snelle verhitting ontstaat een bij 126°–128° smeltend sublimaat; dit is onzuiver pyroslijmzuur, dat door CO₂ afsplitsing bij droge destillatie uit dehydroslimzuur ontstaat. Het verkregen dehydroslimzuur geeft door koking in waterige oplossing met ijzerchloriede een gele doorschijnende gelei ⁴⁾. 78 mg. van het zuur worden geneutraliseerd door 10 c.c. $\frac{1}{10}$ n. NaOH, d.i. de berekende hoeveelheid.

De omzetting van het oxymethylfurfurol in dehydroslimzuur levert opnieuw het bewijs voor de boven aangegeven constitutie van het oxymethylfurfurol.

Het resultaat van dit onderzoek kan aldus worden samengevat:

Aangetoond werd, dat chitose gemakkelijk door waterafplitsing ω -oxymethylfurfurol geeft, welke verbinding ook uit hexosen kan worden

1) Ber. 36, 2590 (1903).

2) Journ. Chem. Soc. 95, 1334 (1909).

3) Ber. 27, 1569 (1894).

4) HILL en SAWYER, Ber. 27, 1570 (1894).

verkregen. De constitutie van dit oxymethylfurfurol werd vastgesteld door zijne omzetting in ω -oxymethylpyroslijmzuur (2-oxymethylfuraan-5-carbonzuur) en in dehydroslijmzuur (furaan-2.5-di-carboonzuur).¹⁾

Amsterdam, October 1909.

Iets over het uitgedoofd worden van vlammen,

DOOR

W. P. JORISSEN EN N. H. SIEWERTSZ VAN REESEMA.

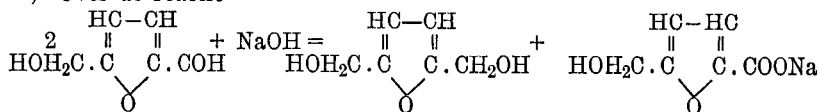
1. In de dissertatio inauguralis van RUTHERFORD (1772), „de aere fixo dicto, aut mephitico”, komt een waarneming voor, die door RAMSAY in zijn bekend boek „The Gases of the Atmosphere” (1896) als volgt wordt vermeld²⁾: „Some burning bodies deprive air of its „salubrity” more easily than others. The phosphorus of urine continues to glow in air in which a candle has ceased to burn, or in which charcoal has burned until it is extinguished. Even after the absorption of all fixed air by alkalies, phosphorus burns, emitting clouds of the dry acid of phosphorus, which can be absorbed by lime-water”.

Dat — zooals bovenvermelde waarneming leert — phosphor kan branden in lucht, waarin een kaars is uitgedoofd, behoeft niet te bevreemden; want CLOWES³⁾ vond in 1895, dat lucht, waarin een kaars ophoudt met branden, gemiddeld nog 16 % zuurstof bevat.

RUTHERFORD's waarneming schijnt vergeten te zijn en ook CLOWES' proeven hebben weinig de aandacht getrokken, want in chemische hand- of leerboeken troffen wij deze niet aan.

Zelfs OSTWALD vermeldt nog in zijn onlangs verschenen „Einführung in die Chemie”⁴⁾ bij de proef, waarin hij het uitgedoofd worden van

1) Over de reactie



en over enkele derivaten van deze nu gemakkelijk verkrijgbare lichamen hoop ik later iets mededeelen.

²⁾ p. 65. RAMSAY kon slechts één exemplaar van deze dissertatie vinden en wel in de bibliotheek van het Britsch Museum.

³⁾ Rep. Brit. Assoc. 1895, 658; CLOWES and FELMANN, Journ. Soc. Chem. Ind. 14, 345 (1895).

⁴⁾ p. 74.

een kaars in een gesloten flesch beschrijft, „Ist der Sauerstoff verbraucht, so muss das Brennen, d. h. die chemische Verbindung, natürlich aufhören“.

En tot voor korten tijd werd met behulp van een kaarsvlam onderzocht, of stoomketels, die door middel van brandende houtskool „gegast“ werden, praktisch zuurstofvrij waren geworden, terwijl bovendien een latere contrôle van den gasvormigen inhoud der op die wijze geconserveerde ketels ook weder met een kaarsvlam plaats vond. ¹⁾

Dat echter gloeiende houtskool, in voldoende hoeveelheid toegepast, wel in staat is de zuurstof praktisch geheel uit een besloten lucht-volume weg te nemen, constateerde een van ons nog onlangs. ²⁾

2. Door CLOWES zijn, behalve de kaarsvlam, ook andere vlammen onderzocht, wat betreft de samenstelling der atmosfeer, waarin zij worden uitgedoofd. Op drie wijzen werden deze proeven verricht. In de eerste plaats liet hij de vlammen in een bepaalde hoeveelheid lucht uitgaan. Deze lucht bevond zich boven kwik in een glazen klok, die van boven was afgesloten door een caoutchoucstop, welke een kraan en een manometerbuisje met water doorliet. De drijver met de brandende kaars of het lampje met de brandende vloeistof rustten op het kwik. Werd een brandbaar gas onderzocht, dan werd dit aangevoerd door een buis, welke zich door het kwik heen begaf en aan het uiteinde van een platinabuisje was voorzien. De kraan van de klok werd tijdens het op haar plaats brengen van deze geopend gelaten. De manometer wees aan, welke beweging men de klok moest doen ondergaan, om den druk er in constant te houden. Zoodra de vlam uitging — hetgeen in het duister werd waargenomen — werd de manometer afgesloten. Nadat de atmosfeer in de klok was afgekoeld en menging kon worden aangenomen, werd zij geanalyseerd.

In de tweede plaats werd door hem onderzocht in welke mengsels van zuurstof en stikstof vlammen bij indompeling werden uitgedoofd, terwijl in de derde plaats de lucht voor deze proeven op een bepaald zuurstofgehalte werd gebracht door toevoeging van kooldioxyde.

Voor eenige vlammen worden de resultaten hier vermeld (tabel I).

Dat het zuurstofgehalte in het eerste geval kleiner wordt gevonden dan in de andere twee, is volgens CLOWES ³⁾ „very possibly due to

¹⁾ Zie JORISSEN, dit Weekblad 5, 364, 390 (1908); Marineblad 1908—'09, afl. 1 en 2; Leerboek van eenige toepassingen der chemie 1908, 91.

²⁾ Dit Weekblad 5, 366 (1908)

³⁾ Journ. Soc. Chem, Ind. 14, 345 (1895).

TABEL I.

Aard van de vlam.	Overblijvende atmosfeer			Uitdoovende atmosfeer.		Uitdoovende atmosfeer.		
	O ₂ %	N ₂ %	CO ₂ %	O ₂ %	N ₂ %	toegevoegd CO ₂ %	O ₂ %	N ₂ +CO ₂ %
Kaars 1) . .	15.7	81.1	3.2	16.4	83.6	14	18.1	81.9
Waterstof .	5.5	94.5	—	6.3	93.7	58	8.8	91.2
Kooloxyde .	13.35	74.4	12.25	15.1	84.9	24	16.0	84.0
Methaan . .	15.6	82.1	2.3	17.4	82.6	10	18.9	81.1
Aethyleen .	—	—	— 2)	13.2	86.0	26	15.5	84.8

the fact that in the case of a flame forming its own extinctive atmosphere in a confined space, the temperature of the surrounding atmosphere is finally raised considerably, and this would undoubtedly tend to keep the flame alight" (zie echter blz. 1061).

3. Uit de resultaten van de derde proevenreeks volgt, dat kooldioxyde een grooter „uitdoovend vermogen" bezit dan stikstof, hetgeen CLOWES aanleiding geeft tot de opmerking: „This may possibly be partly due to its high density, which renders the movement of air to feed the flame sluggish" 3).

Wij meenden echter den mogelijken invloed te moeten nagaan van de soortelijke warmte, de geleidbaarheid voor warmte en de warmteabsorptie van kooldioxyde ten opzichte van lucht. 4)

Wij hebben daarbij de voor gelijke gewichtshoeveelheden geldende getallen omgerekend op gelijke *volumehoeveelheden*.

Een zeker volume kooldioxyde blijkt dan, om 1° in temperatuur te stijgen, ongeveer 1.4 maal zooveel warmte noodig te hebben als een zelfde volume lucht. De soortelijke warmte van lucht en kooldioxyde (tusschen 0° en 200°) zijn n.l. respectievelijk 0.238 en 0.217. De verhouding van de hoeveelheden warmte, noodig om eenzelfde volume 1° in temperatuur te doen stijgen, is dus $\frac{0.217}{0.238} \cdot \frac{1.965}{1.293} = 1.4$ 5).

Bij gewone temperatuur is het warmtegeleidend vermogen van

1) In Rep. Brit. Assoc. 1895, 658, geeft hij op: 16.4% zuurstof, 80.5% stikstof, 3.1% kooldioxyde. Eerstgenoemde van ons vond, gebruik makende van een stearinekaars, in een klok van 1 L. 12.4—13.7% zuurstof en in een klok van 10 L. 16.0—16.4% zuurstof, nadat de kaars was uitgedoofd; zie dit Weekblad 5, 366 (1908).

2) Het aethyleen was moeielijk brandend te houden.

3) Journ. Soc. Chem. Ind. 13, 1155 (1894).

4) Voor lucht zijn deze n.l. praktisch dezelfde als voor stikstof.

5) Deze verhouding verandert weinig bij hogere temperaturen.

kooldioxyde kleiner dan dat van lucht. De warmtegeleidingsconstanten (κ) van lucht en kooldioxyde zijn n.l. respectievelijk ¹⁾ 0.000555 en 0.000322, hetgeen, bij omrekening op gelijke volumehoeveelheden, een verhouding geeft: $\frac{322}{555} \cdot \frac{1.965}{1.293} = \frac{633}{718}$.

De genoemde constanten veranderen echter bij temperatuursverhoging volgens de formule $\kappa = \kappa_0 (1 + \gamma t)$ en daar nu γ bij kooldioxyde 0.0040 is en bij lucht 0.0019 ²⁾, zal bij temperatuursverhoging de verhouding tusschen de beide constanten al spoedig 1 worden ³⁾, terwijl dan bij nog hoogere temperatuur kooldioxyde beter geleidend voor warmte wordt dan lucht.

Nu is wel het absorptievermogen voor warmtestralen bij kooldioxyde grooter dan bij lucht ²⁾, doch bij het uitdooven van de vlam zullen de soortelijke warmte en de warmtegeleiding van het omringende gasmengsel den grootsten invloed uitoefenen.

Het grootere uitdoovend vermogen van kooldioxyde wordt dus door de grootere moleculaire soortelijke warmte en het grootere warmtegeleidingsvermogen verklaard.

4. Het uitgedoofd worden van vlammen bij bovengenoemde proeven brengt in herinnering de explosiegrenzen bij mengsels van brandbare gassen en zuurstof of lucht. Zoowel verhoging van het gehalte aan het brandbare gas als verlaging er van geeft ten slotte een mengsel, waarin een plaatselijk aangebrachte omzetting zich niet meer voortplant.

Zoodra de bij de reactie gevormde warmte niet meer in staat is het aangrenzend laagje op de temperatuur te brengen, die noodig is voor snelle omzetting, vindt de reactie steeds langzamer plaats en wordt zij spoedig in het omringend medium uitgedoofd.

Het geval, waarbij deze grens wordt bereikt door een overmaat van het brandbare gas, is nu vergelijkbaar met dat, waarbij een vlam van het gas in een besloten hoeveelheid lucht wordt uitgedoofd. ⁴⁾

5. Bij dit vergelijken is het noodig zich de proeven op zooveel mogelijk overeenkomstige wijze uitgevoerd te denken. Al dadelijk sluite men den invloed van een dichtbijzijnden wand uit.

a. In het midden eener groote hoeveelheid van een mengsel van

1) WINKELMANN, Wied. Ann. 44, 177, 429 (1891).

2) WINKELMANN, Handb. d. Physik. II, 2 (1896).

3) Uit 718 (1 + 0.0019 t) = 633 (1 + 0.04 t) volgt voor t 73°.

4) De benedenexplosiegrens zou men kunnen vergelijken met het uitblazen van een vlam door overmaat van lucht.

het brandbare gas en lucht doet men een electriche vonk overspringen. Plaatselijk geschiedt de omzetting, waarbij warmteontwikkeling optreedt. Is men nu dicht bij de explosiegrens, dan kan zich nog wel een kleine vlam vormen. Deze tracht zich uit te breiden, doch al spoedig wordt haar temperatuur daarvoor te laag. Zij wordt dan uitgedoofd.

b. In het midden van een groote hoeveelheid van een mengsel van zuurstof en stikstof voert men door een buisje het brandbare gas aan en ontsteekt het door een electriche vonk. Is nu de samenstelling van het zuurstof-stikstofmengsel dicht bij de uitdoovingsgrens, dan daalt de temperatuur van de vlam spoedig zoodanig, dat het aangevoerde gas niet meer ontstoken wordt. De vlam wordt uitgedoofd.

In beide gevallen heeft men een vlam, omringd door gassen. In het eerste zijn die gassen (brandbaar gas, zuurstof en stikstof) reeds gemengd en wordt de vlam homogeen er door omgeven. In het tweede geval omhult het mengsel van zuurstof en stikstof de vlam grootendeels, terwijl het brandbare gas een kleiner gedeelte van de vlam begrenst. Het heete brandbare gas (voor de eenvoudigheid beschouwe men waterstof en kooloxyde) komt aan de buitenzijde der vlam met de zuurstof en de stikstof in aanraking. In het eerste geval daarentegen bevinden alle drie zich reeds in de vlam. In beide gevallen worden alle drie door de bij de reactie gevormde warmte verhit, doch de omgeving, waaraan door geleiding en straling warmte wordt afgegeven, is in beide gevallen niet geheel dezelfde.

6. Alvorens hierop verder in te gaan, zullen wij bovenvermelde overeenstemming tusschen beide verschijnselen toetsen aan reeds aanwezig experimenteele gegevens.

Daarvoor zijn in de eerste plaats in tabel II verzameld de waarden voor de bovenexplosiegrens door verschillende waarnemers gevonden.

Uit deze tabel volgt, dat bij waterstof, aethyleen en acetyleen de nabijheid van den wand blijkbaar een grooten invloed heeft. Het is dan ook te betreuren, dat EITNER¹⁾ en zijn medewerkers bijna al hunne explosieproeven in een buis 19 mm. doorsnede hebben uitgevoerd.

Bij de volgende berekeningen hebben wij dan ook bij waterstof en aethyleen de grootste voor de bovenexplosiegrens gevonden waarden gebruikt.

¹⁾ EITNER, Journ. f. Gasbeleucht. 45, 113 (1902), merkt van de door hem gevonden waarden op: „Sie sind durch die abkühlende Wirkung der Gefässwände beeinflusst, und die Explosionsbereiche sind infolge dessen hier enger gefunden als sie in weiten Gefässen festzustellen sind“.

TABEL II.

Bovenexplosiegrenzen.					
Waarnemers:	CLOWES ¹⁾	BROECK- MANN ³⁾	ROSKOWSKI ⁴⁾	EITNER ⁵⁾	EITNER ⁶⁾
Aard van het vat:	Waar- schijnlijk cilinder ²⁾	cilinder	bol van 35 c.c.	buis diam. 19 mM.	bol ± 1 L.
Waterstof .	72 %	75 %	64.85 %	66.4 %	75.5 %
Kooloxyde .	75 "	—	74.7 "	74.95 "	—
Methaan . .	13 "	13.5 "	13 "	12.8 "	—
Aethyleen .	22 "	—	—	14.6 "	—
Acetyleen .	82 "	—	—	52.3 "	—

7. Ter vergelijking nu van het zuurstofgehalte van de gasmengsels bij de bovenexplosiegrens met dat van de atmosferen, waarin vlammen van dezelfde brandbare gassen worden uitgedoofd, is de volgende tabel opgesteld.

TABEL III.

	Zuurstofgehalte van de over- blijvende atmosfeer ⁶⁾	Uitdoovende atm. (uit zuur- stof en stikstof bestaande) ⁶⁾	Zuurstofgehalte bij de boven- explosiegrens, berekend uit tabel II.
Waterstof . .	5.5 %	6.3 %	5.1 — 5.9 % ⁷⁾
Methaan . . .	15.6 "	17.4 "	18.2 — 18.3 " ⁸⁾
Aethyleen . .	—	13.2 "	16.4 " ⁹⁾
Kooloxyde . .	13.35 "	15.1 "	5.3 " ¹⁰⁾

Terwijl de overeenstemming bij waterstof, methaan en aethyleen ¹¹⁾

1) Journ. Soc. Chem. Ind. 14, 1024 (1895); 15, 418 (1896).

2) Want hij spreekt van ontsteken van het mengsel *beneden* en *boven* („The risk of explosion is greater when the mixture is kindled from below than when it is kindled from above”).

3) Journ. f. Gasbeleucht. 32, 139 (1889). Deze gebruikte glazen cylinders.

4) ROSKOWSKI in BUNTE's laboratorium, Journ. f. Gasbeleucht. 33, 491 (1890).

5) BUNTE, Journ. f. Gasbeleucht. 44, 835 (1901); EITNER (met TRAUTWEIN en BUCERIUS) in BUNTE's laboratorium, *ibid.* 45, 1 (1904).

6) Zie blz. 1055.

7) EITNER (bol van 1 L.), BROECKMANN, CLOWES.

8) CLOWES, BROECKMANN, ROSKOWSKI, EITNER.

9) CLOWES. ¹⁰⁾ CLOWES, ROSKOWSKI, EITNER.

11) Volgens CLOWES' ervaring is een aethyleenvlam moeilijk brandbaar te houden (blz. 1055 noot 2).

voorloopig bevredigend is, wordt bij kooloxyde een zeer groot verschil gevonden.

8. In de eerste plaats hebben wij daarom nagegaan, in hoeverre het verschil in omgeving bij het uitdooven van de kooloxydevlam in een besloten ruimte en bij de bovenexplosiegrens een rol van beteekenis zou kunnen spelen. Nu is de hoeveelheid warmte, noodig om een zeker volume kooloxyde 1° in temperatuur te doen stijgen, even groot als die, welke noodig is voor eenzelfde volume lucht. En volgens de onderzoekingen van MALLARD en LE CHATELIER¹⁾ geldt dit ook bij temperaturen, die bij explosies optreden. Deze grootheid kan dus buiten bespreking blijven.

Wat de geleidbaarheid voor warmte betreft, deze is bij gewone temperatuur voor kooloxyde ongeveer 0.9 van die van lucht²⁾. Hoe deze verhouding bij hogere temperaturen wordt, is niet bekend. Verder kan van de absorptie voor warmtestralen worden opgemerkt, dat zij voor kooloxyde grooter is dan voor lucht²⁾.

9. Voordat wij echter hieruit een besluit zouden kunnen trekken, is het noodig na te gaan, hoe het staat met de geleidbaarheid voor warmte en de absorptie van warmtestralen bij de andere drie gassen, die geen belangrijke afwijkingen deden zien.

Terwijl de hoeveelheid warmte, die noodig is om een zeker volume waterstof 1° in temperatuur te doen stijgen, evengroot is als die, noodig voor eenzelfde volume lucht, is die hoeveelheid bij methaan en aethyleen ongeveer 1.4 maal zoo groot. Verder is de geleidbaarheid voor warmte bij gewone temperatuur voor waterstof, methaan en aethyleen resp. 0.48, 0.65 en 0.72 van die van lucht²⁾. Alleen van waterstof is — voor zoover wij konden vinden — de temperatuurs-coëfficiënt bekend. Hij is een weinig kleiner dan die van lucht. Wat de absorptie voor warmtestralen betreft, deze is bij waterstof een weinig kleiner dan bij lucht. Methaan en aethyleen absorbeeren echter sterker dan lucht.²⁾

Was dus het verschil in de omgeving bij de in § 5 vergeleken verschijnselen van duidelijken invloed, dan had dit allereerst tot uiting moeten komen bij methaan en aethyleen. En dat is volgens tabel III niet het geval.

1) Compt. rend. 93 (1881).

2) WINKELMANN, Handb. d. Physik II, 2 (1896).

10. Begrijpelijkerwijs heeft zich aan ons de vraag voorgedaan, of de in tabel III vermelde getallen voor kooloxyde wel vergelijkbaar mochten worden geacht.

Het getal voor de bovenexplosiegrens staat, dunkt ons, wel vast. CLOWES, die blijkbaar een zoo wijden cylinder gebruikte, dat bij waterstof de bovengrens slechts weinig kleiner werd gevonden dan bij EITNER's proef met een bol van 1 L. inhoud, vond de hoogste waarde. Mocht het werken met een nog grooter volume haar nog iets doen stijgen, dan zou de waarde voor het zuurstofgehalte echter nog kleiner worden en de afwijking dus nog grooter.

Anders is het met de uitdoovingsproeven van CLOWES. Deze waren alleen door hem genomen. Hoewel nu niet twijfelend aan de juistheid er van, leek het ons toch gewenscht deze te herhalen en wel onder eenigszins andere omstandigheden, zoodat een mogelijke invloed van deze dan tevens kon blijken.

In de eerste plaats meenden wij het luchtvolume groot te moeten nemen, om niet alleen den invloed van den wand, maar ook de temperatuurstijging der lucht gering te doen zijn.

11. Wij gebruikten daarom een flesch van ongeveer 10 L. inhoud, die van boven gesloten kon worden door een caoutchoucstop, welke een buisje met kraan en een toevoerbus voor het kooloxyde doorliet. Deze laatste buis reikte tot ongeveer het midden van de flesch, was daar een weinig omhoog omgebogen en voorzien van een klein platinabuisje.

Dicht bij den bodem van de flesch bevond zich een tube, die door middel van een caoutchoucslang verbonden was met een reservoir, gevuld met verzadigde keukenzoutoplossing. Na het kooloxyde (zuurstofgehalte 0.8 %) eenigen tijd aan het platinabuisje te hebben laten branden, dompelden wij de vlam in de flesch, drukten de caoutchoucstop goed vast en sloten de kraan. De druk in de flesch kon nu constant worden gehouden met behulp van bovengenoemd reservoir.

Daar, tegen het tijdstip, waarop de uitdooving optreedt, de lichtsterkte van de vlam sterk vermindert, waren dichtbij het platinabuisje eenige keukenzoutbevattende asbestvezels aangebracht en geschiedden de waarnemingen bij zwakke verlichting van het laboratorium.

Zoodra de vlam uitging, werd de gastoevoer afgesloten. Na bekoeling en menging van den inhoud der flesch werd deze geanalyseerd.

Bij twee op die wijze uitgevoerde proeven bleek de overblijvende atmosfeer een zuurstofgehalte van 11.2 % te bezitten, dus een getal, dat lager dan, doch van dezelfde orde als dat door CLOWES gevonden bleek te zijn.

Toen, ter contrôle, de proef met waterstof werd uitgevoerd, bleek ook daar een lagere waarde te worden gevonden. De verkregen getallen voor het zuurstofgehalte wisselden tusschen 4.0 en 4.4 %; de tijden, gedurende welke de waterstofvlammen bleven branden, bedroegen 11 tot 19 minuten.

Vervolgens werd de uitdoovingsatmosfeer bepaald bij indompeling van een kooloxydevlam, bevattende 0.25 % zuurstof in een wijd cilinderglas met een inhoud van $2\frac{1}{2}$ L., waarin zich een mengsel van lucht en stikstof bevond. Bij zuurstofgehalten van 11.5 en 10.5 % bleek geen uitdooving van de snel ingedompelde vlam plaats te vinden; wel geschiedde dit bij een zuurstofgehalte van 9.5 %. De grens kan dus op ongeveer 10 % worden gesteld.

Ook bij waterstof werd, op deze wijze te werk gaande, een lagere waarde gevonden dan bij het uitgaan in een gesloten flesch. Was het zuurstofgehalte n.l. 3.95 %, dan werd de vlam niet uitgedoofd; bedroeg dit 3.5 %, dan geschiedde dit wel.

Dat bij deze indompelingsproeven een lager getal wordt gevonden, dan bij de andere wijze van uitdooven, is in tegenspraak met de uitkomsten der proeven van CLOWES. Doch over de wijdte van den door hem gebruikten cylinder is niets bekend, evenmin over de afmetingen van de door kwik afgesloten klok (blz. 1054). Vermoedelijk was deze niet groot.

12. Dat een kooloxydevlam in een besloten ruimte (onder constanten druk) bij een veel hooger zuurstofgehalte van de atmosfeer wordt uitgedoofd dan een waterstofvlam, is opvallend. Afgezien nog van de vele punten van overeenstemming tusschen beide gassen (zij bezitten o. a. dezelfde moleculaire soortelijke warmte, verbinden zich per molecuul met één atoom zuurstof), geeft een mol. kooloxyde bij verbranding meer warmte dan een mol.* waterstof. ($\text{CO} + \text{O} = \text{CO}_2 + 68.0 \text{ Cal.}$; $\text{H}_2 + \text{O} = \text{H}_2\text{O}_{\text{gasv.}} + 58.1 \text{ Cal.}$) De temperatuur van de kooloxydevlam is dan ook hooger dan die van de waterstofvlam. ¹⁾

LE CHATELIER en BOUDOUARD ²⁾ aan wien de hooge benedenexplosiegrens ³⁾ van kooloxyde opviel, zeggen dan ook: „Parmi les gaz combus-

¹⁾ De bepalingen van BUNSEN geven, volgens een nieuwe omrekening door VALERIUS, voor de temperatuur der kooloxydevlam in lucht 1430° en voor die der waterstofvlam in lucht 1254° (MÜLLER-POUILLET-PFAUNDLER'S Lehrb. der Physik III, 4, 567; 1907). Rechtstreeksche bepalingen langs thermo-electrischen weg zijn zeer zeker reeds verricht; de door ons geraadpleegde handboeken vermelden deze echter niet.

²⁾ Compt. rend. 126, 1344 (1893).

³⁾ Volgens hen 15.9 (volgens CLOWES, ROSKOWSKI en EITNER resp. 13, 14.6 en 16.5). Die van waterstof is volgens LE CHATELIER en BOUDOUARD 10.0, volgens BROCKMANN, CLOWES, ROSKOWSKI en EITNER resp. 7.0, 5.0, 9.35 en 9.45.

tibles, l'oxyde de carbone occupe une place à part. Sa limite élevée d'inflammabilité, la lenteur de la propagation de sa flamme indiquent une résistance à l'oxydation que sa chaleur élevée de combustion n'aurait pas fait prévoir. Il se comporte un peu parmi les gaz comme l'aluminium parmi les métaux."

Het is ons voornemen o.a. het uitdooven van een kooloxydevlam in mengsels van kooloxyde en lucht en van stikstof en zuurstof nader te onderzoeken.¹⁾

Het bestudeeren van het eindigen eener reactie zal waarschijnlijk nogmenig belangwekkend feit doen kennen, evenals dat het geval is geweest bij de studie van het waarneembaar begin van chemische omzettingen.

Leiden, Anorg. chem. univ.lab., Nov. 1909.

Rectificatie.

De al te welwillende steller van mijn levensbericht laat mij „den grooten stoot” gegeven hebben aan de oprichting van den N. I. Kunstkring te Batavia. Ik mag die bewering niet onweergelegd laten. Van de eerste poging was de leider de heer CHR. BAKHUYZEN v. D. BRINK, directeur van financiën; van de tweede (die slaagde) de heer J. Z. VAN DIJCK; toenmaals leeraar te Batavia, thans te Semarang.

Ook verzeker ik mijn geachte vakgenooten, dat ik evenmin „spelerwijze” Latijn leerde, als ik ooit „een uitnemend kenner” van die taal was of werd, terwijl ik éénmaal voor mijn admmissie-examen zakte, en voor menig Grieksch kunstwerk nog altijd even radeloos sta als een gymnasiast, alleen' misschien met wat meer slag om hulpmiddelen te vinden.

Montreux, 16 Dec. '09.

CH. M. VAN DEVENTER.

Boekaankondiging.

BEILSTEINS Anleitung zur qualitativen Analyse. 9. Auflage, neu bearbeitet von E. WINTERSTEIN en G. TRIER. VI u. 80 S. Leipzig 1909. Verlag von JOHANN AMBR. BARTH (M. 2.-; geb. M. 2.60).

Het werkje onderging in dezen druk een geheele omwerking. Aan het

¹⁾ Hierbij zal bijv. de afhankelijkheid der beneden-explotiegrens van de temperatuur, die men plaatselijk in het gasmengsel doet optreden, worden bestudeerd. Bij temperaturen, waarbij alleen langzame oxydatie plaats vindt, zou men een oxydatiedruk grens kunnen aantreffen, zooals bij phosphor (damp) en acetaldehyd reeds is waargenomen (dit Weekblad 1, 804; 2, 272).

begin is een hoofdstuk gewijd aan de ionenleer en in de voorbeelden ter oefening wordt steeds op de ionen en hunne reacties gewezen. Het hoofdstuk over den systematischen gang der analyse schijnt practisch bewerkt, zoodat dit boekje zijn plaats onder de talrijke mededingers wel zal handhaven.

v. R.

Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Buitengewone Algemeene Vergadering

— op —

Maandag 3 Januari 1910, des voormiddags te half elf,
in de collegezaal van het Chemisch Laboratorium der Universiteit
van Amsterdam, N. Prinsengracht 126 bij de Roetersstraat.

A g e n d a :

1. Opening door den Voorzitter. Mededeeling van ingekomen stukken en zaken het Vereenigingsleven betreffend.
2. Overdracht der functie als bestuurslid aan de nieuw gekozen leden.
3. Verkiezing van een Voorzitter in de plaats van Prof. Dr. A. F. HOLLEMAN, die voor zijne functie heeft bedankt. Overdracht van het Voorzitterschap.
4. Voordracht door den Heer J. J. RINKES, chem. docts., te Amsterdam. Onderwerp: *Over de chloreering en bromeering van Phenol.*
5. Mededeeling door het lid H. BAUCKE, chem. ing.: Korte inleiding tot het bezoek aan het Proefstation voor Bouwmaterialen der firma KONING & BIENFAIT te Amsterdam.

Op de vergadering zal eene lijst ter teekening liggen voor hen, die aan het bezoek wenschen deel te nemen.

Des namiddags te half drie gemeenschappelijk bezoek aan het Proefstation voor Bouwmaterialen der firma KONING & BIENFAIT, Da Costakade 104, Amsterdam.

Demonstraties aldaar op het gebied van metaalkeuring en metallografie.

Het Algemeen Bestuur verzoekt den leden na afloop van de ochtendvergadering het restaurant „American-Hôtel” te willen kiezen voor het nuttigen van een noenmaal.

* * *

Candidaat-Leden per 1 Januari 1910:

N. H. SIEWERTSZ VAN REESEMA, 's-Gravenhage, van Lennepweg 28, techn. stud.,
 H. FILIPPO JZN., Leiden, Nieuwe Rijn 70, chem. docts., ass. anorg. chem.
 univ. lab.,
 F. A. FREETH, Winnington (Northwich, Cheshire, England), 26 Moss Road,
 Dr. J. C. A. SIMON THOMAS, Amsterdam, Frederiksplein 16, scheik. der
 Marine,
 allen voorgesteld door: Dr. W. P. JORISSEN, Leiden, en Dr. L. TH. REICHER,
 Amsterdam.

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

Personalia, vacatures, industrieële mededeelingen, enz.

Dr. M. GRESHOFF †. In afwachting van de meer uitvoerige levensbeschrijving door Dr. J. E. Q. BOSZ en den Heer F. K. VAN IRESON, die in den loop van Januari 1910 in dit Weekblad zal verschijnen, wijzen wij er hier op, dat — behalve in verscheidene couranten (vooral in de Nieuwe Rotterd. Courant) — reeds necrologiën verschenen in „Natura”, het orgaan van de Nederl. Natuurhistorische Vereeniging, in „de Aarde en hare Volken” en in het „Pharmaceutisch Weekblad”.

De commissie van beheer van het Koloniaal Museum te Haarlem heeft in beginsel besloten de werkwijze van het museum zooveel mogelijk te bestendigen in de richting, aangegeven en met zulke uitnemende uitkomsten gevolgd door den betreunden directeur, wijlen Dr. GRESHOFF, en mitsdien een voor hem waardigen opvolger bij voorkeur het oog te vestigen op mannen van natuurwetenschappelijke vorming, tevens bekend met de toestanden in ons koloniaal gebied.

Om die reden zal men waarschijnlijk tot geen benoeming overgaan, alvorens ook de in Indië woonachtigen, die voor het directeurschap in aanmerking zouden wenschen te komen, gelegenheid zullen gehad hebben zich daarvoor aan te melden.

Naar wij vernemen is aan den Heer J. RUTTEN, T., adjunct-directeur der gemeente-gasfabrieken te 's-Gravenhage, een betrekking aangeboden bij een industrieële inrichting in Ned. Indië.

Te Middelburg hebben Burg. en Weth. den Gemeenteraad voorgesteld over te gaan tot het instellen van een gemeentelijken keuringsdienst. Deze dienst zal volgens het voorstel evenzoo worden ingericht als die te Leeuwarden en te Gouda; de keuring zal opgedragen worden aan een of zoo noodig twee scheikundigen of apothekers.

B. en W. stellen voor voorloopig f 1000 per jaar voor dezen dienst beschikbaar te stellen.

Correspondentie.

B. te A. LANDOLT-BÖRNSTEIN-MEYERHOFFER's Tabellen vermelden dat de kritische temperatuur van waterstof is $-234^{\circ}.5$ volgens OLSZEWSKI (1895) en -241° tot -243° volgens DEWAR (1901). Het kookpunt (760 mM.) wordt daar opgegeven als $-252^{\circ}.5$ volgens DEWAR (1901) en als $-252^{\circ}.8$ (waterstofschaal) en $-252^{\circ}.6$ (heliumschaal) volgens TRAVERS en JACQUEROD (1902).